

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.004

聚苯乙烯基萃淋树脂的制备与性能

田应昕¹, 孟晓荣^{1,2,3}

(1. 西安建筑科技大学化学与化工学院, 西安 710055; 2. 陕西省膜分离重点实验室, 西安 710055;

3. 陕西省膜分离技术研究院有限公司, 西安 710055)

摘要: 为实现锂资源的高效环保提取, 采用真空灌注法将磷酸三丁酯(TBP)-二(2-乙基己基)磷酸酯(P204)和聚苯乙烯基AB-8大孔树脂制备成AB-TP萃淋树脂, 考察了萃取剂组分和大孔树脂类型对萃淋树脂制备及其对Li⁺萃取行为的影响, 并使用扫描电子显微镜与傅里叶变换红外光谱对制备的萃淋树脂进行表征。实验结果表明: 当萃取剂组分由80% TBP-20% P204+30 g/L Fe³⁺组成时最利于萃淋树脂制备和Li⁺的提取。当萃取剂与AB-8大孔树脂质量比为1:1时, AB-TP萃淋树脂对模拟卤水中Li⁺的平衡吸附量为1.2 mg/g。树脂萃取Li⁺行为的动力学分析表明AB-TP萃淋树脂对Li⁺的萃取符合二级动力学方程, 也就是反应是由化学步骤控制。

关键词: 锂; 萃淋树脂; 真空灌注; 磷酸三丁酯; 二(2-乙基己基)磷酸酯

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0022-07

Preparation and Properties of AB-TP Extract Resin

Tian Yingxin¹, Meng Xiaorong^{1,2,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China;

3. Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province Co., Ltd, Xi'an 710055, China)

Abstract : In order to realize the efficient and environmentally friendly extraction of lithium resources, tributyl phosphate (TBP)-bis (2-ethylhexyl) phosphate (P204) and polystyryl AB-8 macroporous resin were prepared into AB-TP extract resin by vacuum perfusion, the effects of extractant components and macroporous resin types on the preparation of extract resin and their effects on Li⁺ extraction behavior were investigated, the prepared resin was characterized by scanning electron microscopy and Fourier diffuse reflection infrared. The experimental results show that when the extractant component is composed of 80% TBP-20% P204 + 30 g/L Fe³⁺, it is most conducive to the preparation of extract resin and the extraction of Li⁺. When the mass ratio between extractant and AB-8 macroporous resin is 1:1, the equilibrium adsorption capacity of AB-TP extract resin for Li⁺ in simulated brine is 1.2 mg/g. The kinetic analysis of Li⁺ extraction behavior of the resin show that the absorption of lithium by AB-TP extract resin conform to the second-order kinetic equation, that is, the reaction is controlled by chemical steps.

Keywords : lithium ; extract resin ; vacuum perfusion ; tributyl phosphate ; bis(2-ethylhexyl) phosphate

随着新能源电池及电动汽车等产业的发展, 当今社会对锂资源的需求日益增长^[1], 我国在锂离子电池方面的相关研究也在近年来显著增多^[2-3]。2020年, 中国锂资源消耗量近2.5万t, 这其中75%以上是从澳大利亚进口的锂资源^[4]。根据中国地质调查局在2021年发布的《全球矿产资源储量评估报告》中提到的, 截至2020年底, 中国锂矿资源丰富,

达到1 914万t, 位列全球第五, 但其中绝大部分来源于盐湖卤水^[5], 且盐湖锂资源普遍存在镁锂比高的特点。镁和锂的化学性质相似, 因此增大了锂资源提取的难度^[6]。

目前, 针对我国高镁锂比盐湖中锂资源的提取方法主要有沉淀法、膜法、萃取法和吸附法^[7]。沉淀法对我国青海地区的盐湖卤水中Li⁺的回收率虽然

基金项目: 国家重点研究发展计划项目(2022YFC2904304-01)

联系人: 孟晓荣, 教授, 博士生导师, 主要从事聚合物材料改性和膜分离研究

收稿日期: 2023-03-01

引用格式: 田应昕, 孟晓荣. 聚苯乙烯基萃淋树脂的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(5): 22-28, 61.

Tian Yingxin, Meng Xiaorong. Preparation and properties of AB-TP extract resin[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 22-28, 61.

可达到80%以上,但沉淀过程中产生了大量胶体,且过滤难度大,不利于后续操作中锂的分离^[8-9]。纳滤膜中掺入适量 Cu^{2+} 不仅可以实现金属配位膜结构,还能够增强膜的抗菌性,此时改性纳滤膜依然能获得较高的渗透通量及锂镁分离效率^[10],然而由于膜污染,运行10 h后膜的通量不足初始通量的80%。Ding等^[11]制备的锂吸附剂,在60次循环中基本保持吸附容量不变,且锂镁的选择性系数达到9.57,但是吸附剂的制备方法复杂很难实现工业化。苏慧等^[12]在原有磷酸三丁酯(TBP)- FeCl_3 体系中加入2-乙基己基磷酸2-乙基己基酯(P507),初步解决了传统萃取法中强酸反萃剂导致的萃取剂降解。然而萃取法对有机相使用量多,提取效率低,且在萃取-洗涤-反萃的工艺流程中常伴随着萃取剂的流失和萃取性能的下降。萃淋树脂法是将萃取和吸附法相结合,利用多孔树脂内部丰富的孔洞使溶液与树脂表面负载的萃取剂迅速充分接触^[13],既能拥有萃取剂对离子的高选择性,又能够避免溶剂萃取中存在第三相、分相困难等问题。还有一些研究表明相比于液液萃取,萃淋树脂可以减少萃取剂的溶损,且对萃取的动力学有一定的改善^[14]。Fan等^[15]利用真空灌注法将二(氯苯基)二硫代磷酸(BCPDTPA)和三(2-乙基己基)磷酸(TEHP)与聚甲基丙烯酸酯XAD-7型大孔树脂结合,制备出BCPDTPA/XAD-7萃淋树脂,在硝酸溶液中成功实现镅(III)和钆(III)的分离。近年来,关于萃淋树脂的研究主要集中在稀土元素的分离和提取,但应用于锂元素的研究尚未见报道。

笔者采用了真空灌注法将三元萃取体系TBP-二(2-乙基己基)磷酸酯(P204)- FeCl_3 负载在聚苯乙烯(PS)基AB-8型大孔吸附树脂上,制备出了可以从模拟卤水中提取 Li^+ 的AB-TP萃淋树脂。探讨了大孔树脂种类的选择和萃取剂的组成与用量,通过树脂的表面形貌、表面官能团分析和树脂对 Li^+ 的吸萃实验研究了萃淋树脂提锂性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

磷酸三丁酯:分析纯,西安化学试剂厂;

二(2-乙基己基)磷酸酯:分析纯,西安化学试剂厂;

FeCl_3 :分析纯,西安化学试剂厂;

PS基大孔树脂:AB-8型,安徽三星树脂有限公司。

1.2 仪器及设备

旋转蒸发器:RE-52AA型,上海亚荣生化仪器厂;

电感耦合等离子体原子发射光谱仪:ICP-5000型,日本Shimadzu公司;

傅里叶变换红外光谱仪:IS50型,美国Thermo Electron公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU8020型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) 萃取剂的制备。

将磷酸三丁酯和二(2-乙基己基)磷酸酯按照表1配比配置成有机相。4 mol/L MgCl_2 与不同浓度的 FeCl_3 配置成水相。在有机相与水相相比O/A=1的条件下混合置于分液漏斗内,振荡摇晃充分后静置,使油水相彻底分层,取上层有机相为萃取剂。

表1 萃取剂物料配比

萃取剂编号	Fe^{3+} 浓度/(g·L ⁻¹)	TBP体积分数/%	P204体积分数/%
1 [#]	20	50	50
2 [#]	20	60	40
3 [#]	20	70	30
4 [#]	20	80	20
5 [#]	30	50	50
6 [#]	30	60	40
7 [#]	30	70	30
8 [#]	30	80	20
9 [#]	30	85	15
10 [#]	40	80	20
11 [#]	40	70	30
12 [#]	40	90	10

(2) 萃淋树脂的制备。

通过真空灌注法在室温下让大孔树脂、萃取剂和适量无水乙醇混合置于旋转蒸发器内,真空反应1 h,再升温至40 °C反应,待乙醇挥发至树脂呈分散的颗粒状后从旋转蒸发器中取出,在30 °C烘箱中放置12 h。

1.4 测试与表征

(1) 萃淋树脂对 Li^+ 的吸萃性能实验。

将0.2 g萃淋树脂放入5 mL含200 mg/L Li^+ 的模拟卤水中,在室温下振荡使其充分反应,每隔一段时间取适量上层清液,用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定 Li^+ 的浓度,以如下所示公式计算其去除率 E ,并用差减法求出 Li^+ 的吸附容量 Q (mg/g)及分配比 D 。

$$E = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (2)$$

$$D = V(C_0 - C)/(C \times m) \quad (3)$$

式中: V 为料液的体积, mL; C_0 为料液中 Li 的起始浓度, mg/L; C 为萃取后溶液中 Li 的浓度, mg/L; m 为萃淋树脂的质量, g。

(2) 表面微观形貌观察。

萃淋树脂喷金处理后, 用 SEM 观察其形貌。

(3) 萃淋树脂表面官能团红外分析。

取少量烘干至恒重的样品, 与溴化钾粉末混合研磨, 压片后进行扫描, 扫描次数为 32 次。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂组成的优化

根据表 1 中的物料比将 Fe^{3+} 预先负载进有机相内制备萃取剂。10[#] ~ 12[#] 制备过程中油水相未分相, 无法成功获得萃取剂。1[#] ~ 4[#] 萃取剂分相过程迅速且彻底, 但由水相进入到有机相中的 Fe^{3+} 较少。5[#] ~ 8[#] 分相较慢但比较彻底, 且此时有机相中负载的 Fe^{3+} 较多。9[#] 分相速度很慢且可以观察到形成少量第三相。由参考文献[17]可知, 有机相组成不同时, 对 Fe^{3+} 的负载能力也不同, 当两相中物质的添加量不匹配时易出现分相困难问题, 且 Fe^{3+} 的添加量与 Li^+ 的萃取量呈正相关关系。有机相为 80%TBP-20%P204 时, 萃取剂能够负载 Fe^{3+} 浓度最大达到 30 g/L。当 Fe^{3+} 浓度继续增大时或者有机相组成变化时, 有机相无法完全溶解萃合物。以碘化煤油做溶剂, 将 1[#] ~ 9[#] 萃取剂与相同体积的碘化煤油混合, 在 O/A=1 条件下对模拟卤水中的 Li^+ 进行液液萃取, 结果如图 1 所示。 Fe^{3+} 含量一定时, P204 含量越少, Li^+ 萃取率越高, 此时 P204 对 Li^+ 的萃取有一定的抑制效果。卤水中的 Li^+ 以 $[\text{Li}(\text{TBP}_2)][\text{FeCl}_4]$ 的形式被萃取^[12], 有机相组成一致时, Fe^{3+} 含量越高, Li^+ 萃取率越高。使用 8[#], 9[#] 萃取剂时, Li^+ 的萃取率最高, 达到 30% 左右。考虑到制备过程中 9[#] 萃取剂存在第三相现象, 后续实验中不再使用。

2.2 大孔树脂的选择

不同大孔树脂在理化性质上存在一定差异, 其内部的空间立体结构不同, 对物质的吸附能力也不同^[6], 表 2 是所选用的三种不同型号聚苯乙烯基大孔树脂的理化性质。笔者选择 TBP-P204- FeCl_3 协同

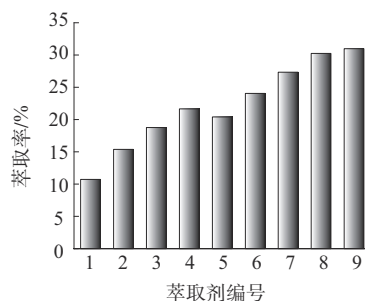


图1 萃取剂组成对 Li^+ 液液萃取效果的影响

溶剂萃取体系作为萃淋树脂的萃取剂, 为考察大孔树脂对萃取剂的负载能力, 统一使用上文 2.1 中提到的 8[#] 萃取剂分别在萃取剂质量分数为 45% 和 50% 的条件下制备萃淋树脂, 并考察其 120 min 内对模拟卤水料液中 Li^+ 的吸萃效果, 结果如图 2 所示。

表2 大孔树脂参数

树脂型号	平均孔径/nm	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
AB-8	12~16	480~520	0.73~0.77
CAD-40	7~8	450~500	0.73~0.77
X-5	29~30	500~600	1.20~1.24

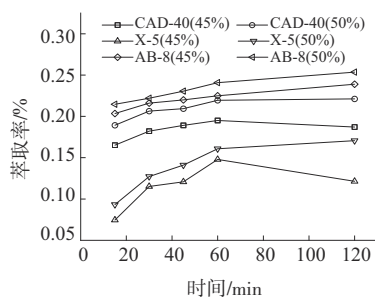


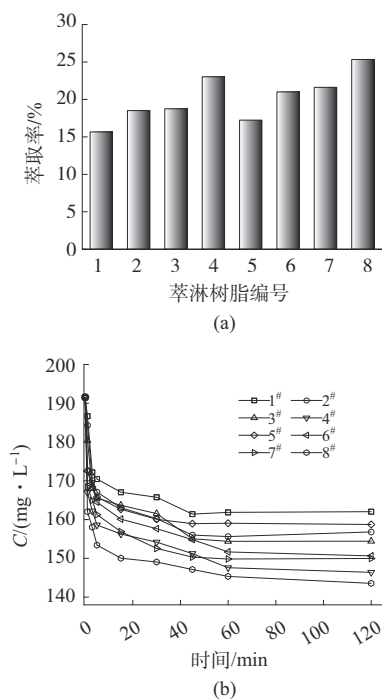
图2 树脂类型对 Li^+ 萃取率的影响

由表 2 及图 2 可知, X-5 树脂拥有较大的比表面积和孔容, 但所制备的 X-5 系列萃淋树脂对锂的吸萃效果最差, 萃取率最高只有 15%, 萃淋树脂的萃取剂一般填充在球体颗粒之内, X-5 大孔树脂的平均孔径过大, 不利于萃取剂在树脂内部的稳定负载。CAD-40 大孔树脂的孔径只有 7 nm 左右, 而萃取剂主要有黏度较大的有机物组成, 表面张力较大, 树脂孔径较小时萃取剂可能难以进入到树脂内部。可以观察到萃取剂含量为 50% 时, CAD-40 萃淋树脂颗粒之间黏附在一起, 这是部分未能进入树脂内部的萃取剂。AB-8 系列萃淋树脂对 Li^+ 表现出良好的萃取效果, 因此后续选择 AB-8 大孔树脂来制备萃淋树脂。

2.3 AB-TP 萃淋树脂的制备

将 1[#] ~ 8[#] 萃取剂分别和相同质量的 AB-8 大孔树脂通过 1.3 中所述方法制备成 1[#] ~ 8[#] 萃淋树脂。

萃淋树脂对 Li^+ 的萃取机理与液液萃取体系中相同,图3a表明萃淋树脂和图1中相应萃取剂对 Li^+ 的萃取效果基本呈同一趋势。 $8^\#$ 萃淋树脂对 Li^+ 的萃取率最高,可以达到25%左右,因此后续实验中选择80%TBP-20%P204+30 g/L Fe^{3+} 为萃取剂,并且将此萃取剂与AB-8型大孔树脂制备而成的萃淋树脂命名为AB-TP萃淋树脂。图3b展示了 $1^\# \sim 8^\#$ 萃淋树脂120 min内对 Li^+ 的吸萃行为。八种树脂对 Li^+ 的吸萃行为规律相同,萃淋树脂放入到料液中后,5 min内 Li^+ 浓度迅速降低,5 min后反应的速度逐渐变慢,60 min时料液中 Li^+ 浓度已经基本不再变化,表明萃淋树脂对 Li^+ 的吸萃反应达到平衡。



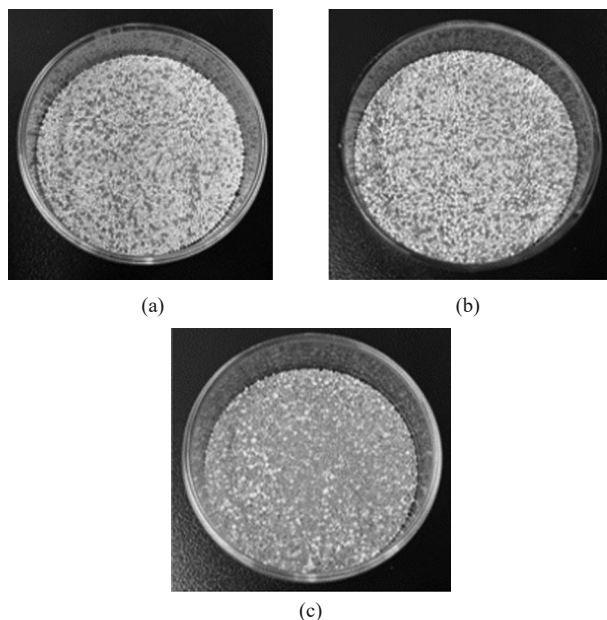
a— Li^+ 的萃取率;b—溶液中 Li^+ 浓度的变化

图3 萃取剂组成对AB-8系列萃淋树脂吸萃 Li^+ 效果的影响

2.4 萃取剂质量分数的优化

图4是不同萃取剂含量下AB-TP萃淋树脂外观图,AB-8大孔树脂为白色球形颗粒,萃取剂加入后,AB-TP萃淋树脂中部分白色颗粒变成黄色,表明萃淋树脂中成功掺入了含 Fe^{3+} 萃取剂。萃取剂含量不同时,萃淋树脂颗粒中黄色颗粒占比也不同。

图5为不同萃取剂含量下AB-TP萃淋树脂对模拟卤水中 Li^+ 的萃取率,根据萃取剂在萃淋树脂中所占的质量比 x ,分别将树脂命名为AB-TP $_x$ 。在不添加萃取剂的情况下,AB-8大孔树脂对模拟卤水中的 Li^+ 只有不到3%的萃取率。萃取剂的质量分数小于50%时, Li^+ 的萃取率随着萃取剂含量的升高而增



萃取剂质量分数:a—41%;b—50%;c—60%

图4 不同萃取剂用量的AB-TP树脂外观

大,此时萃淋树脂中萃取剂量越多,就能产生更多与 Li^+ 结合的位点。萃取剂质量分数50%时, Li^+ 的萃取率最大。当萃淋树脂中萃取剂质量分数超过50%以后, Li^+ 的萃取率不再上升,在萃取剂含量达到60%以后,树脂对 Li^+ 的提取效果略微下降。树脂内部和表面都负载过量萃取剂时^[18],会影响对离子的吸萃效果。此时溶液中的 Li^+ 只能和树脂表面的少量萃取剂反应,无法快速深入到树脂内部,不利于萃淋树脂对 Li^+ 发生吸萃,因此确定AB-TP萃淋树脂中添加的萃取剂质量分数为50%。

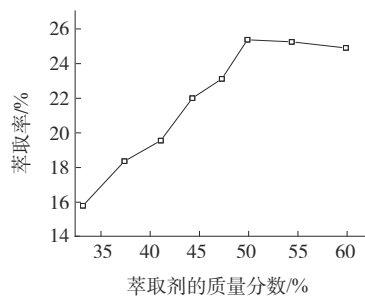
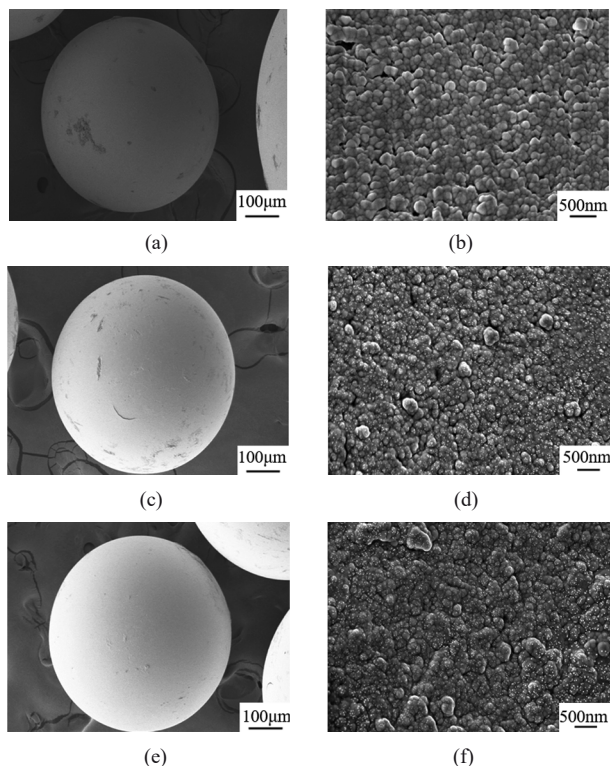


图5 萃取剂用量对AB-TP树脂吸萃 Li^+ 效果的影响

2.5 萃淋树脂的表面形貌

图6中a,b是清洗烘干后的AB-8大孔树脂的SEM图,树脂表面可以看到明显的孔隙,与大孔树脂本身的特点相一致。图6中c,d为萃取剂含量为50%的AB-TP $_{0.5}$ 萃淋树脂,可以看到在加入萃取剂之后,树脂表面更加光滑,表面孔的数量明显减少。图6中e,f为AB-TP $_{0.6}$ 萃淋树脂的表面形貌,此时萃淋树脂表面的孔几乎消失,树脂表面被一层萃取剂

包裹着。萃取剂在树脂中的分布会影响着萃淋树脂的分离提取性能^[19]。结合图5验证了树脂中萃取剂超过50%以后,会堵塞在大孔树脂的孔洞和表面,萃取剂分布极其不均匀,能够参与吸萃反应的活性位点减少,不利于 Li^+ 的提取。



a,b—AB-8大孔树脂;c,d—AB-TP_{0.5}树脂;c,f—AB-TP_{0.6}树脂
图6 萃淋树脂的表面形貌

2.6 萃淋树脂的红外谱图

对萃取剂、AB-8大孔树脂和AB-TP_{0.5}树脂进行红外扫描,见图7所示。结果表明,经处理后,萃淋树脂相较于原始树脂,最显著区别出现在了2 962, 1 266, 1 030 cm^{-1} 处。其中,2 962 cm^{-1} 属于 $-\text{CH}_3$ 的特征峰,AB-8大孔树脂属于苯乙烯聚合物,只有一 CH_2 (2 926 cm^{-1}),而无 $-\text{CH}_3$ 结构;1 266 cm^{-1} 和1 030 cm^{-1} 处分别是 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{C}$ (脂肪族)的典型特征峰^[20],该峰同样出现在了萃取剂的特征图谱,萃取

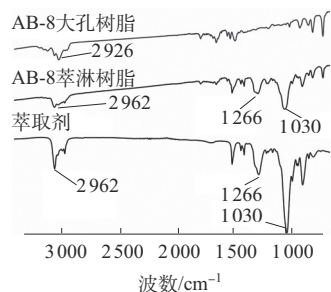


图7 萃淋树脂的红外谱图

剂中有机成分主要为磷脂类[双(2-乙基己基)磷酸酯,磷酸三丁酯]。正是这些物质使树脂引入了 $\text{P}=\text{O}$, $\text{O}-\text{C}$ (脂肪族)和 $-\text{CH}_3$ 结构。这就说明处理之后,萃取剂成功附着在了树脂上。

2.7 时间对吸萃的影响

通过1.4中的公式(2)可以得到AB-TP_{0.5}树脂对 Li^+ 的吸附量,以吸附量对时间作图,得到图8。AB-TP_{0.5}萃淋树脂在和料液接触后,迅速对 Li^+ 发生吸萃,1 min内对 Li^+ 的吸附量达到吸附平衡容量的50%以上,充分体现出萃淋树脂的高效率。萃淋树脂中的萃取剂被分散成微小液滴分布在大孔树脂内部丰富的孔洞中,增加了萃取剂与溶液的接触^[21],因此溶液中的 Li^+ 更容易被提取,此时树脂对 Li^+ 的平衡吸附量可以达到1.2 mg/g。

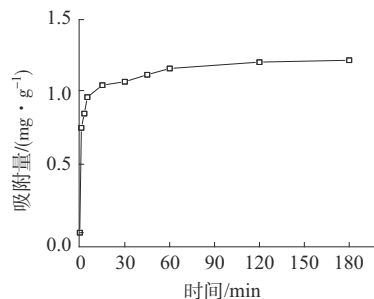
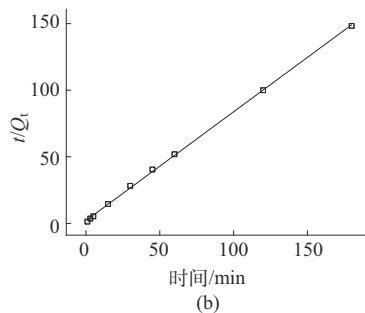
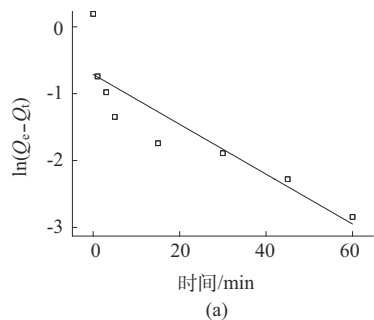


图8 AB-TP_{0.5}树脂吸附速率曲线

通过上述实验数据计算可以得出AB-TP_{0.5}树脂平衡时吸附量 Q_e 和某一时刻吸附量 Q_t ,并进行准一级和准二级吸附动力学模型的拟合^[22]。图9为两种



a—准一级动力学模型拟合曲线;b—准二级动力学模型拟合曲线

图9 动力学模型拟合曲线

动力学模型的模拟曲线,表3为拟合后得到的动力学参数,其中 k_1 和 k_2 分别是一级动力学和二级动力学反应速率常数。从表3可以看到准二级动力学相关系数 R_2^2 (0.999)要高于准一级动力学 R_1^2 (0.762),同时由准二级动力学模型计算获得的理论平衡吸附容量与实际实验中获得的平衡吸附容量吻合较好,更能表明该萃淋树脂对 Li^+ 的吸附符合准二级动力学模型,也就是说吸附动力学主要受化学作用控制,而不是受物质传输步骤控制。

表3 AB-TP树脂对锂的吸附动力学参数

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$Q_1(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1	R_1^2	$Q_2(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_2	R_2^2
0.491	0.037	0.762	1.224	325.599	0.999

2.8 温度对吸萃的影响

考察了不同温度下,AB-TP_{0.5}树脂对 Li^+ 的吸萃行为,并按照公式(3)计算出 Li^+ 的静态分配比 D 。图10以 $\lg D$ 对 $1/T$ 作图所得,从图中可以看出, $\lg D$ 与 $1/T$ 呈一定的线性关系, $\lg D$ 随着 $1/T$ 的升高而增大,也就是说分配比 D 随着温度的升高而下降,即高温不利于反应的进行,因此后续实验中均不需要在实验过程中加热。

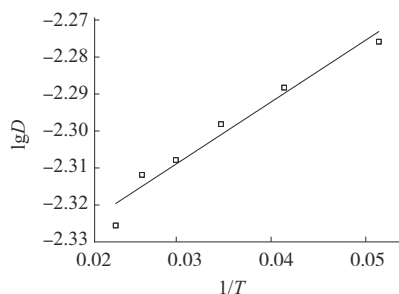
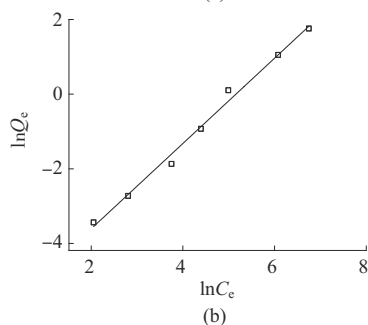
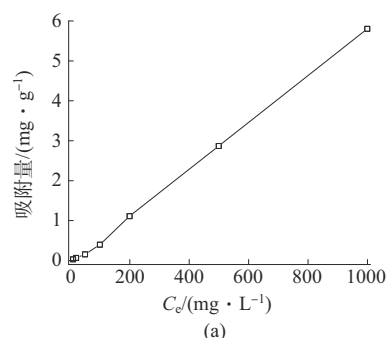


图10 温度对 Li^+ 吸萃效果的影响

2.9 吸附等温线

图11由不同浓度锂溶液中的AB-TP_{0.5}树脂的吸附容量 Q_e 对平衡浓度 C_e 作图及 $\lg Q_e$ 对 $\lg C_e$ 作图而得^[23]。图11a为AB-TP_{0.5}树脂的吸附等温线, Li^+ 的吸附量随着料液中锂浓度的上升而增大。树脂内部的吸附位点数量是一定的,锂浓度较低时,离子之间的竞争比较小,随着离子浓度的升高,更多 Li^+ 可以和萃淋树脂上的位点结合被提取到树脂中去。参照三元液液萃取体系对锂的萃取效果^[17],发现当料液中锂离子浓度为5 g/L时,使用液液萃取时,1 g萃取剂可以提取1.51 mg的锂。图11a显示,AB-TP_{0.5}树脂对 Li^+ 的最大吸附量可达5.8 mg/g,使用萃淋树脂显著提升了锂的提取效果。

根据吸附等温模型可以进一步探究萃淋树脂与锂之间的相互作用。目前使用最广泛的是弗兰德里希(Freundlich)和朗缪尔(Langmuir)这两种吸附等温式,通过比较笔者认为Freundlich吸附更适合描述本研究的提取过程,图11b是Freundlich吸附模型拟合曲线,此时拟合曲线的线性相关系数达到(0.99)。这表明AB-TP树脂对锂吸附是多层吸附,这是因为萃淋树脂的制备中萃取剂在树脂内部分布并不均匀,因此吸附位点的分布也不均匀。



a—树脂的吸附等温线;b—Freundlich吸附模型拟合曲线

图11 树脂的吸附等温线和Freundlich吸附模型拟合曲线

3 结论

(1) 采用真空灌注法将TBP-P204- Fe^{3+} 三元萃取体系组成的萃取剂与AB-8大孔树脂负载在一起,成功制备了AB-TP萃淋树脂,通过红外和SEM验证了萃取剂成功附着在树脂中,并且可以成功从模拟卤水中提取锂。

(2) 考察了萃取剂组成、萃取剂含量和大孔树脂种类等因素对萃淋树脂吸萃 Li^+ 效果的影响,由80%TBP-20%P204+30 g/L Fe^{3+} 的萃取剂在萃取剂质量分数50%条件下制备的AB-TP_{0.5}萃淋树脂对锂 Li^+ 的吸萃效果最好,对模拟卤水中 Li^+ 的平衡吸附量为1.2 mg/g。

(3) 探讨了时间和温度对萃淋树脂对 Li^+ 吸萃行为的影响,动力学研究表明树脂对锂的吸萃行为符合准二级动力学模型,温度升高不利于反应的进行,萃淋树脂对 Li^+ 的提取效果显著高于液液萃取。

参考文献

- [1] Ye Z, Wei S, Rui X, et al. Lithium extraction from water Lithium resources through green electrochemical-battery approaches: A comprehensive review-Science direct[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 285. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124905.
- [2] 马平川, 刘杲珺, 杜敬然, 等. 锂离子电池用溶剂型 PVDF 混涂隔膜制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1):38-42.
Ma Pingchuan, Liu Gaojun, Du Jingran, et al. Preparation and properties of hybrid coated separator of solvent type PVDF for Lithium battery[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):38-42.
- [3] 丁元清, 贺辛亥, 李建伟, 等. PVDF/类石墨相氮化碳电纺锂电池隔膜制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(8):1-9.
Ding Yuanqing, He Xinhai, Li Jianwei, et al. Preparation and properties of PVDF/g-C₃N₄ electrospun lithium ion-battery separator[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):1-9.
- [4] 赵连征, 汪鹏, 汤林彬, 等. 中国锂元素动态物质流及关键驱动因素分析[J]. 科技导报, 2022, 40(21):100-109.
Zhao Lianzheng, Wang Peng, Tang Linbin, et al. Dynamic material flow and key driving factors of Lithium in China[J]. Science and Technology Review, 2022, 40(21):100-109.
- [5] 王卓, 黄冉笑, 吴大天, 等. 盐湖卤水型锂矿基本特征及其开发利用潜力评价[J]. 中国地质: 1-24[2023-03-22]. DOI: 11.1167.P.20220927.1101.002.
Wang Zhuo, Huang Ranxiao, Wu Datian, et al. Basic characteristics and development potential evaluation of brine-type Lithium deposits in salt lakes[J]. Geology of China: 1-24[2023-03-22]. DOI: 11.1167.P.20220927.1101.002.
- [6] 赵旭, 张琦, 武海虹, 等. 盐湖卤水提锂[J]. 化学进展, 2017, 29(7): 796-808.
Zhao Xu, Zhang Qi, Wu Haihong, et al. Extraction of Lithium from salt lake brine[J]. Progress in Chemistry, 2017, 29(7):796-808.
- [7] 丁涛, 郑绵平, 张雪飞, 等. 盐湖卤水提锂技术及产业化发展[J]. 科技导报, 2020, 38(15):16-23.
Ding Tao, Zheng Mianping, Zhang Xuefei, et al. Development of Lithium extraction technology and industrialization in brines of salt lake[J]. Science & Technology Review, 2020, 38(15):16-23.
- [8] 钟辉, 杨建元. 高镁锂比盐湖卤水中制取碳酸锂的方法: CN1335262 A [P]. 2002-02-13.
Zhong Hui, Yang Jianyuan. Method for preparing Lithium carbonate from brine from salt lake with high magnesium-Lithium ratio: CN1335262 A [P]. 2002-02-13.
- [9] 钟辉, 许惠. 一种硫酸镁亚型盐湖卤水镁锂分离方法: CN1307104C [P]. 2007-03-28.
Zhong Hui, Xu Hui. Separation method of magnesium Lithium in salt lake brine subtype magnesium sulfate: CN1307104C [P]. 2007-03-28.
- [10] Wang, Li Rehman, Danyal Sun, et al. Novel positively charged metal-coordinated nanofiltration membrane for lithium recovery [J]. ACS applied materials & interfaces, 2021, 13(14). DOI:10.1021/acsami.1c02252.
- [11] Ding T, Zheng M, Lin Y. Adsorption of Li(I) ions through new high-performance electrospun PAN/Kaolin nanofibers: A combined experimental and theoretical calculation[J]. ACS omega, 2022, 7(13):11 430-11 439.
- [12] Su H, Li Z, Zhang J, et al. Recovery of lithium from salt lake brine using a mixed ternary solvent extraction system consisting of TBP, FeCl₃ and P507[J]. Hydrometallurgy, 2020, 197. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105487.
- [13] 朱帅帅, 肖芝, 周晓东, 等. 多孔聚丙烯酸钠高吸水性树脂的合成及表面改性[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6):48-54.
Zhu Shuaishuai, Xiao Zhi, Zhou Xiaodong, et al. Synthesis and surface modification of porous sodium polyacrylate superabsorbent resin[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6):48-54.
- [14] 李华昌, 周春山, 符斌. 萃淋树脂技术及其在湿法冶金中的应用[J]. 有色金属, 2001(1):70-73.
Li Huachang, Zhou Chunshan, Fu Bin. Extraction resin technology and its application in hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals, 2001(1):70-73.
- [15] Fan J, Duan L, Wang Y, et al. Assembly of a polymer-based extraction resin and separation of minor actinides[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2020, 610. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.125473.
- [16] 高清伟. 磷酸三丁酯和磷酸三异辛酯的合成及其固定化研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
Gao Qingwei. Study on preparation and immobilization of tributyl phosphate and triisooctyl phosphate[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015.
- [17] 苏慧. 多组分协同溶剂萃取体系应用于高镁盐湖卤水提锂的研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.
Su Hui. Study on the Lithium recovery from salt lake brines containing high magnesium concentration using multiple component synergistic solvent extraction system[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2021.
- [18] 刘春晓. N235 萃淋树脂的制备及吸附锗的应用[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2019.
Liu Chunxiao. Preparation of N235 leaching resin and application of germanium adsorption[D]. Shenyang: Liaoning University, 2019.
- [19] 陈艳. 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯萃淋树脂的物理性能与分离性能的关系[J]. 分析化学, 2001(3):369.
Chen Yan. Relationship between physical properties and separation properties of 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester extract resin[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2001(3):369.

(下转第 61 页)