

LiMn₂O₄ 离子筛成型及锂吸附性能

肖国萍 彭洁 张钦辉* 于建国

(华东理工大学化工学院, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用 PVC 为粘结剂制备了 LiMn₂O₄ 离子筛球型颗粒, 分析了 PVC 添加量对离子筛吸附性能的影响, 并通过扫描电镜 (SEM)、静态和动态连续锂吸附实验研究了 PVC 粘结剂对离子筛形貌和锂离子吸附性能的影响。结果表明, SMO-a、SMO-b 和 SMO-p 样品的锂离子静态吸附数据与 Lagergren 方程吻合良好, 吸附速率常数依次为 1.03×10^{-5} 、 $1.06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $9.72 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; SMO-a 样品的静态饱和吸附量达到 $2.50 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, PVC 造粒对离子筛的静态条件下的饱和吸附容量和吸附速率影响很小, 但连续动态操作条件下 SMO-a 的吸附容量降低为 $1.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; 经盐酸洗涤脱附后, Li⁺ 最大富集倍数约为 9。

关键词: 二氧化锰; 离子筛; 锂; 选择性吸附; 卤水

中图分类号: O614.111; O614.71+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-04350-05

Granulation to LiMn₂O₄ Ion-Sieve and Its Lithium Adsorption Property

XIAO Guo-Ping PENG Jie ZHANG Qin-Hui* YU Jian-Guo

(State Key Lab of Chemical Engineering, College of Chemical Engineering East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: The granular-type LiMn₂O₄ adsorbent was prepared by the solvent-exchange method using PVC as a binder and was then changed to H type ion-sieve by proper dilution with HCl solution. The effect of PVC content during the preparation process was studied on the surface morphology and the lithium-ion exchange ability were studied by SEM and static/dynamic adsorption-desorption measurement. Static adsorption kinetics of SMO-a, SMO-b and SMO-p sample is well accorded with Lagergren equation with the first order adsorption rate constant of 1.03×10^{-5} , 1.06×10^{-5} and $9.72 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, respectively, and the static ion-exchange capacity for lithium ions of SMO-a is $2.50 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. The PVC-granulation process of LiMn₂O₄ superfine powder has little influence on the static adsorption capacity of the ion-sieve, however, the capacity decreases to $1.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ during the dynamic adsorption process. The maximum enrichment of lithium as evaluated by hydrochloric acid elution is 9 folds.

Key words: MnO₂; ion-sieve; lithium; selective adsorption; brine

锂金属及其化合物是国民经济和国防建设中具有重要意义战略资源, 被誉为“推动世界进步的能源金属”^[1]。锂资源主要赋存于伟晶岩型固体矿床、盐湖卤水和海水, 全球近 80% 的锂盐是卤水提锂产品, 综合开发和利用卤水锂资源已成为锂工业发展的主流。我国西部拥有丰富的卤水锂资源, 是世界上

最具开发价值的盐湖区之一; 但绝大部分卤水 Mg/Li 比值高达 500~1800, 传统的“沉淀-结晶”技术不适合此类资源的结构特点。因此以锂离子筛为吸附剂的分离技术是最有望实现高镁锂比卤水提锂的技术之一。

日本学者 Kenta Ooi 等在离子筛的合成及吸附

收稿日期: 2009-09-21。收修改稿日期: 2009-12-24。

国家自然科学基金(No.20576031); 上海市科委纳米专项(No.0852nm02100); 教育部科学研究重点项目(No.108144)资助。

*通讯联系人。E-mail: qhzhang@ecust.edu.cn

第一作者: 肖国萍, 女, 25 岁, 博士研究生; 研究方向: 无机氧化物成型及其吸附性能。

机理方面做了大量研究,成功合成出 LiMn_2O_4 ^[2-4], $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ^[5-6], $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ^[7-8] 离子筛,其中 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 对锂离子的最高吸附量分别达到 3.67 和 7.50 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。本课题组也通过高温固相合成出 Li_2TiO_3 ^[9], $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ^[10] 和 LiMn_2O_4 ^[11-12] 离子筛,并采用水热反应方法合成出低维纳米棒状 LiMn_2O_4 ^[13-14] 离子筛, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的最大吸附量达到 6.76 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但粉体离子筛在吸附-脱附过程中床层阻力大,床层易坍塌完全阻断流体,而且固-液分离非常困难^[15]。日本海洋资源与环境研究所采用 PVC 溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中作粘合剂, LiMn_2O_4 成型前对锂的最高吸附量为 1.12 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,成型后最高吸附量为 0.69 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 成型前对锂的最高吸附量为 3.67 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,成型后最高吸附量为 2.59 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[16]。钟辉等^[17]利用三聚氰胺-甲醛在碱性介质中的缩合反应进行成型,交换容量为 2.02 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ TiO_2 ,在足够的 Li^+ 和充分交换时间条件下,交换容量才能与粉末离子筛持平。目前研究表明粒状吸附剂的吸附性能较粉末状吸附剂有很大程度的下降。如何在造粒成型过程中保持粉状离子筛的性质已成为制约离子筛应用的关键问题。

因此本研究采用聚氯乙烯(PVC)溶于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中作粘结剂,对 LiMn_2O_4 进行粘合成型,经在线盐酸处理后得到尖晶石结构的 $\lambda\text{-MnO}_2$ 锂离子筛。通过 SEM,吸附动力学,固定床动态吸附-脱附曲线等方法对锂离子筛成型前后锂吸附性能进行研究比较,为离子筛的应用提供基础数据。研究结果发现,此成型工艺对离子筛的饱和吸附量和吸附速率影响很小,粒状离子筛保持了粉状离子筛的性质。

1 实验部分

1.1 离子筛的制备

1.1.1 LiMn_2O_4 超细粉体的制备

以硝酸锰为锰源,氨水为沉淀剂,在室温、连续搅拌的条件下,将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液滴加到氨水中;沉淀过程结束后,继续搅拌,静置老化;然后用去离子水洗涤完全,再用无水乙醇洗涤置换沉淀物中的残余水分;最后将此沉淀物在常压、120 $^{\circ}\text{C}$ 、流动 N_2 中干燥。

称取适量上述样品,按照 Li/Mn 物质的量的比为 0.6,以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源,采用浸渍法将上述两种物质混合均匀,于 830 $^{\circ}\text{C}$ 静态空气中焙烧 8 h,获

得 LiMn_2O_4 前驱体,标记为 LMO-p。

1.1.2 超细粉体的成型造粒

称取一定量的 PVC(聚合度为 1000 ± 20)溶解在 66 mL 的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中,溶解完全后,加入 LiMn_2O_4 并搅拌均匀。然后将该混合物逐滴滴入去离子水中,并用去离子水洗涤完全,得到的粒子在 105 $^{\circ}\text{C}$ 静态空气中干燥 12 h,制备出直径为 2.0~3.5 mm 的球型颗粒。当 NMP 为 66 mL, PVC 用量分别为 4.9、4.0、3.0 g,加入的 LiMn_2O_4 为 20.0 g 时,所制备成型的离子筛前驱体依次标记为 LMO-a、LMO-b 和 LMO-c。

1.1.3 粒状离子筛的制备

在静态条件下用 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸(H^+/Li^+ 物质的量的比为 2)进行酸浸脱锂,所得颗粒用去离子水洗涤完全,并在 105 $^{\circ}\text{C}$ 静态空气中干燥 12 h 即可获得粒状锂离子筛。LMO-a, LMO-b, LMO-c 前驱体样品经酸浸脱锂后相应记为 SMO-a, SMO-b, SMO-c; 对应的粉末状离子筛 $\lambda\text{-MnO}_2$ 标记为 SMO-p。

1.2 样品表征

采用日本 JEOL 公司的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜来观察表面形貌信息,采用的放大倍数为 1000 和 4000。将离子筛在液氮冷冻下进行淬断以观察离子筛断面结构,样品预先在表面蒸镀一层厚度约 10~20 nm 的导电层 Au 膜。

1.3 离子筛静态吸附性能测定

称取一系列 0.2 g 离子筛样品放入具塞三角瓶内,分别加入 100.0 mL 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiCl 溶液中($\text{pH}=10.1$,用含有 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 和 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的缓冲溶液调节,物质的量之比为 0.25),放入恒温振荡器,转速 130 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,温度恒定在 30 $^{\circ}\text{C}$ 。定时取上层清液用 Metrohm 861 离子色谱仪(色谱柱为 Metrosep C2 100/4.0 column)测定其中 Li^+ 浓度,直到溶液中的锂离子的浓度达到恒定。

根据公式(1)计算锂离子吸附量,并采用 Lagergren^[18] 方程对锂离子吸附曲线进行吸附动力学方程拟合。

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V/W \quad (1)$$

Q_t — t 时刻的吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

C_0 —吸附前溶液中 Li^+ 的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

C_t —吸附后溶液中 t 时刻 Li^+ 的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

V —溶液的体积, mL

W —加入的离子筛质量, g

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_{\text{ads}} \cdot t \quad (2)$$

Q_e —平衡时每克吸附剂的吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

Q_t — t 时刻每克吸附剂的吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

k_{ack} —Lagergren 吸附速度常数, s^{-1}

1.4 离子筛动态吸附/脱附性能测定

采用固定床对 SMO-a 进行动态吸附-脱附评价。固定床规格为 $\Phi 1.5 \times 15 \text{ cm}$, 其中中部 6 cm 装填离子筛, 其余空间对称装填不同粒度的石英砂, 装置如图 1 所示。

吸附过程从固定床底部通入 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

LiCl 溶液($\text{pH}=10.1$); 脱附过程通入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液, 定时取样, 用 IC 分析流出液中 Li^+ 浓度 (Metrosep C2 100/4.0 column), 在线检测流出液中 Li^+ 的浓度随流出液体积的变化关系。

其中操作流速为: $0.9629 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 线速度为 $0.3268 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, 液体从下向上流动, 装填样品 SMO-b 高度为 6 cm, 对应 SMO-b 的质量为 2.8981 g , 其中离子筛 $\lambda\text{-MnO}_2$ 的质量为 2.2381 g 。

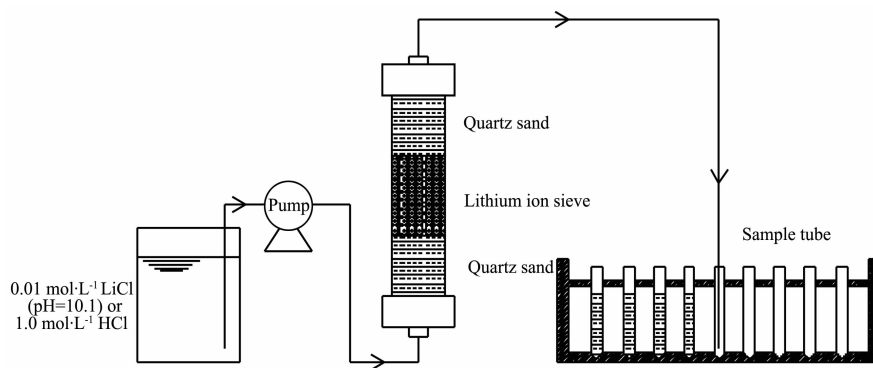


图 1 离子筛动态吸附/脱附性能实验装置图

Fig.1 Schematic setup for lithium ion-sieve dynamic adsorption/desorption process

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

图 2 为 SMO-a 和 SMO-b 样品的表面及内部的 SEM 图像。从图像 A 中可以看到离子筛比较均匀的粘在粒状物质的表面, SMO-a 的表面存在孔隙。从图像 B 中可以看出 PVC 骨架清晰, PVC 成蜂窝状,

离子筛大量镶嵌在 PVC 骨架中。比较图像 A 和图像 B, 可以看出 SMO-a 的内部的离子筛结构疏松, 负载量较外表面大。SMO-b 样品也表现出同样的规律, 其中表面上的孔丰富, 直径在 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。比较图像 A 和图像 C 可以看出, SMO-b 样品外表面孔隙较多, 并且分布均匀。原因是 PVC 的量的增加使得外表面孔隙减少。

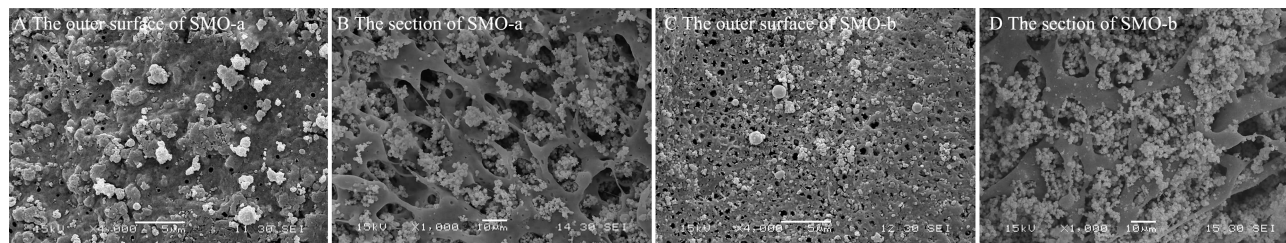


图 2 颗粒状离子筛的 SEM 图像

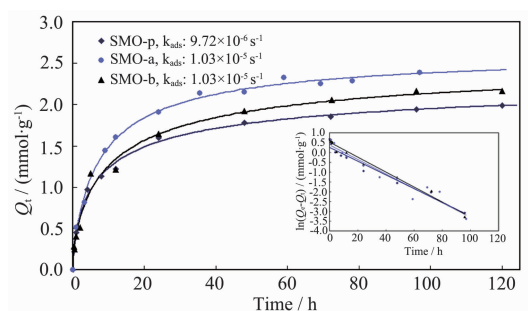
Fig.2 SEM images of granular lithium ion-sieves

1.2 离子筛静态吸附性能的实验结果

图 3 是 SMO-a, SMO-b 及 SMO-p 样品的静态吸附动力学曲线及 Lagergren 方程拟合。

离子筛成型过程中发现, LMO-c 成型效果不好, 粒子间黏附作用强, 在静态酸洗过程中, SMO-c 粒子粉化现象严重; LMO-a 和 LMO-b 粒子机械强度好, 在静态酸洗过程中粉化现象不明显, 成型效果良好。

从图 3 中可以看出, 样品 SMO-a 在初始 24 h 内, 吸附量增长较快。这是由于在吸附的初始阶段, 溶液中的 Li^+ 浓度高, 传质推动力大。SMO-a, SMO-b, SMO-p 的饱和吸附量分别为 $2.38 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $2.20 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $1.99 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从 Lagergren 方程模拟结果可以看出, $\ln(Q_e - Q_t)$ 对 t 具有很好的相关性 ($R^2 = 0.9817$), 表明 Lagergren 方程可以用来描述锂离子



Inset: Simulation according to Lagergren equation

图 3 离子筛的静态吸附动力学曲线及 Lagergren 拟合

Fig.3 Lithium adsorption kinetics of lithium ion-sieve

在离子筛上的动力学行为。通过斜率计算可以得到吸附速率常数 $k_{\text{ads}} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 表明其总的传质速率比较缓慢。样品 SMO-b, SMO-p 也表现出同样的规律。同理可算出吸附速率常数 k_{ads} 分别为 $1.06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $9.72 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。由此可以看出, 粉状离子筛的吸附速率很慢, 控制步骤为颗粒扩散步骤^[9]。PVC 溶解在 NMP 中进行直接粘合成型对离子筛的饱和和吸附量及吸附速率影响不大。原因可能是静态吸附实验在振荡器中进行, 已消除外扩散的影响。PVC 成型之后, 粒状样品的内部结构疏松, 外表面存在大量的孔隙, 整个吸附过程的控制步骤仍为颗粒扩散步骤。此时成型工序对锂离子的传递影响较小。

2.3 离子筛动态吸附-脱附性能的实验结果

图 4 为 SMO-a 固定床的吸附流出曲线。从该曲线可以看出, 操作开始时该固定床已经穿透, 溶液中的 Li^+ 不能在短时间内完全被吸附。计算得出: 通入该固定床总的 Li^+ 为: 8.65 mmol; 固定床流出的 Li^+ 总量为: 6.17 mmol; 所以吸附的 Li^+ 总量为: 2.48 mmol, 粒状离子筛的吸附容量为: $1.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 远小于该离子筛的静态饱和吸附容量。其中在流出液体积为 495 mL 时, 操作暂停了 12 h, 该部分流出液在固定

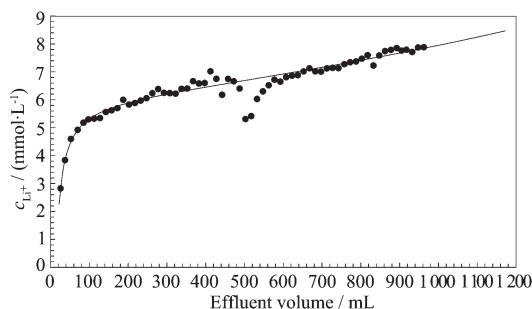


图 4 SMO-a 的吸附流出曲线, 吸附段高度 6 cm, 线速度 $0.3268 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$

Fig.4 Adsorption c-V curve of SMO-a, $H_z = 6 \text{ cm}$, $\mu = 0.3268 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$

床内停留了 12 h。由于扩散作用致使这部分吸附液的浓度降低, 关于这部分的定量计算目前正在探讨中。

图 5 为上述固定床脱附流出曲线。从该图可以得出, 当通入盐酸的体积为 150 mL 时, 流出液中不含 Li^+ 。若要求洗脱率为 95%, 则需洗脱出的锂离子的量为: 2.36 mmol, 则需通入的盐酸的体积为 75 mL。故锂离子的富集倍数为 $2.36/75/0.01 = 3.15$ 。洗脱液中 Li^+ 最大浓度为 $91.95 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 是原始吸附液的 9.20 倍。若盐酸浓度增大, 流速降低, 锂离子的富集倍数可望进一步增大。有利于从含锂极稀的盐湖中实现锂的富集。

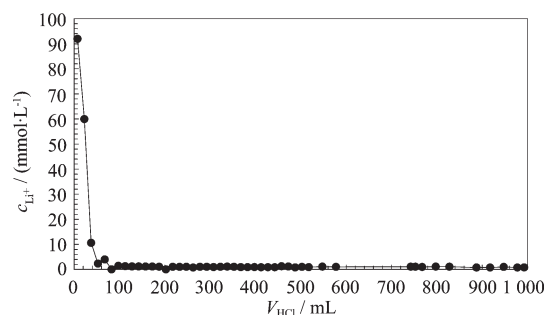


图 5 固定床的动态酸脱附曲线, 线速度: $0.3268 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$

Fig.5 Desorption c-V curve of the fixed bed, $\mu = 0.3268 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$

3 结 论

PVC 溶解在 NMP 中作粘结剂, 对 LiMn_2O_4 直接粘合成颗粒状, 经盐酸脱锂后得到粒状锂离子筛。粒状锂离子筛的外表面存在大量的空隙, 内部结构疏松。粒状离子筛及粉状离子筛静态吸附实验数据符合 Lagergren 方程。成型后离子筛的饱和吸附量及吸附速率与粉状离子筛差异很小。实现了成型后的离子筛保持了粉体离子筛的性质, 这对于离子筛的实际应用起到关键性的作用。PVC 粘合成型对离子筛的锂吸附性能影响不大。柱式操作条件下 SMO-a 的吸附容量为: $1.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; 经盐酸洗涤脱附后, Li^+ 最大富集倍数约为 9。

参考文献:

- [1] Armstrong A R, Bruce P G. *Nature*, **1996**, **381** (6582):499-500
- [2] Yang X J, Tang W P, Ooi K. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**:489-495

- [3] Feng Q, Miyai Y, Kanoh H, et al. *Langmuir*, **1992**,**7** (8): 1861-1867
- [4] Ooi K, Miyai Y, Sakakihara J. *Langmuir*, **1991**,**7** (6):1167-1171
- [5] Yang X J, Kanoh H, Ooi K. *J. Mater. Chem.*, **2000**,**10**:1903-1909
- [6] Kim Y S., Kanoh H, Ooi K. *Mater. Res. Bull.*, **2002**,**37**:391-396
- [7] Chitrakar R, Kanoh H, Miyai Y, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **10**(12):3151-3157
- [8] Chitrakar R, Kanoh H, Ooi K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, **40**:2054-2058
- [9] LI Shao-Peng (李少鹏), ZHANG Qin-Hui (张钦辉), SUN Shu-Ying (孙淑英), et al. *Chinese J. Tianjin University (Tianjin Daxue Xuebao)*, **2007**,**40**(7):453-456
- [10] Zhang Q H, Li S P, Sun S Y, et al. *Advanced Powder Technology*, **2009**,**20**:432-437
- [11] Zhang Q H, Sun S Y, Li S P, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, **62**:4869-4874
- [12] SUN Shu-Ying (孙淑英), ZHANG Qin-Hui (张钦辉), YU Jian-Guo (于建国). *Chinese J. Chem. Ind. Eng. (Huagong Xuebao)*, **2007**,**58**(7):1757-1761
- [13] Zhang Q H, Sun S Y, Li S P, et al. *Annals of the New York Academy of Science*, **2009**,**1161**:500-507
- [14] Zhang Q H, Li S P, Sun S Y, et al. *Chemical Engineering Science*, **2010**,**65**:169-173
- [15] ZHENG Chun-Hui (郑春辉), DONG Dian-Quan (董殿权), LIU Yi-Fan (刘亦凡). *Chinese Technology & Development of Chemical Industry (Huagong Jishu Yukai fa)*, **2006**,**35**(12):1-4
- [16] Umeno Aya, Miyai Y, Takagi N, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**,**41**:4282-4287
- [17] YAN Shu-Wang (闫树旺), ZHONG Hui (钟辉), HUANG Zhi-Hua (黄志华). *Chinese Ion Exchange & Adsorption (Lizi Jiaohuan Yuxifu)*, **1994**,**10**(3):219-225
- [18] Trivedi H C, Patel V M. *Eur. Polymer J.*, **1973**,**9**(6):525-531
- [19] DONG Dian-Quan (董殿权), ZHANG Feng-Bao (张凤宝), ZHANG Guo-Liang (张国亮), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2007**,**23**(6):950-954