



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115837265 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 24

(21) 申请号 202211501172.8

B01J 20/30 (2006.01)

(22) 申请日 2022.11.28

(71) 申请人 云汇环保科技南通有限公司

地址 226000 江苏省南通市经济技术开发区和兴路32号南通鸿程工业园(欧美工业园5号厂房)

(72) 发明人 刘敬印 李毅 刘立忠 赵立斌
提运伟 朱晓邢

(74) 专利代理机构 南通云创慧泉专利代理事务所(普通合伙) 32585

专利代理师 邵永永

(51) Int. Cl.

B01J 20/06 (2006.01)

G22B 26/12 (2006.01)

G22B 3/20 (2006.01)

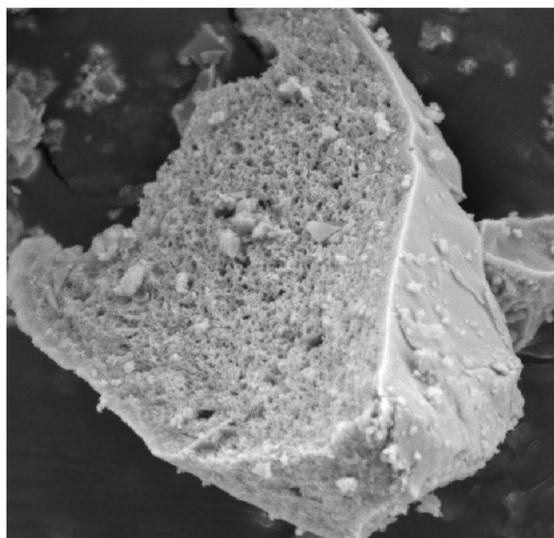
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种锰基氧化物锂离子筛及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明属于海底光缆技术领域,公开了一种锰基氧化物锂离子筛及其制备方法与应用,包括以下步骤:S1:将固态自聚单体试剂、固态总金属盐直接混合,固态总金属盐为固态锰盐和固态锂盐的混合;S2:将步骤S1中固态混合物放入坩埚并置于马弗炉中;S3:直接以空气为气氛,以1~10℃的升温速度将固态混合物升温至750~950℃,并维持温度1~3h;S4:将S3中锂锰氧化物锂材料浸入盐酸溶液中进行锂离子交换,获得锂离子筛材料,上述方法工艺简单,一步即可获得最终产物,制备的锂离子筛材料在盐湖提锂等领域具有较好的应用前景和经济效益。



1. 一种锰基氧化物锂离子筛的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:将固态自聚单体试剂、固态总金属盐直接混合,所述固态总金属盐为固态锰盐和固态锂盐的混合;

S2:将步骤S1中固态混合物放入坩埚并置于马弗炉中;

S3:直接以空气为气氛,以1~10°C的升温速度将固态混合物升温至750~950°C,并维持温度1~3h,煅烧结束后获得锂锰氧化物;

S4:将S3中锂锰氧化物锂材料浸入盐酸溶液中进行锂离子交换,获得锂离子筛材料。

2. 根据权利要求1所述的一种锰基氧化物锂离子筛的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中固态自聚单体试剂为柠檬酸、马来酸、乙二胺四乙酸中的一种或多种组合。

3. 根据权利要求1所述的一种锰基氧化物锂离子筛的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中固态锰盐为固态醋酸锰、硫酸锰、氯化锰。

4. 根据权利要求1所述的一种锰基氧化物锂离子筛的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中固态锂盐为固态醋酸锂、氯化锂、硫酸锂和硝酸锂。

5. 根据权利要求1所述的一种锰基氧化物锂离子筛的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中固态自聚单体试剂与固态总金属盐的摩尔比为0.5:1~5:1。

6. 根据权利要求5所述的一种锰基氧化物锂离子筛的制备方法,其特征在于,所述固态总金属盐中固态锰盐和固态锂盐的摩尔比为2:1。

7. 根据权利要求1所述的一种锰基氧化物锂离子筛的制备方法,其特征在于,所述步骤S4中盐酸溶液浓度为0.1~3mol/L,浸渍交换时间为5~24h。

8. 根据权利要求1-7任意一项所述的制备方法制备得到的锰基氧化物锂离子筛。

9. 权利要求8所述的锰基氧化物锂离子筛在锂提取中的应用。

一种锰基氧化物锂离子筛及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂元素提取技术领域,具体涉及一种锰基氧化物锂离子筛及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 我国青海盐湖拥有大量的锂资源,采用盐湖卤水提锂,能够得到较高浓度的氯化锂混合溶液,再将其与碳酸盐沉锂反应,可制备得到碳酸锂产品,锂离子筛(LIS)是一种低毒、低成本、化学稳定性高、吸锂能力强的锂离子吸附剂,被认为是最有前途的提锂试剂,一般来说,LIS分为锂锰氧化物(LMO)和锂钛氧化物(LTO)类型,LMO型LIS是最受欢迎的锂吸附剂,因为它具有优越的锂选择性、高锂吸附能力和优异的再生性能,相比之下,LTO型LIS由于其较大的钛氧键能而具有更稳定的分子结构,然而,与LMO型LIS相比,LTO类型LIS的锂吸附率相对较慢。

[0003] 如中国专利(CN202210732462.7)公开了一种钛系锂离子筛无机复合吸附提锂材料及其制备方法,该方法是将钛系锂离子筛或其前驱体与调节剂、固化剂和树脂单体混合,在一定温度下高分子单体发生聚合反应并逐渐固化,在该过程中,通过挤压或喷雾干燥制备成特定形状颗粒材料,然后在无氧条件下进行高温焙烧,经酸处理后获得碳支撑的钛系锂离子筛无机/无机复合提锂材料;中国专利(CN202110062640.5)公开了一种高吸附容量锂离子筛颗粒的制备方法,所述的锂离子筛颗粒是将锂离子筛粉体砂磨后与无机粘结剂混合喷雾干燥,制得的微米级颗粒与模板造孔剂混合,在造粒设备中与水性树脂乳液混合造粒,通过加热完成干燥及固化过程,最后经过酸浸水洗后制得。

发明内容

[0004] 为解决上述问题,本发明提供了一种锰基氧化物锂离子筛及其制备方法与应用,采用简便的方法经过一步煅烧法快速制备出一种高效锰基氧化物锂离子筛,并且提供此材料在锂提取中的应用。

[0005] 本发明提供的技术方案如下:

[0006] 一种锰基氧化物锂离子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0007] S1:将固态自聚单体试剂、固态总金属盐直接混合,固态总金属盐为固态锰盐和固态锂盐的混合;

[0008] S2:将步骤S1中固态混合物放入坩埚并置于马弗炉中;

[0009] S3:直接以空气为气氛,以1~10℃的升温速度将固态混合物升温至750~950℃,并维持温度1~3h,煅烧结束后获得锂锰氧化物;

[0010] S4:将S3中锂锰氧化物锂材料浸入盐酸溶液中进行锂离子交换,获得锂离子筛材料。

[0011] 进一步的,步骤S1中固态自聚单体试剂为柠檬酸、马来酸、乙二胺四乙酸中的一种或多种组合。

- [0012] 进一步的,步骤S1中固态锰盐为固态醋酸锰、硫酸锰、氯化锰。
- [0013] 进一步的,步骤S1中固态锂盐为固态醋酸锂、氯化锂、硫酸锂和硝酸锂。
- [0014] 进一步的,步骤S1中固态自聚单体试剂与固态总金属盐的摩尔比为0.5:1~5:1。
- [0015] 进一步的,固态总金属盐中固态锰盐和固态锂盐的摩尔比为2:1。
- [0016] 进一步的,步骤S4中盐酸溶液浓度为0.1~3mol/L,浸渍交换时间为5~24h。
- [0017] 本发明还提供了一种上述中任一项的制备方法制备得到的锰基氧化物锂离子筛。
- [0018] 本发明还提供了一种上述锰基氧化物锂离子筛在锂提取中的应用。
- [0019] 综上所述,本发明的有益效果是:
- [0020] (1)通过一步煅烧固态混合物直接制备锰基氧化物锂离子提取剂,其原料廉价易得,工艺操作简便,节约了生产成本。
- [0021] (2)固态自聚合单体受热发生自聚合反应形成的复杂衍生聚合物有利于形成特殊结构的锂锰氧化物锂离子筛,能够提高材料对锂离子的捕获能力。

附图说明

- [0022] 图1为本发明实施例1所制得锰基氧化物锂离子筛的SEM图。

具体实施方式

- [0023] 为了加深对本发明的理解,下面将结合实施例对本发明作进一步详述,以下实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明保护范围的限定。
- [0024] 本发明所有原料,对其来源没有特别限制,在市场上购买的或按照本领域技术人员熟知的常规方法制备的即可。
- [0025] 一种锰基氧化物锂离子筛的制备方法,包括以下步骤:
- [0026] S1:将固态自聚单体试剂、固态总金属盐直接充分混合,固态总金属盐为固态锰盐和固态锂盐的混合,混合过程中无需添加水等液体溶剂;
- [0027] S2:将步骤S1中固态混合物放入坩埚并置于马弗炉中;
- [0028] S3:直接以空气为气氛,以1~10℃的升温速度将固态混合物升温至750~950℃,并维持温度1~3h,煅烧结束后获得锂锰氧化物;
- [0029] S4:将S3中锂锰氧化物锂材料浸入盐酸溶液中进行锂离子交换,获得锂离子筛材料。
- [0030] 步骤S1中固态自聚单体试剂为柠檬酸、马来酸、乙二胺四乙酸中的一种或多种组合。
- [0031] 步骤S1中固态锰盐为固态醋酸锰、硫酸锰、氯化锰等固体含锰金属盐。
- [0032] 步骤S1中固态锂盐为固态醋酸锂、氯化锂、硫酸锂和硝酸锂。
- [0033] 步骤S1中固态自聚单体试剂与固态总金属盐的摩尔比为0.5:1~5:1。
- [0034] 固态总金属盐中固态锰盐和固态锂盐的摩尔比为2:1。
- [0035] 步骤S4中盐酸溶液浓度为0.1~3mol/L,浸渍交换时间为5~24h。
- [0036] 实施例1
- [0037] S1:将10mmol醋酸锰、5mmol乙酸锂、22.5mmol柠檬酸直接以固态形式进行混合;
- [0038] S2:将上述固体混合物放入坩埚并置于马弗炉中;

[0039] S3:在马弗炉中以2℃/min的升温速度升至850℃,并维持此温度2h,得到锂锰氧化物;

[0040] S4:将上述锂锰氧化物置1.0mol/L盐酸溶液中交12h,完全脱除自身锂,即可获得高效锂离子筛材料。

[0041] 请参考图1,图1为所制得锂锰氧化物锂离子筛的SEM图,经SEM表征,所制得的锂离子筛呈现多孔结构的类海绵状结构,可提高材料对锂的提取效率。

[0042] 采用实施实例1制备得到的1.0g锰基氧化物锂离子筛用于对1.0L的饱和氯化锂溶液进行吸附提锂,随后再在1.0L的1mol/L盐酸溶液中进行脱锂,经过原子吸收分光光度法检测得到盐酸中的锂浓度为38.65mg/L。

[0043] 实施例2

[0044] S1:将10mmol醋酸锰、5mmol乙酸锂、22.5mmol马来酸直接以固态形式进行混合;

[0045] S2:将上述固体混合物放入坩埚并置于马弗炉中;

[0046] S3:在马弗炉中以1℃/min的升温速度升至750℃,并维持此温度3h,得到锂锰氧化物;

[0047] S4:将上述锂锰氧化物置入1.0mol/L盐酸溶液中交换12h,完全脱除自身锂,即可获得高效锂离子筛材料。

[0048] 采用实施实例2制备得到的1.0g锰基氧化物锂离子筛用于对1.0L的饱和氯化锂溶液进行吸附提锂,随后再在1.0L的1mol/L盐酸溶液中进行脱锂,经过原子吸收分光光度法检测得到盐酸中的锂浓度为28.31mg/L。

[0049] 实施例3

[0050] S1:将10mmol醋酸锰、5mmol乙酸锂、22.5mmol乙二胺四乙酸直接以固态形式进行混合;

[0051] S2:将上述固体混合物放入坩埚并置于马弗炉中;

[0052] S3:在马弗炉中以3℃/min的升温速度升至800℃,并维持此温度3h,得到锂锰氧化物;

[0053] S4:将上述锂锰氧化物置入1.0mol/L盐酸溶液中交换12h,完全脱除自身锂,即可获得高效锂离子筛材料。

[0054] 采用实施实例3制备得到的1.0g锰基氧化物锂离子筛用于对1.0L的饱和氯化锂溶液进行吸附提锂,随后再在1.0L的1mol/L盐酸溶液中进行脱锂,经过原子吸收分光光度法检测得到盐酸中的锂浓度为29.87mg/L。

[0055] 实施例4

[0056] S1:将10mmol醋酸锰、5mmol乙酸锂、7.5mmol马来酸、7mmol乙二胺四乙酸、8mmol柠檬酸直接以固态形式进行混合;

[0057] S2:将上述固体混合物放入坩埚并置于马弗炉中;

[0058] S3:在马弗炉中以4℃/min的升温速度升至900℃,并维持此温度1.5h得到锂锰氧化物;

[0059] S4:将上述锂锰氧化物置入1.0mol/L盐酸溶液中交换12h,完全脱除自身锂,即可获得高效锂离子筛材料。

[0060] 采用实施实例4制备得到的1.0g锰基氧化物锂离子筛用于对1.0L的饱和氯化锂溶

液进行吸附提锂,随后再在1.0L的1mol/L盐酸溶液中进行脱锂,经过原子吸收分光光度法检测得到盐酸中的锂浓度为32.34mg/L。

[0061] 实施例5

[0062] S1:将10mmol醋酸锰、5mmol乙酸锂、14mmol马来酸、8.5mmol柠檬酸直接以固态形式进行混合;

[0063] S2:将上述固体混合物放入坩埚并置于马弗炉中;

[0064] S3:在马弗炉中以5°C/min的升温速度升至950°C,并维持此温度3h得到锂锰氧化物;

[0065] S4:将上述锂锰氧化物置入1.0mol/L盐酸溶液中交换12h,完全脱除自身锂,即可获得高效锂离子筛材料。

[0066] 采用实施例4制备得到的1.0g锰基氧化物锂离子筛用于对1.0L的饱和氯化锂溶液进行吸附提锂,随后再在1.0L的1mol/L盐酸溶液中进行脱锂,经过原子吸收分光光度法检测得到盐酸中的锂浓度为34.61mg/L。

[0067] 对照例

[0068] 以固相合成法制备锰基氧化物锂离子筛的方法:

[0069] S1:将10mmolLiCO₃、20mmolλ-MnO₂充分混合后放入坩埚并置于马弗炉中;

[0070] S2:在850°C的温度下煅烧2h,反应结束后,所得产物得锂锰氧化物。

[0071] S3:将上述锂锰氧化物置入1.0mol/L盐酸溶液中交换12h,完全脱除自身锂,即可获得高效锂离子筛材料。

[0072] 取对照例制备得到的1.0g锰基氧化物锂离子筛用于对1.0L的饱和氯化锂溶液进行吸附提锂,随后再在1.0L的1mol/L盐酸溶液中进行脱锂,经过原子吸收分光光度法检测得到盐酸中的锂浓度为14.27mg/L。

[0073] 将上述实施例1-5以及对照例进行对锂的吸附效果试验,具体实验结果参见表1:

[0074]	溶液中锂浓度 (mg/L)
实施例1	38.65
实施例2	28.31
实施例3	29.87
实施例4	32.34
实施例5	34.61
对照例	14.27

[0075] 表1

[0076] 由上表各个实施例以及对照例中所制备材料对锂得吸附效果可知,传统固相合成法制备的锰基锂离子筛材料吸附提取锂离子效果远不如本发明所提供方法制备的锰基锂离子筛材料,同时,在本发明中,实施例1为最优实施例。

[0077] 上述说明示出并描述了本发明的优选实施例,如前所述,应当理解本发明并非局限于本文所披露的形式,不应看作是对其他实施例的排除,而可用于各种其他组合、修改和环境,并能够在本文所述发明构想范围内,通过上述教导或相关领域的技术或知识进行改动。而本领域人员所进行的改动和变化不脱离本发明的精神和范围,则都应在本发明所附权利要求要求的保护范围内。

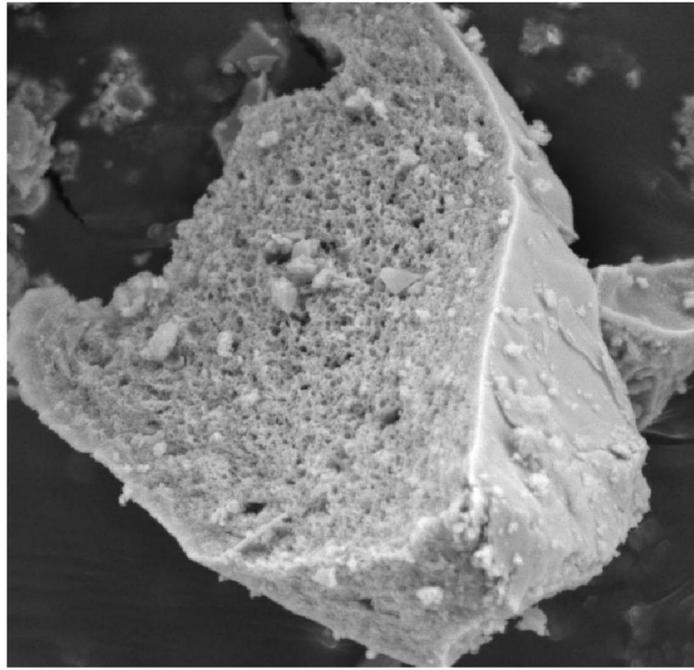


图1