

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)02-0157-08

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024020157

正庚烷造孔对球形锰钛复合锂离子筛吸附性能的影响*

姚浩然, 王邹彪, 马骏洲, 石西昌**, 陈亚, 徐徽

(中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 采用低温悬浮聚合造粒法, 以苯乙烯为基体, 以掺杂 10%Li₂TiO₃ 的 Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ 为原料, 以正庚烷为造孔剂制备球形锂离子筛前驱体, 经 0.5 mol/L 的 HCl 解析后得到球形锂离子筛。用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、原子吸收分光光度计对样品的形貌和吸附性能等进行表征, 实验结果表明, 加入苯乙烯体积的 5% 正庚烷后的锂离子筛呈球形, 锂离子筛中的孔隙率明显增加, 比表面积达到 1.768 m²/g, 锂离子筛锂吸附量达到最大值 9 mg/g, 相比不添加正庚烷的对照组锂吸附量增加 28.8%。吸附过程符合二级吸附动力学模型, 属于化学吸附。球形锂离子筛的循环性能较好, 添加 5% 正庚烷锂离子筛循环吸附 10 次后, Mn 平均单次溶损率为 0.13%, Ti 平均单次溶损率为 0.028%。

关键词: 锰钛复合锂离子筛, 正庚烷, 聚苯乙烯, 悬浮聚合造粒, 吸附性能

中图分类号: O647 **文献标志码:** A

1 前言

锂是一种具有较强电化学活性的战略资源^[1]。作为最轻的金属元素, 锂在锂离子电池、热核聚变反应堆、航空航天、玻璃、陶瓷等行业都有广泛应用, 人们对锂资源的需求量也在逐年增长^[2,3]。锂主要从固体锂矿石资源和液态锂资源中获取, 液体锂资源包括盐湖卤水和海水等^[4]。随着锂矿石资源越来越少, 液态锂资源(如盐湖卤水)已成为重要的锂资源, 世界盐湖卤水中的锂资源量占总锂资源量的 59%。我国拥有丰富的盐湖卤水, 其含锂量约占全国总锂资源量的 85%^[5,6], 因此, 相对于含锂矿石, 综合开发提取盐湖卤水中的锂成为锂提取的主流趋势^[7]。我国的卤水资源主要分布在青海、西藏、新疆等西部地区, 且镁锂含量较高, 锂和

镁的化学性质相似而较难分离^[8]。

从液态锂资源中提取锂的方法主要有溶剂萃取法、吸附法、共沉淀法等^[9,10]。其中, 吸附法因具有选择性高、循环稳定性强、吸附量大等优点, 已成为盐湖提锂最具工业前景的方法之一。吸附法的关键是吸附剂, 常用的锂吸附剂是一类从液态锂资源中提取锂离子, 具有极高选择性和捕获能力的无机吸附剂, 也称为锂离子筛^[11]。在锂离子筛的选择中, 锰氧化物因其对锂离子的高选择性而成为最佳材料, 锰系锂离子筛的理论锂吸收能力强, 原料再生损耗低, 能耗相对较低^[12], 其提锂过程是一个环保的吸附/解析过程。但合成的锰系锂离子筛多为粉末状, 流动性、过滤性、渗透性较差, 导致实际在工业上的发展缓慢, 而离子筛的造粒可以解决上述问题^[13,14]。

* 收稿日期: 2023-08-12

作者简介: 姚浩然 (1999—), 硕士研究生。

**通信作者: 石西昌, E-mail: xichangshi@csu.edu.cn.

引用本文: 姚浩然, 王邹彪, 马骏洲, 石西昌, 陈亚, 徐徽. 正庚烷造孔对球形锰钛复合锂离子筛吸附性能的影响 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(2): 157-164.

Citation: YAO Hao-ran, WANG Zou-biao, MA Jun-zhou, SHI Xi-chang, CHEN Ya, XU Hui. Effect of N-heptane Pore-Forming on Adsorption Performance of Spherical Manganese-Titanium Composite Lithium Ion Sieve [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(2): 157-164.

有许多学者对锂离子筛的造粒过程进行了研究。Xiao等^[15]以超细 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 粉体为前驱体,以聚氯乙烯为黏结剂,以N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂,制备了直径为2.0~3.5 mm的球形PVC- MnO_2 型锂离子筛,并对该材料的锂吸附行为进行了系统研究。结果表明,锂吸收过程受颗粒内扩散机制控制。此外,该复合材料具有较高的 Li^+ 平衡吸附量(23.66 mg/g)、优越的锂离子选择性和优异的再生性能。在Ryu等^[16]的早期研究中,采用可在高温下作为黏结剂的水玻璃(Na_2SiO_3)制备了圆筒型锰基锂离子筛(LMO),该复合材料为多孔结构,允许液体流动进行Li-H离子交换反应。虽然柱状LMO的吸附容量(15.06 mg/g)比粉末(27.62 mg/g)低,但经过多次锂回收处理后,柱状LMO的结构仍保持良好状态,在工业应用中具有良好的再生性能。

锰系锂离子筛吸附剂的吸附速度快,但溶损量相对较大,钛系锂离子筛因溶损低已成为目前研究广泛的一种锂吸附剂,但钛系吸附剂存在吸附速度慢的问题。本文研究制备锰钛复合锂离子筛吸附剂,并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^[17],添加不同剂量的正庚烷进行造孔,制得粒径为0.2~0.9 mm的球形锰钛复合锂离子筛,通过球形锂离子筛在卤水中对锂离子的吸附-解析实验,探讨了正庚烷添加量对锂离子筛吸附性能的影响。

2 实验部分

2.1 实验试剂及仪器

实验试剂:锂离子筛前驱体为掺杂10% Li_2TiO_3 的 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$,实验室自制;聚乙烯醇(PVA, GR)、明胶(CP)、过氧化苯甲酰(BPO, AR)、苯乙烯(AR)、正庚烷(AR),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(AR),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;甲基丙烯酸甲酯(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;浓盐酸(AR),成都市科隆化学品有限公司。卤水为某盐湖的老卤水,卤水体系为氯化物体系,主要成分如表1所示。

分析测试仪器:ICAP7400radial型电感耦合等离子(Inductively coupled Plasma)发射光谱仪,赛默飞世尔科技公司;ASAP2020HD88全自动

比表面及孔隙分析仪,麦克仪器公司;日本电子/JSM-7900F场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社;YHKC-2A型颗粒强度测定仪,泰州市银河仪器厂;帕纳科PANalytical/瑞影2Empyrean 2 X射线衍射仪。

表1 老卤水主要元素含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Main elements content of brine/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

B	Ca	K	Li	Mg	Na
735.9	24	1897	282.3	113600	2795

2.2 球形锂离子筛的制备

球形锂离子筛采用悬浮聚合法制备,将一定量的明胶、PVA溶解于去离子水中,将其置于三颈烧瓶中并水浴加热至80℃,再将一定量苯乙烯、BPO和正庚烷的混合液与掺杂10% Li_2TiO_3 的 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体共同加入三颈烧瓶内。实验中通过改变正庚烷的加入量,研究正庚烷的用量对吸附剂性能的影响,正庚烷的加入量为苯乙烯量的0%~20%。在搅拌聚合反应一段时间后,将产物过滤、洗涤、干燥得到黑褐色球形颗粒。之后利用索氏提取器抽提除去产物颗粒孔隙中夹带的正庚烷,得到多孔球形的锂离子筛前驱体。将锂离子筛前驱体在25℃条件下置于0.5 mol/L的HCl溶液中转型解析3 h,经水洗、干燥得到多孔球形锰钛复合锂离子筛吸附剂。

2.3 吸附-解析实验

将5 g球形锂离子筛装入吸附柱中进行吸附-解析实验。

吸附实验:用蠕动泵以10 mL/min的流速循环吸附老卤水3 h,取样分析溶液中 Li^+ 浓度,按式(1)计算锂离子筛对 Li^+ 的吸附量 q :

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{0.3 \times m} \quad (1)$$

式中: q 为锂离子筛吸附 Li^+ 的量,mg/g; C_0 为溶液中 Li^+ 的初始质量浓度,mg/L; C_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:用0.5 mol/L的HCl溶液以10 mL/min的速度循环解析30 min,分析溶液中锂、锰、钛的浓度,并按照式(2)计算锂的解析率及锰、钛的溶损率:

$$n_i = \frac{C_{i,t} \times V}{m \times n_{i,0}} \quad (2)$$

式中: n_i 为Li的解析率或锰、钛的溶损率, %; $C_{i,t}$ 为解析 t 时间后离子在溶液中的质量浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; m 为离子筛的质量, g; $n_{i,0}$ 为锂、锰或钛离子在离子筛中的百分含量。

3 结果与讨论

3.1 正庚烷添加量对球形锂离子筛吸附性能的影响

在合成锂离子筛前驱体时添加苯乙烯体积分量的0%~20%的正庚烷, 造粒锂离子筛锂吸附容量的变化如图1所示。

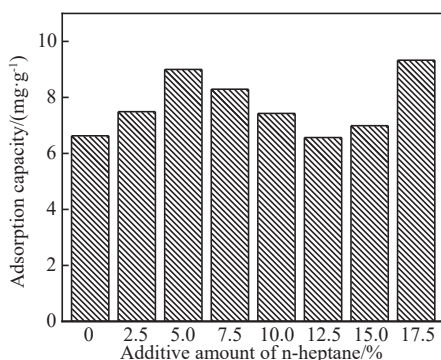


图1 正庚烷添加量对球形离子筛锂吸附性能的影响。
Figure 1 Influence of n-heptane adding percentage on lithium adsorption performance of spherical ion sieve.

由实验结果可知, 在造粒阶段加入少量的正庚烷便可以使锂离子筛的吸附容量得到较大的提升。在添加量<5%时, 随着正庚烷添加量的增加, 锂离子筛对锂的吸附量也相应增大。添加量为5%时, 锂离子筛的吸附容量为9 mg/g, 与不添加正庚烷的锂吸附剂相比, 吸附容量增加28.8%。当正庚烷的添加量>5%时, 锂离子的吸附容量呈现出随正庚烷的添加不断减少的趋势。这是由于正庚烷发挥着造孔剂的作用, 在造粒时加入正庚烷可使球形锂离子筛内部产生丰富的孔结构, 从而增大球形锂离子筛有效成分与卤水的接触面积, 提高离子筛的吸附性能。当正庚烷加入量为5%~12.5%时, 由于正庚烷的造孔作用, 锂离子筛内部的孔洞孔径持续增大, 而颗粒的比表面积减小, 因此锂离子筛对锂离子的吸附能力受到抑制。

当正庚烷添加量>12.5%时, 锂吸附容量又随添加量增加, 直至添加量为17.5%时达到最大值, 9.33 mg/g。这是由于交联聚苯乙烯基体内部孔隙过大, 固体锂离子筛结构变得疏松, 硬度变小, 受到轻微碰撞或挤压便会造成结构坍塌, 使其生成粒径更小的球状颗粒, 因此比表面积增大, 锂离子筛的吸附容量再次上升。

当正庚烷添加量>20%时, 正庚烷的添加过量, 锂离子筛无法维持球形结构, 转变成凝胶状离子筛前驱体无法成功聚合, 造粒过程结束后难以进行固液分离。

3.2 正庚烷添加对球形锂离子筛结构的影响

由于添加17.5%正庚烷的球形锂离子筛球形结构易坍塌, 故以下实验选用正庚烷添加量为5% (吸附量仅次于添加17.5%正庚烷) 的球形锂离子筛。

对 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体 (Ti 10%)、造粒后球形锂离子筛前驱体、解析后的球形锂离子筛样品进行X射线衍射分析。图2 (a) 为 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体的XRD衍射图谱, 图2 (b)、图2 (c) 分别为造粒后得到的锂离子筛前驱体及解析后的球形锂离子筛样品的XRD谱。从图2可以看出, 球形锂离子筛及解析后的锂离子筛的特征峰数量和峰间距与粉体 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (Ti 10%) 基本相近, 没有发生变化, 说明造粒后, 离子筛的有效成分仍然是 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (Ti 10%), 没有发生改变。图2 (c) 中的特征峰与图2 (b) 中的相比, 稍向右偏移, 在解析过程中 H^+ 与 Li^+ 发生交换, 因为 H^+ 的半径比 Li^+ 小, 使得晶格略微变小, 晶面间距变窄, 由布拉格定律可得 2θ 角变大。相反吸附

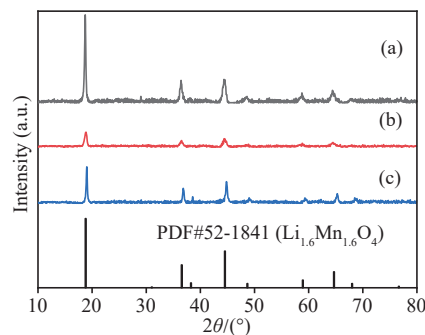


图2 锂离子筛XRD图像: (a) 粉状 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$; (b) 造粒后球形锂离子筛前驱体; (c) 解析后球形锂离子筛。
Figure 2 XRD images of lithium ion sieve: (a) Powdered $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ precursor; (b) Spherical lithium ion sieve; (c) Spherical lithium ion sieve after transformation.

过程Li进入晶格, 2θ 角变小。

为了考察添加正庚烷后样品内部孔隙度的变化, 取添加5%正庚烷的样品进行 N_2 吸附法分析, 添加正庚烷样品和未添加正庚烷的样品比表面积如表2所示。由结果可知, 正庚烷的添加大幅增加了球型锂离子筛的孔隙率, 比表面积是未添加正庚烷的近10倍, 这也证实添加正庚烷后的样品锂吸附容量提升, 相较于不添加正庚烷的样品吸附容量增加73%。

图3(a)为造粒后球形锂离子筛形貌图, 图3(b)为添加5%正庚烷的离子筛形貌图, 从图中可以

表2 样品比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)

样品	比表面积
未添加正庚烷	0.170
添加正庚烷	1.768

看出, 正庚烷后的颗粒外形为球形, 颗粒表面为疏松多孔结构, 颗粒表面上的孔洞与内部连通。图3(c)为放大后的锂离子筛表面形貌, 可以看出锂离子筛表面存在大量的通道, 这些通道在发生吸附反应时能够使溶液中的锂离子更快速地进入球形锂离子筛内部, 证实5%正庚烷

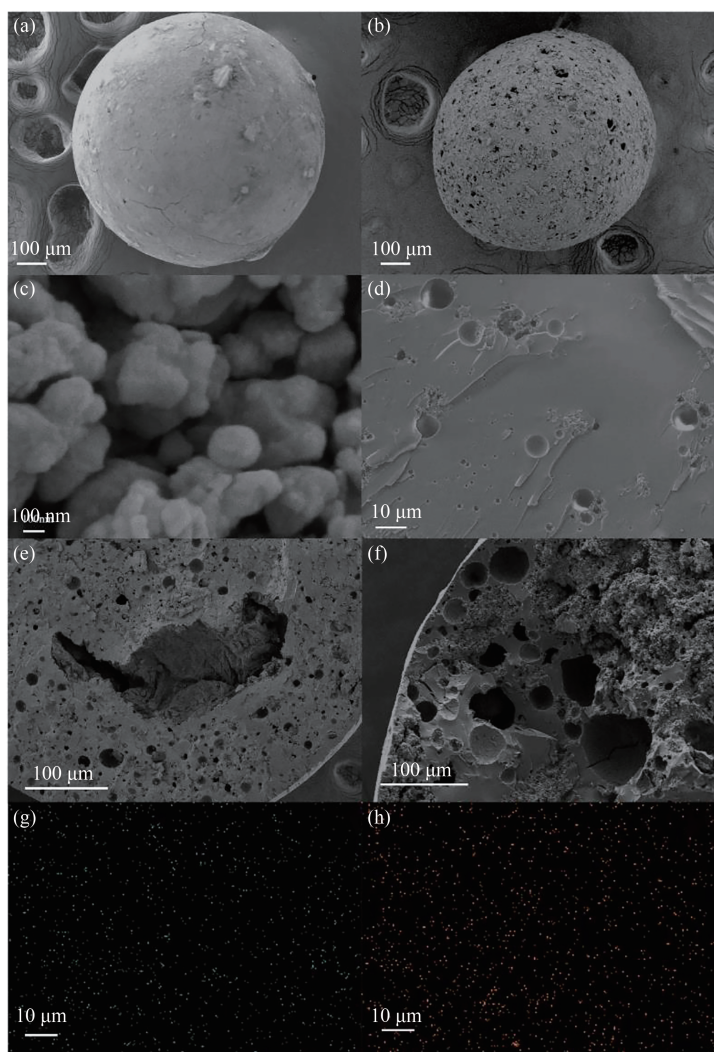


图3 锂离子筛SEM图像: (a) 造粒后球形锂离子筛形貌图; (b) 添加5%正庚烷的锂离子筛形貌图; (c) 球形锂离子筛表面形貌图; (d) 添加5%正庚烷的球形离子筛截面形貌图; (e) (f) 添加5%正庚烷离子筛的球形离子筛内部孔径分布图; (g) (h) 球形锂离子筛截面上Ti、Mn能谱图。

Figure 3 SEM image of lithium ion sieve: (a) The morphology of the spherical lithium ion sieve after granulation; (b) The morphology of the lithium ion sieve with 5% n-heptane added; (c) The surface topography of the spherical lithium ion sieve; (d) The cross-section topography of the spherical ion screen with 5% n-heptane added; (e) (f) The internal pore size distribution diagram of the spherical ion sieve with 5% n-heptane ion sieve added; (g) (h) The energy spectra of Ti and Mn on the cross-section of spherical lithium-ion sieve.

添加后的锂离子筛具有更大吸附容量。图3(d)为添加5%正庚烷的球形锂离子筛的内部截面,可见添加5%正庚烷的锂离子筛颗粒内部明显出现大量孔洞。图3(e)和图3(f)为添加5%正庚烷的锂离子筛前驱体内部截面,可以看出,颗粒内部有很多的孔洞,有些孔洞互相连接,有些孔洞则与表面相连,造粒过程中加入正庚烷的样品的孔隙率明显增大。以上说明造粒后的锂离子筛为多孔球形结构,颗粒表面以及颗粒内部有大量疏松的孔洞,这些孔洞的存在使球形锂离子筛与溶液的接触面积增大,增强了其离子交换性能,使得吸附时的锂吸附容量增大。图3(g)和图3(h)所示为球形锂离子筛截面上Ti、Mn元素分布图,可以看出,Ti、Mn元素在颗粒内部分布均匀,这表明锂离子筛前驱体在聚苯乙烯基体内分布均匀。

3.3 球形粒子筛在吸附过程中对锂的选择性及循环吸附性能

使用蠕动泵循环吸附100 mL卤水3 h,其主要成分在球型离子筛吸附3 h前后的含量变化如表3所示, Li^+ 含量在吸附前后变化较大,其他离子的浓度只有少量减小,这说明该球形离子筛在卤水中对锂具有良好的吸附性能和选择性。使用离子筛循环吸附锂溶液是一个 Li^+ 与 H^+ 不断交换的过程,随着吸附的进行,离子筛中的 H^+ 不断被置换入溶液中,导致溶液pH减小,当pH减小到一定程度时,吸附则无法进行。本实验中使用的卤水中Mg含量较高,是一种缓冲体,溶液的pH随着吸附的进行变化并不大,所以离子交换能够持续进行,离子筛的吸附容量仍保持在较高水平。

表3 吸附前后卤水中主要金属离子含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 3 Main metal ion contents in brine before and after adsorption/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

阶段	含量			
	Li	Mg	Ca	K
吸附前	282.3	23800	24	1897
吸附后	116.8	22900	23.2	1821

锂离子筛的转型是促使离子筛前驱体转变为离子筛的过程,锂转型率反映了离子筛前驱体首次进行离子交换的程度。

图4显示了球形不添加正庚烷的锂离子筛前

驱体在HCl转型过程中的锂转型率随解析时间变化的关系,可以看出,20 min内转型速度较快,转型率达到59%,这是由于转型前期离子筛与解析液中 Li^+ 、 H^+ 浓度差较大,同时蠕动泵不断循环转型,液固界面处对流强度高,故解析速率快。20 min后解析率的提升速率大幅下降,直到1 h时解析过程基本完成,转型率为68%,1 h后由于部分有效成分在造粒时被包覆在苯乙烯中,故无法再与溶液充分接触,转型率不再增加。

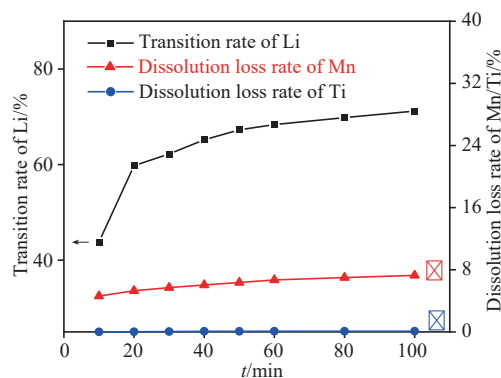


图4 离子筛转型效果与解析时间关系。

Figure 4 Relation between ion sieve transformation rate and transformation time.

图5和图6为添加5%正庚烷锂离子筛与未添加正庚烷锂离子筛的吸附性能。未添加正庚烷的球形离子筛因孔隙度小,部分 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体被包裹在有机物中,无法与溶液充分接触,吸附容量较小。由实验结果可得,添加正庚烷明显增大了球形离子筛的吸附容量,未添加正庚烷的离子筛的吸附容量为6.5 mg/g ,添加5%正庚烷的球形离子筛的吸附容量为9 mg/g ,吸附容量提升38.46%,这是由于添加正庚烷的离

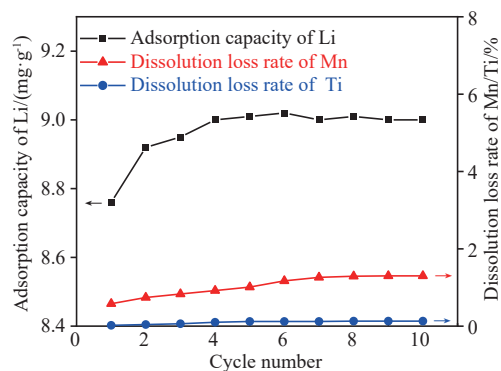


图5 添加5%正庚烷锂离子筛循环吸附性能。

Figure 5 Lithium ion Sieve cyclic adsorption performance with addition of 5% n-heptane.

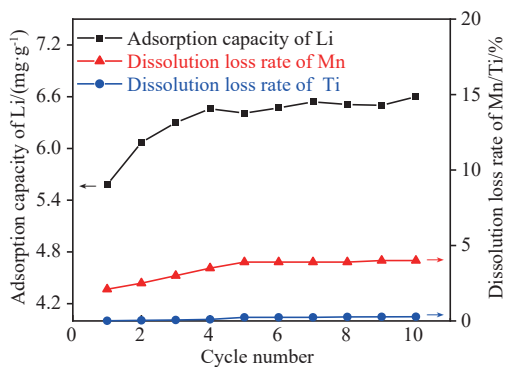


图6 未添加正庚烷锂离子筛循环吸附性能.

Figure 6 Lithium ion Sieve cyclic adsorption performance without addition of n-heptane.

子筛为多孔材料, 它的相对密度低、比表面积大、渗透性好。由于正庚烷的加入, 内部形成中空的骨架结构, 此时其比强度较高, 同时抑制了Mn的溶损, 添加5%正庚烷后的球形离子筛在循环10次后单次Mn溶损率仅为0.13%。

3.4 球形离子筛在卤水中的吸附动力学

吸附动力学的研究有助于探讨化学吸附和多相催化反应机理, 目前广泛应用的吸附动力学模型有准一级动力学模型和准二级吸附动力学模型, 吸附反应的速率常数由式(3)(4)确定:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

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, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ 。

图7为正庚烷添加量为5%的球形离子筛吸

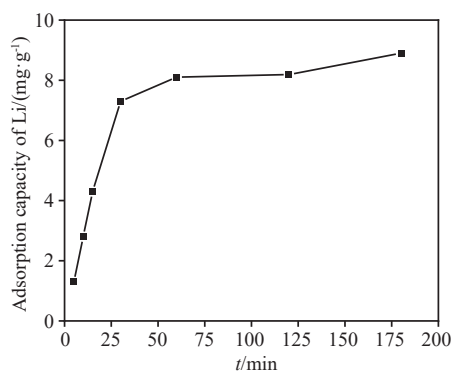


图7 球形离子筛吸附容量与时间关系图.

Figure 7 Relationship between adsorption capacity and time of spherical ion sieve.

附容量与时间关系图。

将常温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8与图9所示。

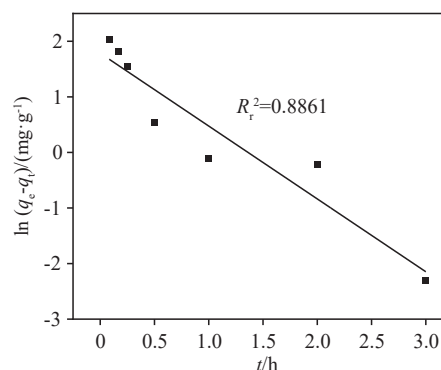


图8 常温下离子筛吸附过程准一级动力学拟合图.

Figure 8 Quasi-first-order kinetic fitting diagram of ion sieve adsorption process at room temperature.

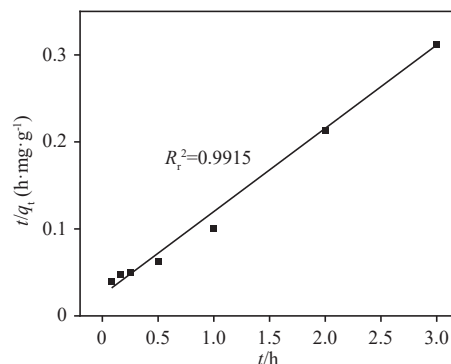


图9 常温下离子筛吸附过程准二级动力学拟合图.

Figure 9 Quasi-second-order kinetic fitting diagram of ion sieve adsorption process at room temperature.

由图8与图9可知, 准二级动力学模型拟合相关系数(R_r^2)0.9915比准一级动力学模型拟合相关系数的0.8861大, 因此, 可以认为球形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。

二级吸附动力学模型拟合曲线的参数如表4所示, 求得反应速率常数 $k_2=0.189 \text{ g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$, 平

表4 离子筛吸附 Li^+ 的二级动力学模型拟合参数.

Table 4 Fitting parameters of second-order kinetic model for ion sieve adsorption of Li^+ .

$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$
8.9	0.189

衡吸附量为 8.9 mg/g, 与实验所得数据 9 mg/g 相差不大。

4 结 论

(1) 采用低温悬浮聚合造粒法, 以正庚烷为造孔剂, 制得球型锂离子筛。造粒后锂离子筛的内部孔隙率增加, 比表面积增大, 在正庚烷添加量为苯乙烯添加量的 5% 时, 离子筛的最大吸附量为 9 mg/g, 相较于不添加正庚烷

的样品吸附容量增加 28.8%。

(2) 对添加 5% 正庚烷后的离子筛进行吸附研究, 发现该吸附过程符合准二级吸附动力学方程, 表明离子筛对 Li^+ 的吸附为化学吸附。

(3) 锂离子筛对卤水吸附选择性好, 具有优良的循环性能, 在 10 次吸附-解析循环后, 添加 5% 正庚烷样品 Mn 平均溶损率仅为 0.13%, 相比不添加正庚烷的锂离子筛, 溶损率大幅降低, 且吸附容量保持稳定在 9 mg/g 左右。

参考文献

- 1 Weng D, Duan H, Hou Y, Huo J, Wang J. Introduction of manganese based lithium-ion sieve-a review [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, **2020**, 30(2): 139-152.
- 2 Zandevakili S, Hamghavandi M R. Effect of oxidizing agents on adsorption capacity of lithium ion sieve nanoparticles [J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, **2020**, 50(5): 382-388.
- 3 Lu L G, Han X B, Li J Q, Hua J F, Ouyang M G. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles [J]. *Journal of Power Sources*, **2013**, 226: 272-288.
- 4 Grosjean C, Miranda P H, Perrin M, Poggi P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2012**, 16(3): 1735-1744.
- 5 高奥雷. 低溶损层状锰系离子筛的合成及锂吸附性能基础研究 [D]. 北京: 中国科学院大学 (中国科学院过程工程研究所), **2021**.
- 6 Kesler S E, Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, Everson M P, Wallington T J. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits [J]. *Ore Geology Reviews*, **2012**, 48: 55-69.
- 7 Swain B. Recovery and recycling of lithium: a review [J]. *Separation and Purification Technology*, **2017**, 172: 388-403.
- 8 Liu J C, Zhang Y B, Miao Y, Yang Y, Li P. Alkaline resins enhancing Li^+/H^+ ion exchange for lithium recovery from brines using granular titanium-type lithium ion-sieves [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2021**, 60(45): 16457-16468.
- 9 Ma L W, Chen B Z, Chen Y, Shi X C. Preparation, characterization and adsorptive properties of foam-type lithium adsorbent [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 142(1): 147-153.
- 10 Zandevakili S, Ranjbar M, Ehteshamzadeh M. Recovery of lithium from Urmia Lake by a nanostructure MnO_2 ion sieve [J]. *Hydrometallurgy*, **2014**, 149: 148-152.
- 11 Miyai Y, Ooi K, Katoh S. Recovery of lithium from seawater using a new type of ion-sieve adsorbent based on MgMn_2O_4 [J]. *Separation Science and Technology*, **1988**, 23(1/2/3): 179-191.
- 12 Zhang Y B, Liu J C, Yang Y, Lin S, Li P. Preparation of granular titanium-type lithium-ion sieves and recyclability assessment for lithium recovery from brines with different pH value [J]. *Separation and Purification Technology*, **2021**, 267: 118613.
- 13 Chen S Q, Chen Z S, Wei Z W, Hu J Y, Guo Y F, Deng T L. Titanium-based ion sieve with enhanced post-separation ability for high performance lithium recovery from geothermal water [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 410: 128320.
- 14 Gao J M, Du Z Y, Zhao Q, Guo Y X, Cheng F. Enhanced Li^+ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve: synthesis, characterization, adsorption kinetics and isotherm [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, **2021**, 13: 228-240.
- 15 Xiao G P, Tong K F, Zhou L S, Xiao J L, Sun S Y, Li P, Yu J G. Adsorption and desorption behavior of lithium ion in spherical PVC- MnO_2 ion sieve [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51(33): 10921-10929.
- 16 Ryu T, Shin J, Ryu J, Park L, Hong H, Kim B G, Chung K S. Preparation and characterization of a cylinder-type

adsorbent for the recovery of lithium from seawater [J]. *Materials Transactions*, **2013**, 54(6): 1029-1033.

- 17 柳睿, 伍攀羽, 石西昌, 陈亚, 徐徽. 球形锂离子筛的制备及其吸附性能 [J]. *中国有色金属学报*, **2019**(4): 828-836.

Research paper

Effect of N-heptane Pore-Forming on Adsorption Performance of Spherical Manganese-Titanium Composite Lithium Ion Sieve

YAO Hao-ran, WANG Zou-biao, MA Jun-zhou, SHI Xi-chang*, CHEN Ya, XU Hui
(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract The spherical lithium ion screen precursor was prepared by low temperature suspension polymerization granulation using styrene as matrix, $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (Ti 10%) as raw material and n-heptane as pore-making agent. The spherical lithium ion screen was obtained after analysis by 0.5 mol/L HCl. The morphology and adsorption properties of the samples were characterized by scanning electron microscope, X-ray diffractometer and atomic absorption spectrophotometer. The experimental results show that the lithium ion screen is spherical after adding 5% n-heptane of styrene volume. The porosity of the lithium ion screen increases significantly, and the specific surface area reaches $1.768 \text{ m}^2/\text{g}$. When the addition of n-heptane was 5%, the adsorption capacity of lithium ion sieve reached the maximum at 9 mg/g , which increased by 28.8% compared with the control group without n-heptane. The adsorption process conforms to the second-order adsorption kinetic model and belongs to chemisorption. The spherical lithium ion screen shows good cyclic performance. After adding 5% n-heptane lithium ion screen for 10 times of cyclic adsorption, the average single dissolution loss rate of Mn is 0.13%, and the average single dissolution loss rate of Ti is 0.028%.

Keywords Manganese titanium complex lithium ion sieve, N-heptane, Polystyrene, Suspension polymerization granulation, Adsorption performance

* Corresponding author: SHI Xi-chang, E-mail: xichangshi@csu.edu.cn.