

新型粒状锰基复合物 EVA/HMO 用于卤水提锂的研究

陈周秦, 赖先熔, 彭嘉惠, 钟辉*

(成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘要:针对传统锂吸附剂为粉末材料时机械强度和渗透性差等问题,采用乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)作为黏合剂制备一种新型EVA/HMO复合吸附剂。在EVA质量分数为18%、致孔剂质量分数为5.0%、热熔温度为121 ℃的条件下制备的粒状吸附剂形态最佳、磨损量低,其吸附容量为26.35 mg/g。对该粒状吸附剂动态吸附过程进行研究,确定卤水用量为250 mL,此时吸附率为85.4%;解洗液用量为90 mL,解吸率为99.1%。此外对粒状吸附剂的循环性能进行研究,经过20次连续实验,锂吸附率在85%左右,解吸率在100%左右,吸附剂的溶损率约 1×10^{-3} %,表明该粒状吸附剂提锂效果良好、锰溶损率极低。

关键词:锰氧化物; 锂回收; 造粒; 卤水; 乙烯-乙酸乙烯共聚物

中图分类号: O647

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)06-0150-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.031

A new granular manganese-based EVA/HMO composite for lithium extraction from brine

CHEN Zhou-qin, LAI Xian-rong, PENG Jia-hui, ZHONG Hui*

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology,
Chengdu 610059, China)

Abstract: Aiming at the problems of traditional lithium adsorbents as powder materials, such as poor mechanical strength and permeability, ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) is used as a binder to prepare a new type of EVA/HMO composite adsorbent. The prepared granular adsorbent has the best morphology, low abrasion, and an adsorption capacity of 26.35 mg·g⁻¹ when the mass fractions of EVA and pore-forming agent is 18wt% and 5.0 wt%, respectively, and hot melt temperature maintains at 121 ℃. Dynamic adsorption process of the granular adsorbent is studied, and it is determined that the adsorption rate reaches 85.4% when the amount of brine is 250 mL; the desorption rate can reach 99.1% when the usage amount of dewatering liquid is 90 mL. In addition, cycle performance of the granular adsorbent is studied. After 20 times of consecutive experiments, lithium adsorption rate is around 85%, desorption rate approaches 100%, and the dissolution loss rate of the adsorbent is only 1×10^{-3} percent, indicating that the granular adsorbent can contribute to a good effect in extracting lithium, and the dissolution rate of manganese is extremely low.

Key words: manganese oxides; lithium recovery; granulation; brine; ethylene-vinyl acetate copolymer

锂作为一种重要的新能源材料,在汽车、风电、电子等领域应用广泛,国际市场对锂产品的需求量持续增长^[1]。我国是锂资源大国,其锂资源总储量占世界总储量的21%,其中盐湖卤水锂储量占到我国总储量的62%以上,由于矿石提锂工艺流程复杂、成本高、能耗大,已不能满足我国对锂的需求^[2],从盐湖卤水中提锂已成为生产锂盐的主要途径^[3]。

吸附法因工艺简单、选择性好、锂回收率高,被认为是最具工业前景的方法之一。目前,研究广泛

的是锰系吸附剂^[4-5]和钛系吸附剂^[6],但这些吸附材料均为粉末状,其渗透性差,无法进行工业化柱式吸附操作。为此,许多研究者将锂离子筛进行造粒^[7]、制膜^[8]或负载至纳米纤维中^[9-10],以达到更广泛的应用。造粒是最常用的粉末吸附剂成型方法^[11-13],通过该方法可以得到高机械稳定性和高透水性的颗粒状吸附剂。目前粉体吸附剂在造粒后吸附容量大大降低,这是因为粉体吸附剂经粘结剂包裹粘合后,吸附孔道被堵塞,不利于离子扩散传质。因此,对粉体吸附剂进行造粒的同时保持较高的吸

收稿日期:2020-07-14;修回日期:2021-04-09

基金项目:西藏重点研发计划项目(XZ202001ZY0010G)

作者简介:陈周秦(1996-),女,硕士研究生,主要从事盐湖提锂与锂吸附剂成型研究,chen1852208@163.com;钟辉(1959-),男,博士,教授,研究方向为盐湖综合利用,通讯联系人,zhongh@edut.edu.cn。

附剂容量是目前研究的重点。

笔者首次采用乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)作黏合剂,并对粘结剂、致孔剂质量分数和热熔温度进行了考察,利用SEM等对造粒前后吸附剂的结构进行表征。该粒状吸附剂用于真实卤水吸附提锂,经过20个循环后,仍保持较高的吸附容量和极低的溶损率。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

氯化锂(AR,质量分数 $\geq 99.0\%$)、氢氧化钠(AR,质量分数 $\geq 99.0\%$)、盐酸(AR,质量分数为36%~38%)、碳酸锂(AR,质量分数 $\geq 99.0\%$),成都市科龙化工试剂公司生产;乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA,W40),美国杜邦公司生产;粉体锰系锂吸附剂 $H_4Mn_5O_{12}$,命名为HMO,由实验室制备。

烘箱(DHG-9140A),上海鸿都电子科技有限公司生产;分析天平(ESJ2004),沈阳龙腾电子有限公司生产;小型单螺杆挤出机(S25),张家港奥罗德机械有限公司生产;蠕动泵(KCP Plus),卡默尔流体科技(上海)有限公司生产;原子吸收光谱仪(AA800),Perkin-Elmer公司生产;扫描电子显微镜(ProX),复纳科学仪器(上海)有限公司生产。

1.2 粉体吸附剂成型方法

采用的成型方法是造粒,即先用粘结剂将吸附剂粘结起来,再挤压成粒状吸附剂。具体操作是:将锰系锂吸附剂粉末、EVA和致孔剂按不同的质量比混合,当挤出机温度上升到指定温度后,将混合物料投入,调节转速开始挤压造粒,当物料从出料口挤出后将其刮入正下方水池中冷却。待造粒完成后过滤水池中的吸附剂,将其放入105℃烘箱中烘干,备用。

1.3 造粒评价实验

将造粒完的吸附剂加入1L $c(\text{Li}^+) = 6.94 \text{ g/L}$ 的LiCl溶液,在室温条件下振荡吸附48h,吸附过程中用3%的NaOH将其pH调节至8左右,取上层清液测定锂含量,计算吸附容量 Q_s :

$$Q_s = (C_0V_0 - C_1V_1)/M \quad (1)$$

式中: Q_s 为吸附容量,mg/g; C_0 、 C_1 分别为原料、吸附母液中 Li^+ 的质量浓度,mg/L; V_0 、 V_1 分别为原料、吸附母液体积,L; M 为颗粒吸附剂质量,g。

由于在振荡吸附过程中会造成吸附剂碎化现象,待吸附后对其进行干燥、筛分,筛除部分占原颗

粒的百分比即为磨损率,为排除外界因素的影响,将吸附在同一条件下进行,磨损率 $N(\%)$ 计算式为:

$$N = (1 - M_1/M_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_0 为颗粒吸附剂吸附前的质量,g; M_1 为颗粒吸附剂吸附后筛余部分的质量,g。

1.4 动态吸附实验

动态吸附实验采用青海西台吉乃尔盐湖卤水,其主要成分如表1所示。

表1 原料卤水(pH=6.7)组成

| 组分 | Li^+ | Mg^{2+} | K^+ |
|---------------------------------------|---------------|--------------------|---------------|
| 质量浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0.259 | 24.723 | 7.640 |
| 组分 | Na^+ | SO_4^{2-} | Cl^- |
| 质量浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | 101.363 | 38.636 | 183.922 |

吸附过程:将一定质量的粒状锰系锂吸附剂装入直径为2cm、高度为30cm的交换柱中,用质量分数为3%的NaOH溶液调节原料卤水pH在8左右(在镁未沉淀的情况下,溶液pH越高则吸附推动力越大,更有利于吸附的完成,但当pH过高,锰吸附剂易发生溶损,因此,选择将溶液pH调至8),然后按一定流速将卤水从吸附柱底部通入床层,收集流出液,吸附结束后用一定量纯水冲洗吸附柱,收集洗水,将滤液和洗水混合后测定锂含量,计算吸附率:

$$E_a = (C_1V_1 - C_2V_2)/(C_1V_1) \quad (3)$$

式中: E_a 为吸附率,%; C_0 、 C_1 分别为卤水、混合液中 Li^+ 的质量浓度,mg/L; V_0 、 V_1 分别为原料、混合液体积,L。

解吸过程:将0.10mol/L的 H_2SO_4 溶液通入完成上述吸附后的锰系吸附剂交换柱,控制流出液流速,待 H_2SO_4 溶液全部排出,加入一定量纯水进行冲洗,收集滤液和洗水测定锂浓度及锰浓度,解吸率 E_d 和溶损率 ω 的计算式为:

$$E_d = (C_3V_3)/m \quad (4)$$

$$\omega = (C_4V_3)/MX \quad (5)$$

式中: E_d 为解吸率,%; C_3 为混合液中 Li^+ 的质量浓度,mg/L; V_3 为混合液体积,L; m 为前次吸附过程负载锂离子质量,mg; C_4 为混合液中锰的质量浓度,mg/L; M 为粒状锂吸附剂的活性组分质量; X 为粉末锂吸附剂中锰的质量分数。

1.5 吸附-解吸循环实验

根据动态吸附-解吸实验确定的最适宜操作条件开展卤水提锂循环实验,测定每次吸附-解吸过

程锂含量、锰含量,计算每次的锂吸附率、解吸率和锰溶损率。

1.6 测试和表征方法

利用火焰光度计测定溶液中锂离子含量;利用 SEM 仪观察吸附剂在造粒前后的表面形貌变化。

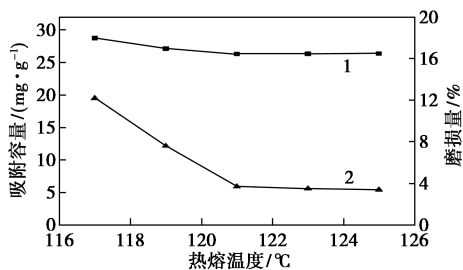
2 结果与讨论

2.1 吸附剂成型条件研究

EVA 热熔胶凝聚力大,熔融表面张力小,对所有的物质均有热粘结力,且具有优良的热稳定性、无毒害、无污染,被誉为“绿色胶粘”,引起越来越多的关注^[14-15]。目前,将 EVA 应用于锂吸附剂造粒的研究还未见报道,因此,笔者首次对 EVA 作锂吸附造粒的粘结剂的效果进行研究。

2.1.1 热熔温度

采用 EVA 热熔胶为粘结剂,其性能指标中的热熔温度为 117 ℉,因此将热熔温度范围设置在 115~125 ℉,EVA 质量分数为 16%。实验结果发现,当热熔温度为 115 ℉时,颗粒几乎无法挤出成型,因此仅列出 117~125 ℉的实验数据,结果如图 1 所示。由图 1 可知,当热熔温度为 117~119 ℉时,吸附剂磨损率较高,表明仍有少量 EVA 未充分熔融,造成粘结效果不佳;随着温度提高到 121 ℉,吸附剂磨损率迅速下降到 3.7%;继续增加温度,磨损率几乎不变,表明 121 ℉是比较理想的热熔温度,此时,吸附容量为 26.32 mg/g。



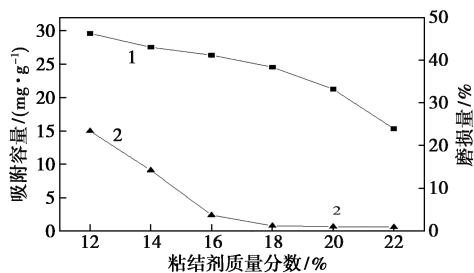
1—吸附容量;2—磨损率

图 1 热熔温度的影响

2.1.2 粘结剂质量分数

将 EVA 和锰系锂吸附剂粉末按不同质量比均匀混合,在 121 ℉条件下进行造粒,造粒完成后测试其吸附剂吸附性能和磨损率,结果如图 2 所示。由图 2 可知,吸附剂的磨损率随着粘结剂质量分数的增加逐渐降低,说明 EVA 的粘合性能优异;但由于粉体吸附剂被粘结剂粘连、包裹,致使有效吸附面积降低,吸附容量明显下降。综合考虑,粘结剂质量分

数为 18.0%较优,此时吸附容量为 24.56 mg/g,磨损率为 1.2%。

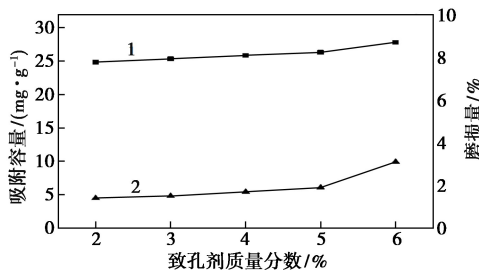


1—吸附容量;2—磨损率

图 2 粘结剂质量分数的影响

2.1.3 致孔剂质量分数

为避免引入新杂质,且便于转型液回收利用,采用碳酸锂作致孔剂,其在酸溶液中会溶出产生锂离子和二氧化碳,留下的孔道可以改善 Li⁺在吸附剂表面和内部的传质效率。在粘结剂质量分数为 18%、热熔温度为 121 ℉条件下,考察致孔剂质量分数对吸附剂吸附容量和磨损率的影响,结果图 3 所示。



1—吸附容量;2—磨损率

图 3 致孔剂质量分数的影响

由图 3 可知,随着致孔剂质量分数的增加,粒状吸附剂吸附容量缓慢上升,说明致孔剂有利于提高吸附容量,但致孔剂过多会使粒状吸附剂磨损率增加,综合考虑,较优的致孔剂质量分数为 5.0%,此时,吸附容量为 26.33 mg/g,磨损率为 1.9%。

2.1.4 粒状吸附剂表征

优化条件下的吸附剂造粒外观图如图 4 所示,将其命名为 EVA/HMO 复合吸附剂。



图 4 颗粒 EVA/HMO 复合吸附剂外观

在扫描电镜放大倍数为 10000 倍、加速极电压为 15 kV、分辨率为 26 μm 的条件下,粉末锰系锂吸附剂造粒前后的 SEM 扫描电镜图如图 5 所示。

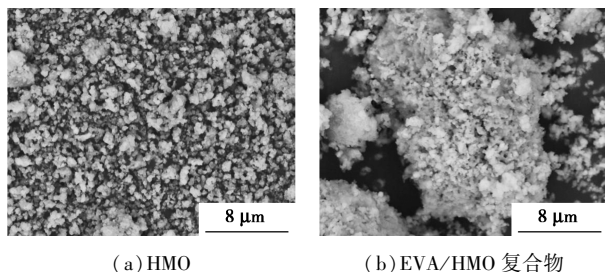


图 5 粉体吸附剂 HMO、EVA/HMO 复合物的 SEM 图

由图 5(a)可知,粉末吸附剂平均粒径极细、形态松散、体积较大,有较大的孔径结构,有利于离子的嵌入与迁出。而由图 5(b)中可以看出,粒状吸附剂在粘接剂的作用下聚合在一起,粒径较大、吸附剂有效面积减少,导致吸附容量下降,还有一些粉末状的吸附剂并未在粘接剂的作用下聚集在一起,导致颗粒吸附剂在使用中出现磨损,这与前面的实验结果相吻合。

2.2 粒状吸附剂动态吸附实验

2.2.1 吸附穿透曲线

取一定体积的卤水,加入质量分数为 3% 的 NaOH 溶液,调节溶液的 pH 约为 8.0,然后加入到装有 EVA/HMO 复合物的吸附柱中,控制流出速率为 4 mL/min,每隔一定流出液体积取样分析锂含量;卤水吸附结束后,加入一定体积的纯水清洗吸附剂柱,测定洗水中锂离子含量,根据实验数据建立吸附过程穿透曲线,结果如图 6 所示。

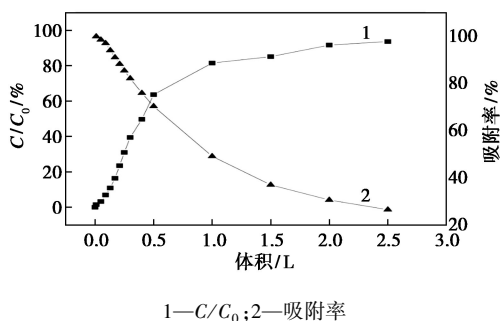


图 6 吸附穿透曲线

由图 6 中可以看出,当流出液体积从 0 增长到 0.5 L 时,溶液中 Li^+ 含量增长速度快,0.5 L 以后 Li^+ 含量增长变慢,最终溶液中 Li^+ 含量接近原料卤水中 Li^+ 含量。与此相反,流出液中 Li^+ 的吸附率呈

下降趋势,这主要是因为卤水中的锂离子不能完全被吸附剂吸收。为最大限度地回收卤水中的 Li^+ 同时提高吸附率,选择 250 mL 为卤水进料体积,此时 Li^+ 吸附率为 85.4%。

2.2.2 解吸曲线

在上述条件下完成吸附实验,向吸附柱通入一定体积 0.1 mol/L 的硫酸溶液,控制底部的流出速率为 5 mL/min,每隔一定体积取样分析锂质量浓度,建立解吸曲线,结果如图 7 所示。

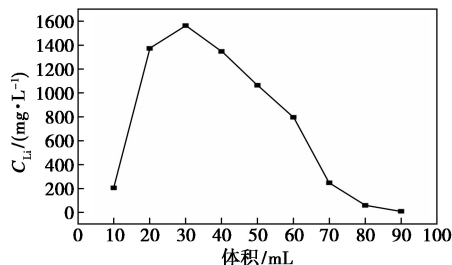


图 7 解吸曲线

由图 7 中可以看出,随着解吸液体积的增加, Li^+ 质量浓度迅速增加到峰值后急速下降,当解吸液体积为 90 mL 时,吸附上的 Li^+ 基本全部解吸出来,解吸率为 99.1%,因此解吸液体积为 90 mL 较优。

2.3 吸附剂循环性能

在上述优化条件下考察本粒状锰吸附剂的循环性能,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,经过 20 次循环,吸附率稳定在 85% 左右,解吸率保持在 100% 左右,锰锂离子的溶损率约为 1×10^{-3} %,表明该粒状吸附剂的吸附-解吸性能稳定,锰溶损率极低,具有良好的开发应用前景。

表 2 EVA/HMO 复合吸附剂循环实验数据

| 次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸附率/% | 85.5 | 85.7 | 86.0 | 85.9 | 85.7 | 85.4 | 86.0 |
| 解吸率/% | 99.5 | 100.9 | 101.3 | 99.7 | 100.6 | 99.8 | 98.6 |
| 锰溶损率/% | 0.008 | 0.006 | 0.006 | 0.005 | 0.004 | 0.005 | 0.003 |
| 次数 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 吸附率/% | 84.9 | 85.7 | 85.1 | 84.6 | 85.6 | 86.2 | 84.5 |
| 解吸率/% | 100.2 | 101.1 | 100.7 | 101.3 | 102.9 | 99.3 | 98.3 |
| 锰溶损率/% | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.005 | 0.003 |
| 次数 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | |
| 吸附率/% | 83.9 | 84.4 | 83.6 | 84.1 | 85.3 | 84.8 | |
| 解吸率/% | 99.9 | 98.5 | 99.7 | 101.3 | 100.5 | 100.4 | |
| 锰溶损率/% | 0.004 | 0.005 | 0.005 | 0.006 | 0.006 | 0.004 | |

3 结论

(1) 造粒条件研究结果表明, EVA 质量分数为 18%、碳酸锂质量分数为 5%、热熔温度为 121 ℃ 的条件下, 制备的粒状吸附剂 EVA/HMO 形态最佳、磨损量低, 其吸附容量为 26.35 mg/g。

(2) 粒状 EVA/HMO 吸附剂动态吸附研究结果表明, 卤水用量 250 mL 时, 锂离子吸附率为 85.4%; 解吸液用量为 90 mL 0.1 mol/L H₂SO₄ 时, 解吸率为 99.1%。

(3) 在优化条件下进行 20 次连续实验, 锂吸附率在 85% 左右, 解吸率在 100% 左右, 锰离子溶损率约为 1×10⁻³%, 表明该粒状吸附剂提锂效果良好, 锰溶损率极低, 极具工业应用前景。

参考文献

- [1] 苏慧, 朱兆武, 王丽娜, 等. 从盐湖卤水中提取与回收锂的技术进展及展望[J]. 材料导报, 2019, 33(7): 2119-2126.
- [2] 王龙, 李艳, 陈多福. 纳米氧化锰离子筛提取卤水溶液中锂的实验研究[J]. 地球化学, 2017, 46(4): 373-379.
- [3] Grosjean C, Miranda P H, Perrin M, *et al.* Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2012, 16(3): 1735-1744.
- [4] Yang Shanshan, Ruan Huimin, Shen Jiangnan, *et al.* Preparation methods and analyses of structural performance of spinel type lithium manganese oxide ion sieves [J]. *Chemical Industry & Engineering Progress*, 2015, 34(6): 1690-1698.
- [5] Sun Shuying, Xiao Jiali, Wang Jin, *et al.* Synthesis and adsorption properties of Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ by a combination of redox precipitation and solid-phase reaction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(40): 15517-15521.
- [6] Dong Dianquan, Wang Yongshun, Fang Chao. Preparation and adsorption properties of porous doped titanium series [J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(7): 2812-2817.
- [7] Xiao G, Tong K, Zhou L, *et al.* Adsorption and desorption behavior of lithium ion in spherical PVC-MnO₂ ion sieve [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(33): 10921-10929.
- [8] 解利昕, 陈小棉. Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄/PVDF 多孔膜的制备及提锂性能 [J]. *化工学报*, 2014, 65(1): 237-243.
- [9] Park M J, Nisola G M, Beltran A B, *et al.* Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li⁺ recovery from seawater desalination retentate [J]. *Chem Eng J*, 2014, 254: 73-81.
- [10] 王涛, 孟庆祥, 许海涛, 等. 纳米纤维锂离子筛吸附剂的制备及表征 [J]. *无机盐工业*, 2016, 48(3): 29-33.
- [11] Onodera Y, Iwasaki T, Hayashi H, *et al.* Preparation method and lithium adsorption property of LAMBDA-MnO₂-silica composite [J]. *Chem Lett*, 1990, 19: 1801-1804.
- [12] Hong, Hye-Jin, Park, In-Su, *et al.* Mobilization of hydrogen manganese oxide (HMO) on alpha-alumina bead (AAB) to effective recovery of Li⁺ from seawater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, (2): 71-78.
- [13] 柳睿, 伍攀羽, 石西昌, 等. 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, 29(4): 828-836.
- [14] 孙润鹤, 朱峰. 蜡对 EVA 热熔胶性能影响的研究 [J]. *广东化工*, 2016, 5(43): 84-85.
- [15] 李超, 王继琼. EVA 树脂生产技术及市场现状 [J]. *天津化工*, 2017, 3(31): 29-31. ■
- (上接第 149 页)
- [6] Berhe Gebreegziabher, Wang T S, Nam H. Adsorption of H₂S, NH₃ and TMA from indoor air using porous corncob activated carbon: Isotherm and kinetics study [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(4): 103234.
- [7] 朱春红, 章双杰, 陶志云, 等. 禽舍内氨气产生、危害及其有效减排措施 [J]. *家畜生态学报*, 2019, 40(6): 72-77.
- [8] 柯国洲, 张甜甜, 郑理慎, 等. 生物-光催化联用工艺在污泥臭气处理中的工程应用 [J]. *环境工程*, 2016, 34(11): 72-75.
- [9] 王涛. 污泥堆肥项目中除臭技术的选择与设计 [J]. *中国环保产业*, 2010, (4): 47-50.
- [10] Alinezhad E, Haghighi M, Rahmani F, *et al.* Technical and economic investigation of chemical scrubber and bio-filtration in removal of H₂S and NH₃ from wastewater treatment plant [J]. *J Environ Manage*, 2019, 241: 32-43.
- [11] 刘梦雪, 曾非凡, 文红平, 等. 生物滴滤塔/景观滤床工艺高效处理农村污水 [J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(5): 1094-1102.
- [12] 孙事昊, 彭永臻, 贾体沛, 等. 填料对生物滴滤塔去除市政污水处理厂恶臭气体运行效果的影响 [J]. *北京工业大学学报*, 2019, 45(5): 85-93.
- [13] Blázquez E, Bezerra T, Lafuente J, *et al.* Performance, limitations and microbial diversity of a biotrickling filter for the treatment of high loads of ammonia [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 91-99.
- [14] Kawase Y, Hirata A, Kojima T, *et al.* Improvement of biodegradation in compact co-current biotrickling filter by high recycle liquid flow rate: Performance and biodegradation kinetics of ammonia removal [J]. *Process Biochemistry*, 2014, 49(10): 1733-1740.
- [15] 张甜甜, 李建军, 岑英华, 等. 净化低浓度大风量恶臭气体的生物滴滤池中生物膜研究 [J]. *微生物学通报*, 2007, 34(6): 1052-1056.
- [16] 朱登磊, 赵修华. 生物滴滤塔处理含 H₂S 和 NH₃ 气体的中试研究 [J]. *化工环保*, 2009, 29(5): 438-441.
- [17] 徐晓军. 恶臭气体生物净化理论与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 284. ■