



球形锂离子筛的制备及其吸附性能

柳 睿, 伍攀羽, 石西昌, 陈 亚, 徐 徽

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用了悬浮聚合造粒法, 以聚苯乙烯和 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体为原料制备球形锂离子筛前驱体, 经 0.5 mol/L 的 HCl 解析脱锂, 得到球形锂离子筛。并利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、原子吸收分光光度计等测试手段对样品的晶体结构、形貌、吸附性能等进行表征。吸附-解析实验结果表明, 球形离子筛前驱体在 HCl 中处理 2 h 后解析基本完成。球形锂离子筛对 Li^+ 的吸附速率比较快, 在含锂溶液中吸附 3 h 基本达到平衡。升高温度有利于离子筛对 Li^+ 的吸附, 在 pH 12.57、温度 70 °C 下, 离子筛的平衡吸附量为 24 mg/g。吸附过程符合 Langmuir 吸附等温方程和动力学二级模型, 是单分子层化学吸附。球形锂离子筛对盐湖卤水中的锂具有良好的吸附和选择性以及良好的循环吸附性能, 在卤水中经过 10 次循环吸附后, 吸附量仍有 9.2 mg/g, Mn 的总溶损率只有 1.92%。

关键词: 锂离子筛; $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$; 造粒; 吸附; 动力学; 卤水

文章编号: 1004-0609(2019)-04-0828-09

中图分类号: TQ131

文献标志码: A

近年来, 锂离子电池在便携式电子设备及电动汽车等行业上的应用发展迅猛, 对锂的需求量越来越大^[1]。目前, 固体锂矿越来越少, 液体锂矿如盐湖卤水等成为重要的锂资源, 盐湖卤水中的锂资源约占全球已探明锂资源的 76%^[2-3], 因此, 加强卤水提锂的研究对于我国锂资源的开发利用具有重大意义。我国绝大多数的盐湖卤水属于高镁锂比型卤水^[4], 由于镁和锂的化学性质相似而很难分离, 吸附法因具有选择性高、循环稳定性高、吸附量高等优点, 已成为盐湖提锂最具工业前景的方法之一^[5-6]。锰系锂离子筛因为对锂的选择吸附性好、吸附量大, 是目前综合性能最好的无机锂离子筛^[7-9]。但目前研究合成的锂离子筛多为粉体^[10], 其流动性、渗透性和过滤性较差, 将其投放在卤水中, 粉体间的床层阻力大, 容易阻断液体的流动, 固液分离将变得十分困难, 不利于在工业上实现连续的操作, 因此粉体离子筛的造粒是实现离子筛提锂工业化的关键^[11-12]。

国内外的学者对离子筛的造粒做了很多探索。MIYAI 等^[13]采用二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂溶解 PVC, 掺入离子筛前驱 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$, 采用了溶剂转相法制得毫米级球形 PVC 基锂离子筛^[14-15], 在海水提锂实验中测得其锂吸附量为 17.91 mg/g, 比同等条件下粉体锂吸附量(25.40 mg/g)下降了 30%。YOSEP 等^[16]用具有亲水性的琼脂糖作为粘结剂, 掺入锂离子

筛前驱体 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$, 制得球状琼脂糖基锂离子筛, 经过解析后在 pH 值为 13 的锂模拟溶液中测得其吸附量为 20.82 mg/g, 与锂离子筛粉体(24.02 mg/g)相差不大; 海水提锂实验结果显示其吸附容量为 3.40 mg/g, 比在模拟溶液中吸附量下降了 80%。HONG 等^[17]用交联聚氨基葡萄糖对 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 进行造粒, 用硫酸酸洗的洗脱率达 93%, 在 Li 浓度为 30 mg/L 的海水中, 造粒后的 LMO 颗粒吸附量约为 10 mg/g, 与粉末状的吸附剂相差不大; XIAO 等^[18]采用反向悬浮聚合, 用过硫酸铵引发丙烯酰胺的聚合对 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 进行造粒, 制得粒状 PAM-MnO₂ 离子筛, 303K 时对锂溶液中 Li 的最大平衡吸附量为 18.60 mg/g。

本文参考离子交换树脂的合成方法, 采用悬浮聚合法对粉体锂离子筛进行造粒^[19-20], 制得粒径 20~80 目的 PS-MnO₂ 离子筛, 通过球形离子筛在含锂溶液以及卤水中的一系列解析-吸附实验, 考察了球形离子筛对锂的吸附性能, 并对其吸附过程进行了研究。

1 实验

1.1 实验仪器设备与材料

实验用到的主要分析测试仪器: 原子吸收分光光度计(TAS-990F, 北京普析通用仪器有限责任公司),

X射线衍射仪(RigakuD.max, 日本理学), 扫描电子显微镜(JSM-6360lv, 日本电子株式会社)。

原材料及主要的化学药品: $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 前驱体, 实验室自制; 聚乙烯醇(PVA, AR), 氯化钠(AR), LiCl (AR), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (AR), 西陇化工股份有限公司; 过氧化苯甲酰(BPO, AR), 苯乙烯(AR), 国药集团化学试剂有限公司; 浓盐酸(AR), 衡阳市凯信化工试剂有限公司。卤水为青海某盐湖的老卤水, 其主要成分如表1所示。

表1 老卤水的主要成分

Table 1 Composition of salt lake brine (mg/L)

B	As	Cu	Zn	Ca	Mg
372.7	0.03	0.07	0.1	9.5	120400
K	Al	Li	Fe	Mo	Mn
265.6	0.02	2200	4.2	0.1	0.08
Na	Ni	S	Si	Sr	Cl
953.2	0.02	6073	1.7	0.1	328420

1.2 球形锂离子筛的制备

球形锂离子筛采用悬浮聚合造粒法制备, 将一定量的氯化钠和 PVA 溶于纯水得到水相, 再将 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体以及溶解了 BPO 的苯乙烯油相溶液加入到三口烧瓶中, 升温至聚合温度, 在恒温下均匀搅拌一定时间后得到黑色球形颗粒, 经过滤、洗涤、干燥后得到球形锂离子筛前驱体, 前驱体中 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 占 30%。将锂离子筛前驱体置于 0.5 mol/L 的 HCl 溶液中, 在 30 °C、搅拌的条件下解析 4 h, 水洗、干燥后即得到以苯乙烯树脂为基体的球形锂离子筛。制备流程如图 1 所示。

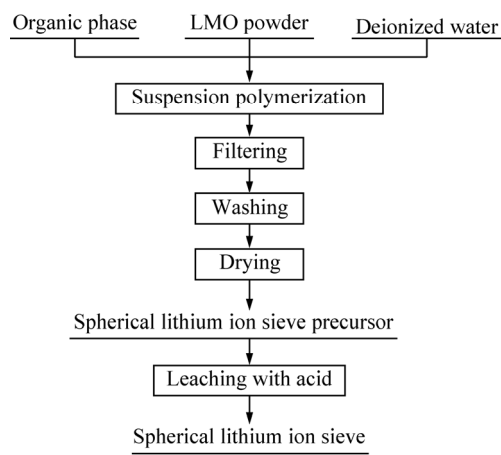


图1 球形锂离子筛的制备流程

Fig. 1 Preparation process of spherical lithium ion sieve

1.3 吸附-解析实验

在锂溶液中的吸附实验: 将 2 g 球形锂离子筛置于 100 mL 不同 Li^+ 浓度的溶液(由 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiCl 和去离子水配制的锂溶液)中, 在恒温下以 100 r/min 的搅拌速度搅拌吸附一定时间, 取上清液分析溶液中 Li^+ 浓度, 按式(1)计算锂离子筛对 Li^+ 的吸附量 q :

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{0.3 \times m} \quad (1)$$

式中: q 为每克锂离子筛吸附 Li^+ 的量, mg/g; ρ_0 为溶液中 Li^+ 的初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为吸附 t 时间后溶液中 Li^+ 质量浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; m 为锂离子筛的质量, g; 0.3 代表球形离子筛中含有 30% 的有效成分。

解析实验: 将一定量的球形锂离子筛前驱体或吸附锂后的锂离子筛置于 0.5 mol/L 的 HCl 中, 在 30 °C、搅拌的条件下解析一定时间, 分析溶液中 Li^+ 、 Mn^{2+} 的浓度, 按式(2)计算锂的解析率或锰的溶损率:

$$\eta_i = \frac{\rho_{i,t} \times V}{m \times \eta_{i,0}} \quad (2)$$

式中: η_i 为 Li 的解析率或 Mn 的溶损率, %; $\rho_{i,t}$ 为解析 t 时间后离子 $i(\text{Li}^+$ 或 $\text{Mn}^{2+})$ 在溶液中的质量浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; m 为锂离子筛的质量, g; $\eta_{i,0}$ 为离子 $i(\text{Li}^+$ 或 $\text{Mn}^{2+})$ 在锂离子筛中的含量。

卤水中吸附-解析锂的实验: 锂离子筛在卤水中吸附-解析实验在柱状吸附柱进行, 在吸附柱中安装了 30 g 球形锂离子筛。吸附时, 100 mL 卤水在吸附柱中采用下进上出方式循环吸附一定时间, 每次吸附或解析后均用 100 mL 纯水洗涤吸附柱。

Li^+ 分离效果实验: 盐湖卤水成分比较复杂, 含多种金属离子, 为了能够有效地从复杂的卤水体系中提取锂, 锂离子筛对 Li^+ 的选择性吸附性能是评价离子筛性能的指标之一; 因此考察了锂离子筛对卤水中主要金属离子(Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+)的分配系数 D 和分离系数 β 。实验中取一定量锂离子筛置于卤水中, 在 30 °C 恒温水浴搅拌吸附一定时间, 测定吸附前后卤水中各元素的含量变化, 按式(3)和式(4)计算各离子的分配系数 D_i 和与 Li^+ 的分离系数 β :

$$D_i = \frac{(\rho_{i,0} - \rho_{i,e})V}{m\rho_{i,e}} \quad (3)$$

$$\beta_i^{\text{Li}} = \frac{D_{\text{Li}}}{D_i} \quad (4)$$

式中: $\rho_{i,0}$ 表示吸附前溶液中 i 离子的浓度, mg/L; $\rho_{i,e}$ 表示吸附后溶液中 i 离子的浓度(包括洗水中离子的

量), mg/L; V 为溶液的体积, L; m 为锂离子筛的质量, g; D_{Li} 和 D_i 分别表示离子 Li^+ 和离子 i 的分配系数, L/g。

2 结果与讨论

2.1 球形锂离子筛的表征

实验室合成的 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 呈棕黑色粉体, 其 SEM 像如图 2 所示。从图 2 可以看出, 该粉体的粒度细小, 而盐湖卤水的黏度大, 将这种粉状的锂离子筛投入卤水后, 吸附后很难进行固液分离。若安装在吸附柱中, 粉体间的床层阻力大, 容易阻断液体的流动, 固体和液体间的分离也将会变得非常困难, 因此不能直接用于盐湖卤水吸附提锂的工业应用。经过悬浮聚合造粒以后, 得到球形的锂离子筛, 用标准筛进行筛分, 选取粒径 0.425~0.85 mm 的样品进行实验, 样品的照片如图 3 所示, 从图 3 可以看出, 造粒后的样品其外观为黑色球形颗粒, 颜色与粉体锂离子筛相仿, 粒度与普通离子交换树脂粒径大小相接近。

图 4(a)和(b)所示分别为球形锂离子筛颗粒和颗粒

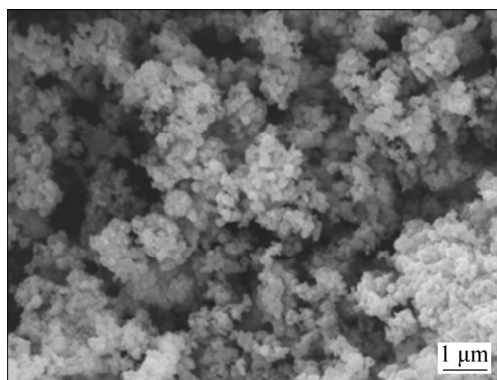


图 2 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉末的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ powder

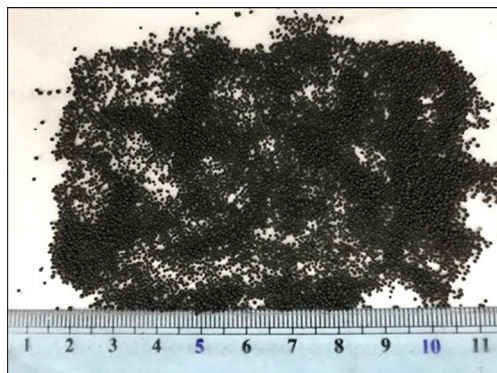


图 3 球形锂离子筛的照片

Fig. 3 Photo of spherical lithium ion sieve

表面的 SEM 像。从图中可以看出, 颗粒外形为球形, 表面为疏松多孔结构。图 4(c)所示为球形锂离子筛前驱体颗粒的截面, 图 4(d)所示为酸处理后的球形锂离子筛颗粒的截面。从图 4(c)和(d)可以看出, 颗粒内部有很多的孔洞, 有些孔洞和表面相连通, 经酸处理后得到的粒状锂离子筛内部孔隙率明显增加。图 4(e)和(f)所示分别为球形锂离子筛颗粒截面上 C 和 Mn 元素分布图, 可以看出, C 和 Mn 元素在截面均匀分布, 说明 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 在聚苯乙烯中均匀分布。这些图谱说明, 造粒后的锂离子筛为多孔球形结构, 表面有明显的疏松孔洞, 增加了球形锂离子筛与溶液接触面积, 增强其离子吸附交换性能。相对利用其他方法造粒的锂离子筛, 该锂离子筛具有更高的强度和均匀的球形外形, 这些为实现卤水上柱吸附奠定了基础。

对 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体、造粒后球形锂离子筛前驱体及球形锂离子筛吸附前后的样品进行 X 射线衍射分析, 结果如图 5 所示。图 5(a)所示为 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体的 XRD 谱, 图 5(b)、(c)、(d)所示分别为造粒后得到的球形锂离子筛前驱体、前驱体经酸处理后得到的球形锂离子筛以及锂离子筛吸附锂后的样品的 XRD 谱。从图 5 可以看出, 造粒、解析和吸附后离子筛的特征峰数量和峰间距与 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体基本相近, 没有发生明显变化, 说明造粒后, 离子筛的有效成分仍然是 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, 没有发生改变。造粒后的离子筛的图谱中在(111)晶面(19° 左右)处出现了一个很宽的峰, 这是因为聚苯乙烯的影响。图 5(c)中的特征峰与(b)中的相比, 稍向右偏移, 在解析过程中, H^+ 离子和 Li^+ 发生交换, Li^+ 析出离开而 H^+ 进入材料, 因为 H^+ 的半径比 Li^+ 小, 使得晶格略变小, 晶面间距变窄, 根据布拉格定律, 布拉格角(2θ)将略微增大; 对比图 5(c)和(d)可知, 布拉格角(2θ)略微下降, 这表明 H^+ 和 Li^+ 在吸附期间再次发生交换。

2.2 球形锂离子筛的吸附及解析性能

2.2.1 前驱体的解析性能

图 6 所示为球形离子筛前驱体在 HCl 解析过程中的锂解析率和锰溶损率随解析时间变化的关系。从图中可以看出, 2 h 时解析过程基本完成, 解析率为 66%, 相比于粉体 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 材料的解析率(83%)下降了 17%, 这说明粉体离子筛造粒后, 有些粉体 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体被包裹在有机物中, 无法与溶液充分接触, 导致了锂的解析率下降。

2.2.2 溶液中 Li^+ 浓度对离子筛锂吸附量的影响

为了考察溶液中 Li^+ 浓度对离子筛锂吸附量的影响, 用 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiCl 和去离子水配制了含不同 Li^+

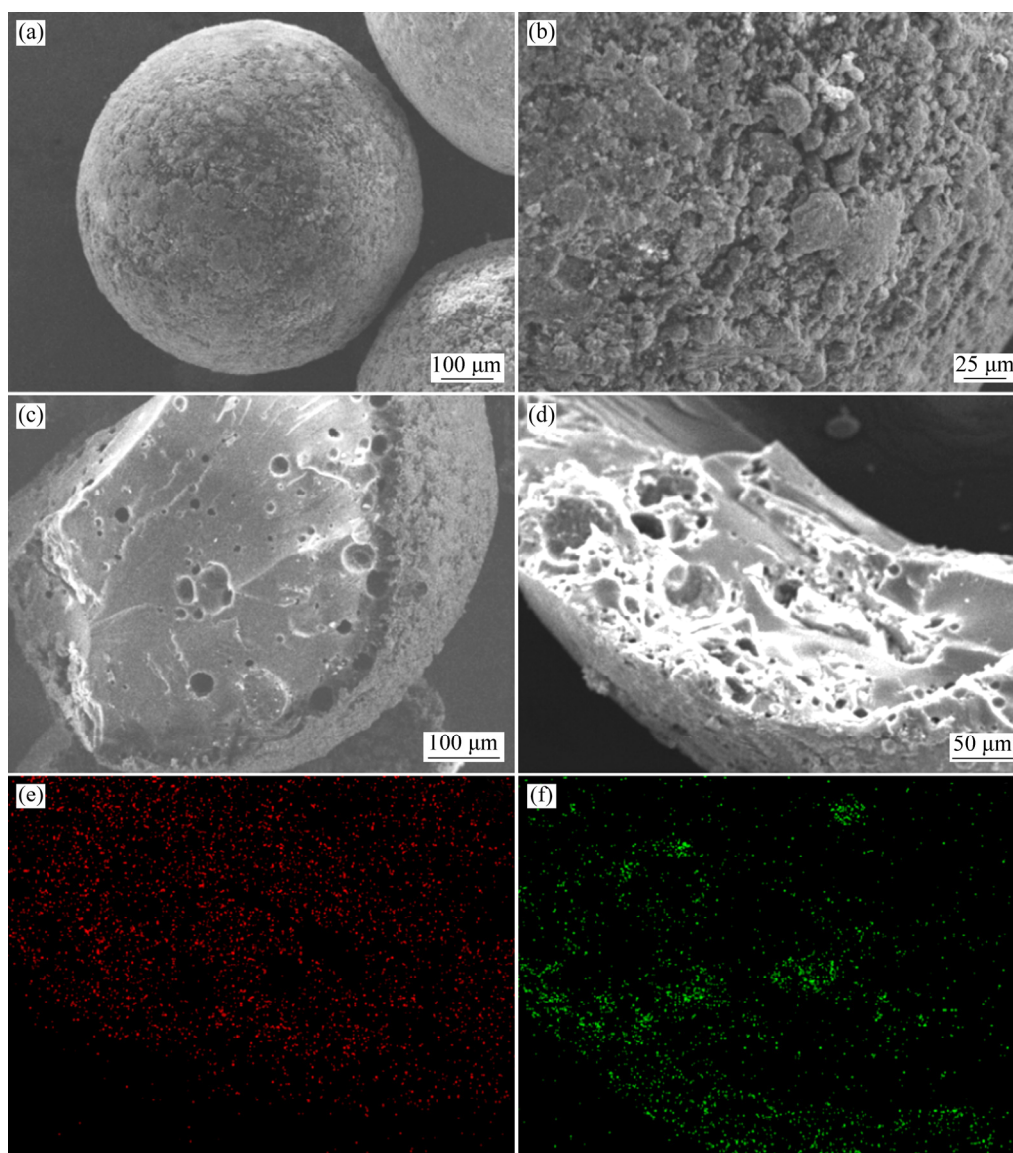


图 4 粒状锂离子筛的 SEM-EDS 像

Fig. 4 SEM-EDS images of spherical lithium ion sieve: (a) Whole particle; (b) Exterior particle surface; (c) Cross section of particle; (d) Cross section of particle after desorption; (e) Carbon distribution of cross section; (f) Manganese distribution of cross section

质量浓度的溶液进行实验。在实验中发现, 溶液的 pH 对锂离子筛吸附 Li^+ 的性能影响很大, 当 pH 小于 10 时其吸附量很低, 当 pH 大于 11 后其吸附量迅速增大, 且吸附量随着 pH 的增大而增大, 因此, 实验中选择了高 pH 下进行锂离子的浓度影响的实验。调节 pH 为 12.93, 温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 吸附 3h。溶液中 Li^+ 浓度对锂离子筛吸附锂的影响实验结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, 随着溶液中 Li^+ 浓度的增加, 离子筛对锂的吸附量增大; Li^+ 浓度为 143 mg/L 时, 离子筛对锂的吸附量为 10.86 mg/g ; 而当 Li^+ 浓度增加到 2150 mg/L 时, 离子筛对锂的吸附量为 21.08 mg/g , 在

高 Li^+ 浓度下更容易达到饱和, 但随着浓度的增大, 吸附量的增加趋势变缓。球形锂离子筛对不同的锂浓度的溶液都有良好的吸附性能, 对锂浓度的适应范围广。

2.2.3 温度对离子筛锂吸附量的影响

将 5 g 离子筛置于 pH 12.57、 Li^+ 浓度 2.15 g/L 的溶液中, 分别于 30 、 40 、 50 、 60 、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下吸附锂, 每隔一段时间取上清液分析锂吸附量, 得到如图 8 所示曲线。

从图 8 可以看出, 球形锂离子筛开始吸附锂的速率很快, 而且受温度的影响比较小, 吸附 1 h 时各温度下的吸附量均达到了 $17\sim 19\text{ mg/g}$ 。随后吸附速率逐

渐变慢,而且吸附过程受温度的影响变大,随着温度的升高吸附量明显增大。30℃时,吸附4h的吸附量约为20 mg/g;而当溶液的温度提高到70℃时,吸附4h时,吸附量就达到了24 mg/g。吸附4h后,吸附速率变得很慢,基本达到了平衡。其在锂溶液中的吸附量高于大多数造粒离子筛的。由于球形锂离子筛的表面有效成分能够与溶液中的 Li^+ 充分接触,所以开始吸附时速率快,化学反应步骤为控制步骤,温度对速率的影响小。随着表面吸附饱和,溶液中的 Li^+ 必须扩散到颗粒内部才能继续被吸附,扩散过程影响了吸附的速率,因此温度对吸附速率的影响变大。

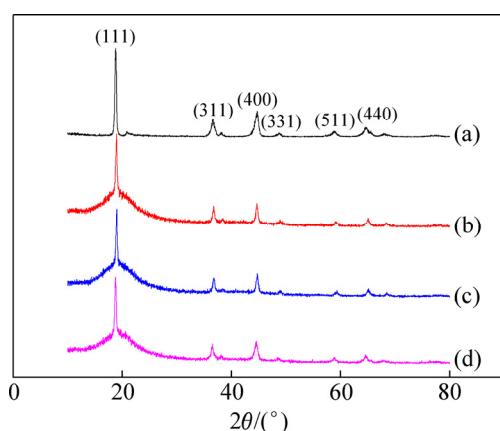


图5 锂离子筛造粒前后及球形离子筛吸附前后的XRD谱
Fig. 5 XRD patterns of spherical lithium ion sieve; (a) $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ powder; (b) Spherical lithium ion sieve precursor; (c) Spherical lithium ion sieve; (d) Spherical lithium ion sieve after adsorption lithium

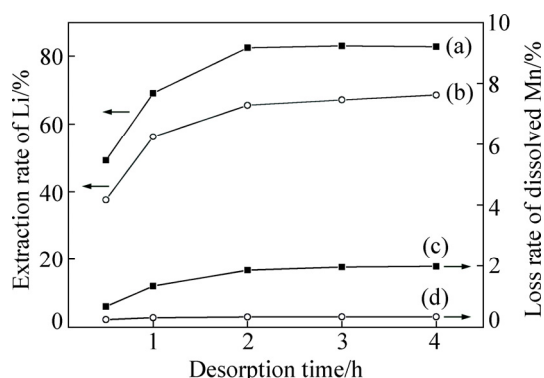


图6 锂离子筛前驱体解析效果与解析时间的关系
Fig. 6 Effect of desorption time on extraction of lithium ion sieve: (a) Li^+ extraction rate of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ powder; (b) Li^+ extraction rate of spherical lithium ion sieve precursor; (c) Loss rate of dissolved Mn^{2+} of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ powder; (d) Loss rate of dissolved Mn^{2+} of spherical lithium ion sieve precursor

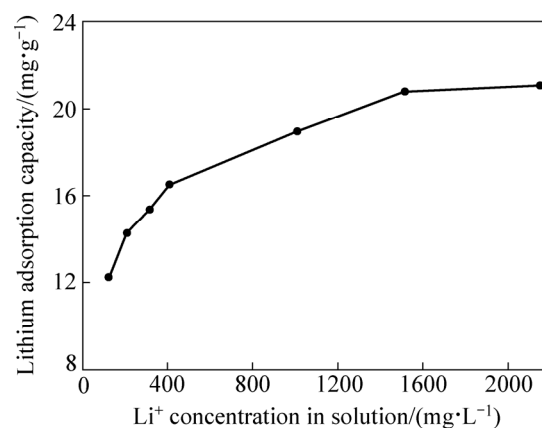


图7 Li^+ 浓度对锂离子筛吸附锂的影响
Fig. 7 Effect of Li^+ concentrations on adsorption of lithium ion sieve

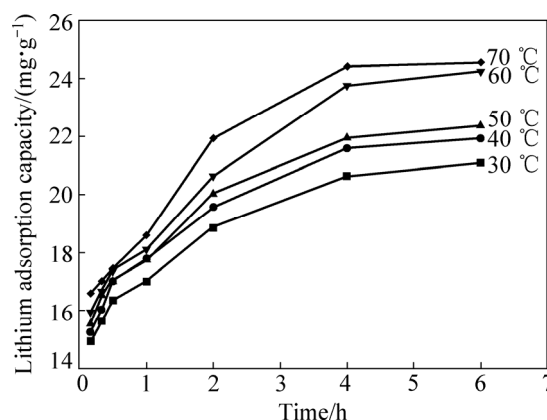


图8 锂吸附量与温度的关系
Fig. 8 Effect of temperature on lithium adsorption capacity

2.2.4 球形锂离子筛在锂溶液中的吸附动力学

动力学研究有助于理解反应的历程和机理,关于吸附反应的动力学模型已有不少报道,目前准一级动力学模型(见式(5))和准二级动力学模型(见式(6))被广泛用来研究吸附机理^[21-22],确定吸附反应的速率常数:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡时离子筛对 Li^+ 的吸附量, mg/g; q_t 为吸附时间 t 时的吸附量, mg/g; k_1 为一级吸附动力学模型的速率常数, h^{-1} ; k_2 为二级吸附动力学模型的速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

将 30℃ 下的实验结果分别用准一级吸附动力学模型和准二级吸附动力学模型进行拟合,拟合结果如图 9 所示。从图 9 可以看出,准二级动力学模型拟合

相关系数 (R^2) 0.9986 比准一级动力学模型拟合的 0.7527 要大, 因此, 可以认为球形锂离子筛对锂的吸附符合准二级吸附动力学模型, 属于化学吸附^[23]。

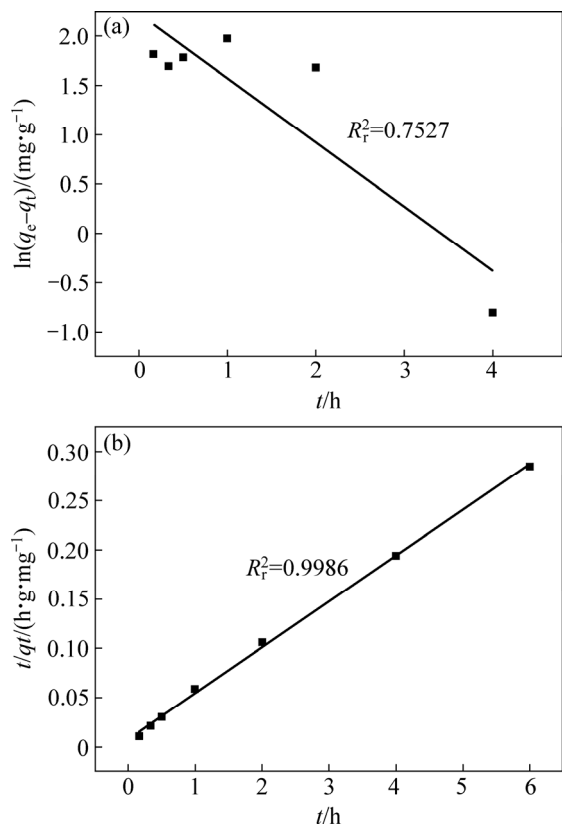


图 9 30 °C 下离子筛吸附过程的准一级动力学拟合图和准二级动力学拟合图

Fig. 9 Linear fitting curves of lithium ion sieve adsorbing Li^+ at 30 °C with pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order rate equation (b)

二级吸附动力学模型拟合曲线的参数如表 2 所示, 求得反应的速率常数 k_2 为 $0.273 \text{ g} \cdot \text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$, 平衡吸附量为 21.51 mg/g , 与实验所得数据 21.08 mg/g 相差不大。

表 2 离子筛吸附 Li^+ 的二级动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of ion sieve adsorbing Li^+ according to pseudo-second-order dynamic equation

$\theta/^\circ\text{C}$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{h}^{-1})$
30	21.51	0.273

锂离子筛对 Li^+ 的吸附过程可以通过 Langmuir 吸附等温方程和 Freundlich 吸附等温方程进行拟合^[24], 其方程式如下:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7)$$

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg \rho_e + \lg K_F \quad (8)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g ; ρ_e 为吸附平衡后溶液中 Li^+ 浓度, mg/L ; q_m 为最大吸附量, mg/g ; K_L 为 Langmuir 实验常数, L/mg ; n 和 K_F 为与量和吸附速率有关的 Freundlich 常数。

分别应用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对球形锂离子筛在不同 Li^+ 浓度溶液中于 30 °C 吸附的数据进行线性拟合, 拟合结果如图 10 和表 3 所示。从图 10 可以看出, 球形离子筛对不同浓度含锂溶液的吸附等温线与 Langmuir 吸附模型的拟合曲线相关系数为 0.9980, 大于 Freundlich 吸附模型的拟合曲线相关系数 0.9274。球形锂离子筛在不同 Li^+ 浓度溶液中的等温吸附过程遵循 Langmuir 吸附等温方程, 从而可得离子筛对 Li^+ 的吸附是单层吸附。

通过 Langmuir 拟合参数来计算离子筛在 30 °C 吸附反应下的标准吉布斯自由能 ΔG^\ominus ;

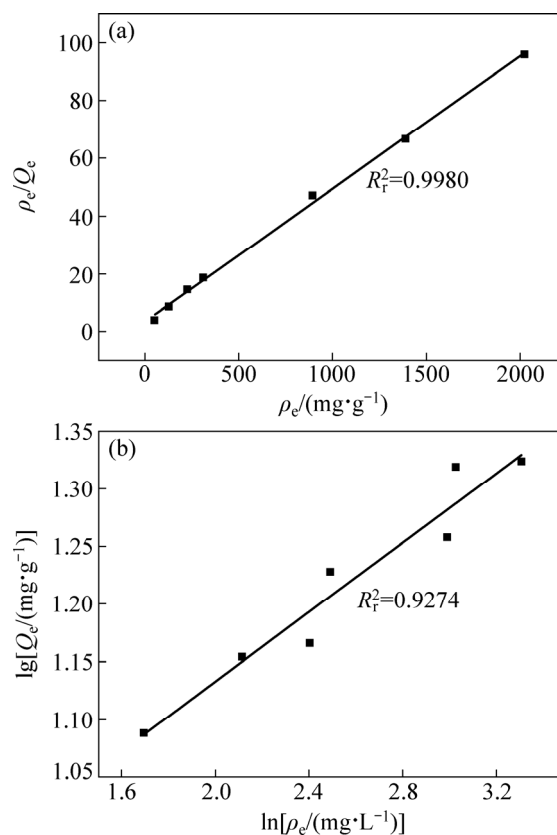


图 10 离子筛在 30 °C 于不同 Li^+ 浓度的溶液中吸附 Li^+ 的 Langmuir 模型等温拟合图和 Freundlich 模型等温拟合曲线

Fig. 10 Fitting lines of ion sieve adsorbing Li^+ in different Li^+ concentrations solutions with Langmuir (a) and Freundlich(b) models at 30 °C

表 3 锂离子筛在 30 °C 下吸附 Li⁺ 的 Langmuir 模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of ion sieve adsorbing Li⁺ according to Langmuir isotherm models at 30 °C

$\theta/^\circ\text{C}$	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R_L^2
30	21.75	0.053	0.9980

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \beta \tag{9}$$

式中： R 为摩尔气体常数， $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ； T 为绝对温度， K ； β 为 Langmuir 常数， $\beta=K_L\cdot q_m$ 。计算得 $\Delta G^\ominus=-358.1\text{ kJ/mol}$ ，为负值，说明吸附反应是自发进行的。

2.2.5 球形锂离子筛在盐湖卤水中对锂的选择性

盐湖卤水中主要成分在球形离子筛吸附 6 h 前后的含量变化如表 4 所示，Li⁺ 含量在吸附前后变化比较大，其他离子的浓度只有少量减小，说明该球形锂离子筛在卤水中对 Li⁺ 具有良好的吸附性能。在配制的锂溶液中，锂离子筛只有在高 pH 下才具有较大的吸附量，但卤水是偏弱酸性的溶液，锂离子筛却表现出很好的吸附性能，这是由于吸附过程是 Li⁺ 和 H⁺ 交换的过程，Li⁺ 进入锂离子筛，H⁺ 进入溶液，在配制的锂溶液中吸附时，由于 H⁺ 的析出，会导致溶液的 pH 值下降，当溶液的 pH 降低到酸性时，吸附过程将不能继续进行。而含 Mg²⁺ 高的卤水是一种缓冲体系，吸附过程中溶液的 pH 值变化不大^[8]，所以离子交换过程能够持续进行，锂离子筛对 Li⁺ 仍然保持较大的吸附量，不用调整其 pH 值即可使用。

表 4 盐湖卤水中各主要金属离子在吸附前后的含量变化
Table 4 Content changes of main metal ions in brine before and after adsorption

Stage	Content/(mg·L ⁻¹)			
	Li	K	Mg	Na
Before adsorption	2200	265.6	120400	953.2
After adsorption	1227	225.5	114100	913.4

对吸附后的球形锂离子筛用 100 mL 纯水进行洗涤，洗液中离子的含量如表 5 所示。由表 5 可以看出，绝大多数被吸附的 Mg²⁺、Na⁺ 和 K⁺ 等离子进入了洗水中，只有少量的被吸附的 Li⁺ 进入了洗水中。这说明吸附的 Li⁺ 进入了离子筛中，形成稳定的相，而 Mg²⁺、Na⁺、K⁺ 等只是被吸附在球形锂离子筛的表面和微孔中，很容易被洗涤下来。根据吸附后卤水中各主要金属离子的含量，加上洗液中各金属离子的量，计算出

了各离子的分配系数 D ，如表 6 所示。可以看出 $D_{\text{Li}} \gg D_{\text{K}} > D_{\text{Mg}} > D_{\text{Na}}$ ，该球形锂离子筛的吸附顺序为 $\text{Li}^+ \gg \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 。从表 7 中可以看出，Li⁺ 对 Mg²⁺、K⁺ 和 Na⁺ 的分离系数远大于 1，说明该球形锂离子筛对锂有较高的选择吸附性。

表 5 洗水中各主要金属离子的含量

Table 5 Content of main metal ions in washing water (mg/L)

Li	K	Mg	Na
0.638	35.5	4398.1	25.8

表 6 离子筛对卤水中主要金属离子的分配系数

Table 6 Distribution coefficients of ion sieve for main metal ions in brine (L/g)

D_{Li}	D_{K}	D_{Mg}	D_{Na}
2.64×10^{-3}	5.87×10^{-5}	5.35×10^{-5}	4.97×10^{-5}

表 7 卤水中 Li⁺ 对其他离子的分离系数

Table 7 Separation coefficients of Li⁺ to Na⁺, Mg²⁺ and K⁺ in brine

$\beta_{\text{K}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{Mg}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{Na}}^{\text{Li}}$
44.97	49.35	53.12

2.2.6 球形锂离子筛在卤水中的循环吸附性能

锂离子筛的稳定性可以通过循环吸附过程中吸附容量的变化来评估。将一定量的锂离子筛置于卤水中进行吸附，然后用 0.5 mol/L HCl 解析，再置于卤水中进行吸附，如此进行多次吸附-解析循环实验，实验结果如图 11 所示。

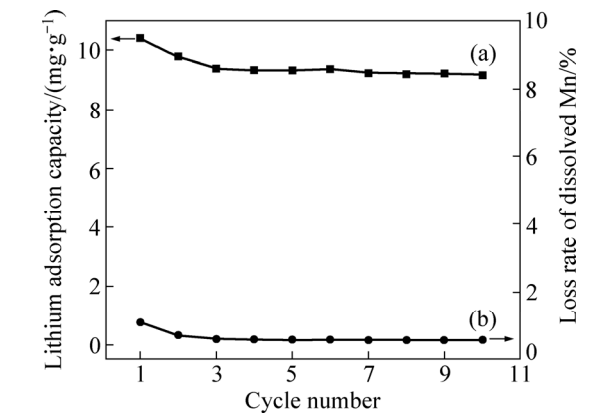


图 11 球形锂离子筛在卤水中的循环性能
Fig. 11 Cycle performance of spherical lithium ion sieve in brine: (a) Lithium adsorption capacity; (b) Loss rate of dissolved Mn

从图 11 可以看出, 在前三次循环吸附过程, 随着循环次数的增加, 锂离子筛对 Li^+ 的吸附量减小幅度较小, 在第四次循环吸附以后, 锂离子筛对 Li^+ 的吸附趋于稳定, 减小的幅度很小; 10 次吸附-解吸循环后, 吸附容量稳定在 9.2 mg/g 。在解吸过程中, Mn 的溶损率也比较小, 经过 10 次循环后, Mn 的总溶损率仅为 1.92% 。球形锂离子筛由于在造粒时部分粉体 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 被包裹在有机物中, 无法与溶液充分接触, 导致在卤水中对锂的吸附量和解析时锰的溶损率都比粉状锂离子筛的低, 这与用其他造粒的锂离子筛类似。

3 结论

1) 采用悬浮聚合造粒法, 制备得到了以聚苯乙烯为载体的球形锂离子筛。造粒后离子筛中有效成分仍然是 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, 其晶体结构没有发生改变, 球形锂离子筛表面为疏松多孔结构, 该球形锂离子筛对 Li^+ 的吸附性能好。

2) 研究了温度和溶液初始 Li^+ 浓度对离子筛吸附性能的影响, 结果表明离子筛的吸附性能随着温度及溶液初始 Li^+ 浓度的升高而增强, 在 70°C 、 Li^+ 浓度 2.15 g/L 时的吸附量为 21.08 mg/g 。

3) 吸附过程符合准二级吸附动力学方程和 Langmuir 等温方程, 表明离子筛对 Li^+ 的吸附为单分子层化学吸附, 吸附反应速度由多个控制步骤决定。

4) 球形锂离子筛对卤水中 Li^+ 的选择吸附和循环性能好, 经过 10 次循环后, 对卤水的锂的吸附容量仍保持 9.2 mg/g , 在盐湖提锂和海水提锂工业化上很有潜力。

REFERENCES

- [1] 莫 凡. 电动汽车行业: 电动汽车需求爆发对动力电池产业链投资机会研究[D]. 成都: 西南财经大学, 2014.
MO Fan. Electromobile industry studies: Impact of rising demand of electromobile on investment opportunities of the lithium-ion battery industrial chain[D]. Chengdu: Southwestern University of Finance and Economics, 2014.
- [2] GUNTHER M, LARS R, MICHAEL H, MARTIN B. Lithium market research global supply, future demand and price development[J]. Energy Storage Materials, 2017, 6: 171-179.
- [3] NARINS T P. The battery business: Lithium availability and the growth of the global electric car industry[J]. The Extractive Industries and Society, 2017, 4(2): 321-328.
- [4] 宋彭生, 李 武, 孙 柏, 也 贞, 卜令忠, 王云生. 盐湖资源开发利用进展[J]. 无机化学学报, 2011, 27(5): 801-815.
SONG Peng-sheng, LI Wu, SUN Bai, NIE Zhen, BU Ling-zhong, WANG Yun-sheng. Recent development on comprehensive utilization of salt lake resources[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(5): 801-815.
- [5] 刘东帆, 孙淑英, 于建国. 盐湖卤水提锂技术研究与进展[J]. 化工学报, 2018, 69(1): 141-155.
LIU Dong-fan, SUN Shu-ying, YU Jian-guo. Research and development on technique of lithium recovery from salt lake brine[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2018, 69(1): 141-155.
- [6] 陈自正, 沈卫华, 陈立芳, 成洪业, 漆志文. 纳米 H_2TiO_3 锂吸附剂的水热合成及其吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(3): 547-554.
CHEN Zi-zheng, SHEN Wei-hua, CHEN Li-fang, CHENG Hong-ye, QI Zhi-wen. Hydrothermal synthesis and adsorption properties of nano scale H_2TiO_3 adsorbent[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(3): 547-554.
- [7] CHITRAKAR R, KANO H, MIYAI Y, OOI K. Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ($\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ [J]. Industrial Engineering Chemical Research, 2001, 40(9): 2054-2058.
- [8] SHI Xi-chang, ZHOU Ding-fang, ZHANG Zhi-bing, YU Liang-liang, XU Hui, CHEN Bai-zhen, YANG Xi-yun. Synthesis and properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its adsorption application[J]. Hydrometallurgy, 2011, 110(1/4): 99-106.
- [9] SOROUR M H, EL-RAFEI A M, HANI H A. Synthesis and characterization of electrospun aluminum doped $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ spinel[J]. Ceramics International, 2016, 42(4): 4911-4917.
- [10] 石西昌, 张志兵, 周定方, 周喜诚, 唐天罡, 尹世豪. $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 酸洗后离子筛在盐湖卤水中的吸附性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(3): 892-900.
SHI Xi-chang, ZHANG Zhi-bing, ZHOU Ding-fang, ZHOU Xi-cheng, TANG Tian-gang, YIN Shi-hao. Adsorption performance of ion-sieve obtained after $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ pickled in brine[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(3): 892-900.
- [11] XIAO Guo-ping, TONG Ke-feng, ZHOU Long-sheng, XIAO Jia-li, SUN Shu-ying, LI Ping, and YU Jian-guo. Adsorption and desorption behavior of lithium ion in spherical PVC- MnO_2 ion sieve[J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2012, 51(33): 10921-10929.
- [12] XU Xin, CHEN Yong-mei, WAN Ping-yu, KHALED G, WANG Kai-ying, HE Ting, HERTANTO A, FAN Mao-hong. Extraction of lithium with functionalized lithium

- ion-sieves[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 84: 276–313.
- [13] MIYAI Y, OOI K, NISHIMURA T, KUMAMOTO J. Lithium adsorptive properties of a new selective adsorbent derived from $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ [J]. *Bulletin of the Society of Sea Water Science Japan*, 1994, 48: 411–415.
- [14] ZHU Gui-ru, WANG Pan, QI Peng-fei, GAO Cong-jie. Adsorption and desorption properties of Li^+ on $\text{PVC-H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ lithium ion-sieve membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 235: 340–348.
- [15] XIAO Guo-ping, TONG Ke-fen, SUN Shu-ying, YU Jian-guo. Preparation of spherical PVC-MnO_2 ion-sieve and its lithium adsorption property[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(11): 2385–2394.
- [16] YOSEP H, KIM H, PARK J. Millimeter-sized spherical ion-sieve foams with hierarchical pore structure for recovery of lithium from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 210: 482–489.
- [17] HONG H, PARK I, RYU T, KIM B, CHUNG K. Granulation of $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (LMO) through the use of cross-linked chitosan for the effective recovery of Li^+ from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234: 16–22.
- [18] XIAO Jia-Li, SUN Shu-Ying, SONG Xing-fu, LI Ping, YU Jian-guo. Lithium ion recovery from brine using granulated polyacrylamide- MnO_2 ion-sieve[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279(1): 659–666.
- [19] 侯昭升, 张浩, 纪晨旭, 张冬梅, 曲文强, 孙斌. 悬浮聚合法制备热膨胀聚(偏氯乙烯-丙烯腈-苯乙烯)微球及其性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(9): 49–52, 57.
- HOU Zhao-sheng, ZHANG Hao, JI Chen-xu, ZHANG Dong-mei, QU Wen-qiang, SUN Bin. Preparation and properties of thermal-expandable microspheres with P(VDC-AN-St) shell by suspension polymerization[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2015, 31(9): 49–52, 57.
- [20] XU Xin, ZHOU You, FAN Mao-hong, LÜ Zi-jian, TANG Yang, SUN Yan-zhi, CHEN Yong-mei, WAN Ping-yu. Lithium adsorption performance of a three-dimensional porous H_2TiO_3 -type lithium ion-sieve in strong alkaline Bayer liquor[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(31): 18883–18891.
- [21] BARKAT M, NIBOU D, CHEGROUCHE S, MELLAH A. Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2009, 48(1): 38–47.
- [22] BENHAMMOU A, YAACOUBI A, NIBOU L, TANOUTI B. Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: Kinetic and isotherm studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 282(2): 320–326.
- [23] NAIYA T K, BHATTACHARYA A K, DAS S K. Removal of Cd(II) from aqueous solutions using clarified sludge[J]. *Colloid and Interface Science*, 2008, 325(1): 48–56.
- [24] WANG Lu, MENG Chang-gong, HAN Mei, MA Wei. Lithium uptake in fixed-pH solution by ion sieves[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 325(1): 31–40.

Preparation and adsorption properties of spherical lithium ion sieve

LIU Rui, WU Pan-yu, SHI Xi-chang, CHEN Ya, XU Hui

(School of Metallurgical and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A spherical lithium ion sieve precursor was synthesized by suspension polymerization using polystyrene resin and $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ powder, and converted into a lithium ion sieve by leaching in 0.5 mol/L HCl solution. The crystal structure, morphology and adsorption capacity of the products were investigated by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and atomic absorption spectrophotometry. The desorption process was basically completed at 2 h. The adsorption rate of Li^+ by the spherical lithium ion sieve is fast. The adsorption capacity of the ion sieve reaches to equilibrium value after adsorption for 3 h. Increasing temperature is beneficial to the adsorption of Li^+ on the lithium ion sieve. The equilibrium adsorption capacity of the lithium ion sieve is 24 mg/g at pH 12.57 and 70 °C. The adsorption process conforms to Langmuir adsorption isotherm equation and pseudo-second-order adsorption kinetics model, which is the monolayer chemical adsorption. After 10 cycles of adsorption in brine, the adsorption capacity is 9.2 mg/g, and the total loss rate of dissolved Mn is only 1.92%.

Key words: lithium ion sieve; $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$; granulation; adsorption; dynamics; brine

Received date: 2018-04-09; **Accepted date:** 2018-06-06

Corresponding author: HI Xi-chang; Tel: +86-13787108866; E-mail: xichangshi@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)