

УДК 544.726.3

*М.О. Чабан, Л.М. Рождественська, Ю.С. Дзязько***ЕЛЕКТРОМЕМБРАННЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ Li^+ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ СОРБЕНТУ НА ОСНОВІ $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$** **Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ**

У роботі вирішується проблема селективного вилучення іонів Li^+ з комбінованих розчинів електро membranним методом. Використовували сорбент на основі літій-заміщеної форми подвійного оксиду титану(IV) та мангану(IV). Попередньо вивчено вплив термооброблення сорбенту на сорбцію Li^+ , встановлено, що підвищення температури прожарювання з 500 до 600°C не впливає суттєво на сорбцію, проте коефіцієнт дифузії сорбованих іонів зменшується з $7,3 \cdot 10^{-12}$ до $5,9 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При цьому підвищується селективність за відношенням до іонів Li^+ , а до іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} – послаблюється. Зазначається, що така зміна властивостей обумовлена формуванням при 600°C шпінелі $\text{Li}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_4$, наявність цієї фази у сорбенті було доведено попередньо. Встановлено, що у мембранній системі функція сорбенту зводиться до турбулізації потоку розчину. Проте під впливом підключення розчину біля поверхні гранул сорбенту, його сорбційна ємність зростає з 0,08 до 0,7 ммоль·г⁻¹ при збільшенні напруги з 3 до 20 В. При цьому ємність за іонами Na^+ може бути меншою на порядок, а за K^+ – на два порядки. Після регенерації сорбенту з елюату осаджували карбонат літію. Вказана сполука може бути побічним продуктом при електродіалізованому опрісненні морської води: у цьому випадку гранули подвійного оксиду виконуватимуть подвійну функцію сорбентів та спейсерів.

Ключові слова: електродіаліз, електродеіонізація, іонообмінна мембрана, селективна сорбція, літій, літійвмісна шпінель.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-135-143

Вступ

У зв'язку із постійно зростаючим виробництвом електронних портативних пристроїв, зокрема гаджетів, збільшується видобування літію, який використовується у виробництві літій-іонних акумуляторів. Джерелами літію є мінеральна сировина (лепідоліт, сподумен, ельбаїт тощо), а також деякі солоні води озерних котловин здебільшого вулканічного походження [1]. Наразі розглядаються нові джерела видобування літію. Перспективним напрямом є переробка розсолів, які утворюються після опріснення морської води та шахтних вод [2], а також безпосередньо з морської води, де його вміст досягає 0,17 мг·дм⁻³ (0,024 ммоль·дм⁻³) [3]. У цьому випадку доцільно застосовувати сорбційні [3,4] або електро membranні [5] методи. Їх поєднання, на відміну від мембранних методів, дає можливість вилучати іонні компоненти з розчинів дуже низької концентрації [6]. У цьому

випадку міжмембранний простір заповнюється сорбентом. Першою стадією процесу вилучення іонів з розчину є їх сорбція міжмембранним наповнювачем, а другою – перенесення іонів безпосередньо у фазі іоніту під впливом електричного поля [7]. Перевагою комбінованого методу перед сорбційним є можливість безперервного вилучення без застосування хімічних реагентів, оскільки регенерація відбувається внаслідок перенесення іонів у шарі наповнювача та через мембрану.

Суттєвою проблемою є вибір сорбенту, селективного до іонів Li^+ , адже вміст іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} у солоних водах природного походження набагато перевищує вміст Li^+ . Серед відомих літій-селективних сорбентів перспективними є сорбційні матеріали на основі манган(IV) оксиду, проте вони можуть бути одержані лише у вигляді дрібнодисперсного порошку [3]. Такі матеріали не можуть бути застосовані як між-

мембранний наповнювач, оскільки дрібні частинки виносяться потоком розчину із камери знесолення електродіалізної комірки, а при ущільненні – обумовлюють великий гідродинамічний опір.

На відміну від одержаних твердофазним спіканням літій-манганових шпінелей [3], подвійні оксиди $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$ являють собою достатньо великі гранули, розмір яких становить 0,2–0,5 мм [8,9]. Синтезовано низку подвійних оксидів, досліджено їх сорбційні властивості. Показано, що найбільша сорбційна ємність за іонами Li^+ досягається для сорбційних матеріалів на основі $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$, коефіцієнти розподілу зменшуються в ряду: $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2 > \text{ZrO}_2 \cdot \text{MnO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$. Селективність до іонів літію формується при термічному обробленні аморфного гідратованого подвійного оксиду $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$, в якому іони H^+ функціональних груп $-\text{OH}$ заміщені іонами Li^+ . При температурі більшій, ніж 500°C , відбувається кристалізація та утворюється літійвмісна фаза, яка є доступною лише для іонів Li^+ та H^+ , а інші катіони можуть сорбуватися лише на дефектних ділянках. При обробленні кислотою літій видаляється – подвійний оксид переходить з літїезаміщеної у водневу форму, а при контакті з Li^+ -вмісним розчином – знову у заміщену.

Селективність, а також гранулометричний склад дають підстави для використання подвійного оксиду $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$ в якості міжмембранного наповнювача. Отже, метою роботи є оцінювання можливості застосування цього сорбенту для електромембранного вилучення іонів Li^+ з комбінованих розчинів. Задачі роботи включають дослідження сорбційних властивостей матеріалів для визначення температури термооброблення, яка є необхідною для утворення сполук із оптимальними функціональними властивостями, що включають вибірковість вилучення іонів Li^+ та високу швидкість сорбції.

Експериментальна частина

Сорбенти синтезували за методикою [8,9], як вихідні речовини використовували водні розчини TiCl_4 та KMnO_4 при мольному співвідношенні 1:1. Одержаний неорганічний матеріал мав вигляд міцних чорних гранул неправильної форми з металічним блиском на зламі. Сорбент насичували 1 М розчином LiOH , відмивали водою від надлишку гідроксиду, розділяли на 3 частини та прожарювали кожний зразок при 500 , 600 та 700°C . Після прожарювання зразки послідовно відмивали 1 М розчином HNO_3 (для видалення іонів Li^+) та деіонізованою водою (для

видалення кислоти) до нейтральної реакції елюату. Зразки висушували на повітрі до сталої маси.

Для вивчення сорбції катіонів використовували морську воду, зразок якої було відібрано на узбережжі Чорного моря в районі м. Одеса. Вода містила (ммоль·дм⁻³): Li^+ – 0,014; Na^+ – 252,1; K^+ – 5,4; Ca^{2+} – 5,9; Mg^{2+} – 28,7. Співвідношення мас сорбенту та води становило 1:100, а час контакту – 48 год. Для визначення сорбційної ємності сорбент відділяли від розчину, промивали послідовно деіонізованою водою та 1 М розчином HNO_3 . Елюат аналізували атомно-абсорбційним методом (визначення Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) із використанням спектрометра Рхе Unicam 8800 (Philips) та полум'яно-фотометричним (визначення Na^+ та K^+) із застосуванням полум'яного фотометра ПФМ-У4.2 (Аналітприлад, Білорусь). Сорбційну ємність, наприклад, за іонами Li^+ (A_{Li}) визначали як:

$$A_{\text{Li}} = VC_{\text{Li}}/m, \quad (1)$$

де V – об'єм розчину елюату; C – концентрація Li^+ , m – маса наважки.

Аналогічним чином визначали сорбційну ємність за іншими іонами. При повторному обробленні сорбентів кислотою, вміст іонів Li^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ та Mg^{2+} в елюаті був нижчий межі чутливості методів аналізу. Отже, можна стверджувати, що одноразове оброблення сорбентів кислотою призводить до повної десорбції вказаних іонів.

Для інших досліджень застосовували однокомпонентні (вивчення сорбції у статичних умовах, зокрема потенціометричне титрування), дво- або трикомпонентні розчини (електромембранне розділення), які містили хлориди металів.

Швидкість сорбції у статичних умовах вивчали наступним чином. Серію наважок сорбенту (фракція 0,16–0,25 мм, маса кожної наважки становила 0,5 г) поміщали у 0,1 М розчин LiCl або NaCl (50 см³). Через певний проміжок часу сорбент відділяли від розчину, промивали послідовно деіонізованою водою та 1 М розчином HNO_3 (50 см³) та аналізували елюат.

Для вивчення сорбції Li^+ заміщеною формою сорбенту, зразок обробляли 0,1 М розчином NaOH протягом 48 год. Після цього зразки промивали деіонізованою водою. В якості сорбату використовували розчин LiCl такої ж концентрації. Після регенерації визначали вміст Li^+ та Na^+ в елюаті.

Потенціометричне титрування сорбенту здійснювали за загальновідомою методикою. До

серії наважок досліджуваного зразка додавали 25 см³ 0,2 М LiCl, а також 0–3,5 см³ 0,1 М LiOH із кроком 0,5 см³, або 0,5 та 1 см³ 0,1 М HCl. Об'єм розчину доводили до 50 см³ дистильованою водою, ємності з розчином і сорбентом герметично закупорювали. Через 48 год вимірювали рН рівноважних розчинів та відділяли від них тверду фазу. Сорбенти регенерували за вказаною вище методикою, визначали вміст іонів в елюаті та розраховували сорбційну ємність зразків.

Для електрохімічних досліджень використовували сорбент, термооброблений при 600°C, та мембрани: катіонообмінні (KM) Nafion-117 (DuPont) та аніонообмінні (AM) AMI-7001 (Membrane International). Ці дослідження включали вольтамперометрію та електромембранне вилучення іонів з модельних розчинів.

Вольтамперометричні вимірювання здійснювали з застосуванням трикамерної комірки, катодна та анодна камери якої були відділені від центральної іонообмінними сепараторами KM та AM відповідно. Ефективна площа кожної мембрани становила 16 см² (4×4 см), а відстань між ними – 1 см. Електроди були виготовлені з платинованого титану. Центральне відділення було заповнене сорбентом або інертними скляними частинками. Через центральне відділення у прямоточному режимі подавали модельний розчин, який містив 3 ммоль·дм⁻³ Li⁺ та 400 ммоль·дм⁻³ Na⁺. Швидкість розчину становила 4 см³·хв⁻¹. Через електродні відділення циркулював 0,1 М розчин KNO₃. Вимірювання здійснювали за двоелектродною схемою.

Електромембранне вилучення іонів Li⁺ та Na⁺ здійснювали з використанням п'ятикамерної комірки. Мембранна система відповідала наступній схемі: катодне відділення – AM – відділення концентрування – KM – відділення знесолення – AM – відділення концентрування – KM – анодне відділення. Сорбент розташовували у камері знесолення або у відділеннях концентрування.

У першій серії експериментів досліджували можливість перенесення іонів через сорбент. У цьому випадку сорбент (8 г) розташовували у камері знесолення. Через катодне відділення циркулював 0,1 М розчин KNO₃ (перший рідинний ланцюг). Такий же розчин (250 см³) циркулював і через відділення концентрування (другий ланцюг). Через відділення знесолення у прямоточному режимі пропускали модельний двокомпонентний розчин, склад якого та швидкість наведені вище (третій ланцюг). Через анодне

відділення циркулював 0,1 М розчин KNO₃ (четвертий ланцюг). Така схема унеможливлювала потрапляння іонів Cl⁻ до анодного відділення, а отже й виділення хлору в результаті їх електрохімічного окислення. Електродіаліз розпочинали, коли концентрація іонів Li⁺ та Na⁺ у відділенні концентрування переставала збільшуватися (за умов розімкненого ланцюга перенесення до відділення концентрування зумовлений дифузиею). Вилучення іонів з розчину виконували в режимах постійного струму (30 А·м⁻²) або напруги (3–20 В). Після закінчення електродіалізу сорбент регенерували та аналізували елюат. В якості міжмембранного наповнювача замість сорбенту використовували також й інертні скляні частинки. Порівнювали швидкості перенесення іонів до відділень концентрування при заповненні відділення знесолення сорбентом та склом. Вища швидкість перенесення у випадку сорбенту свідчить про перебіг електродіалізу, яка включає транспорт іонів саме у сорбенті. Рівність швидкостей перенесення у випадках сорбенту та скляних частинок вказує на електродіаліз, тобто перенесення іонів виключно через розчин.

Для дослідження акумулювання іонів у фазі сорбенту, останній розташовували в обох камерах концентрування, а відділення знесолення заповнювали скляними частинками (друга серія експериментів). Розчини подавали до комірки по чотирьох рідинних ланцюгах, як вказано вище. Використовували модельний розчин, який містив (ммоль·дм⁻³): Li⁺ – 3; Na⁺ – 400; K⁺ – 9. Цей розчин циркулював через катодне відділення та камери концентрування, а також проходив у прямоточному режимі через відділення знесолення. Через анодну камеру циркулював розчин KNO₃. Вилучення іонів з розчину здійснювали за умов, вказаних вище.

Всі сорбційні та електрохімічні експерименти виконували при кімнатній температурі.

Результати та їх обговорення

Відповідно до даних рентгенофазового аналізу, зразок титан-марганцевого оксиду, термооброблений при 500°C містить фази TiO₂ (рутил) та MnO₂ приблизно у рівних кількостях [9,10]. При 600–700°C утворюється кристалічна шпінель Li_{0,75}Mn_{0,25}Ti₂O₄, яка співіснує із фазою рутилу. Обидві фази визначають сорбційні властивості матеріалів, які характеризуються досить розвиненою поверхнею (таблиця). Варто зазначити, що величини питомої поверхні зменшуються зі зростанням температури термооброблення.

При дослідженні сорбції катіонів металів з морської води, для зразка, одержаного при 500°C, встановлено, що його сорбційні ємності за іонами Na^+ та Ca^{2+} є величинами одного порядку, а за іонами K^+ та Mg^{2+} значення є на порядок меншими. Співвідношення вмісту Na^+ та Li^+ у сорбенті ($A_{\text{Na}}/A_{\text{Li}}$) досягає 25. Підвищення температури термооброблення сорбенту приводить до збільшення ємності за Li^+ та до зниження значення A за іншими іонами. Так, співвідношення $A_{\text{Na}}/A_{\text{Li}}$ у сорбентах, прожарених при 600 і 700°C, становить 4,2 та 4,5, відповідно.

На підставі даних потенціометричного титрування сорбентів знайдено значення рН точки нульового заряду (ТНЗ), яке відповідає рівності сорбційних ємностей за катіонами (Li^+ або Na^+) та аніонами (Cl^-). Слід відзначити, що зразки сорбують переважно катіони у широкому діапазоні рН ($\text{pH} > 3$). Температура прожарювання практично не впливає на рН ТНЗ, проте спостерігається деяка тенденція до збільшення цієї величини. Залежності сорбційної ємності від рівноважних значень рН наведені на рис. 1.

На кривих спостерігаються дві півхвилі, які відповідають двом фазам матеріалу. Видно, що при збільшенні рН від 3 до 8 сорбційна ємність за Na^+ зростає рівномірно, більш швидко зростання відбувається у лужній ділянці. У випадку сорбції Li^+ на кривій A , рН спостерігається плато у слабкокислому та нейтральному діапазонах,

а також різкий підйом при $\text{pH} > 9$. Варто підкреслити, що ємність за Li^+ значно перевищує ємність за Na^+ при рН 3–4. Збільшення температури прожарювання сорбентів призводить, в основному, до зниження їх сорбційної ємності.

Умови попереднього термооброблення визначають і швидкість сорбції (рис. 2,а). На осі ординат наведено співвідношення A/A_∞ , де A – сорбційна ємність, яка досягається за певний проміжок часу (τ), а A_∞ – рівноважна величина ($\tau \rightarrow \infty$). Це співвідношення відповідає ступеню завершеності сорбції. Рівноважне значення рН становить ≈ 4 . Зсув рН до кислої ділянки вказує, що сорбція відбувається, зокрема, за іонообмінним механізмом. Такий механізм реалізується за рахунок поверхневих груп $-\text{OH}$, а невідповідність різниці рН розчину до та після сорбції величині A_∞ пов'язана з одночасним поглинанням аніонів. Останнє має приводити до збільшення рН рівноважного розчину.

Для визначення лімітувальної стадії сорбції, контакт сорбенту з розчином переривали, а через 24 год – поновлювали. Встановлено, що після переривання – поновлення такого контакту швидкість сорбції збільшується. Отже, принаймні однією з лімітувальних стадій сорбції є дифузія іонів у гранулах сорбенту [10]. Таким чином, можна розрахувати ефективний коефіцієнт дифузії (D), який відповідає обміну $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+$:

Вплив умов термооброблення сорбенту на вилучення іонів з морської води

Температура термооброблення, °C	Поверхня, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [9]	рН ТНЗ		A , $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$				
		Li^+/Cl^-	Na^+/Cl^-	Li^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
500	126	3,15	3,04	0,009	0,217	0,026	0,153	0,073
600	122	3,22	3,10	0,026	0,109	0,026	0,074	0,042
700	86	3,24	3,09	0,024	0,109	0,015	0,014	0,027

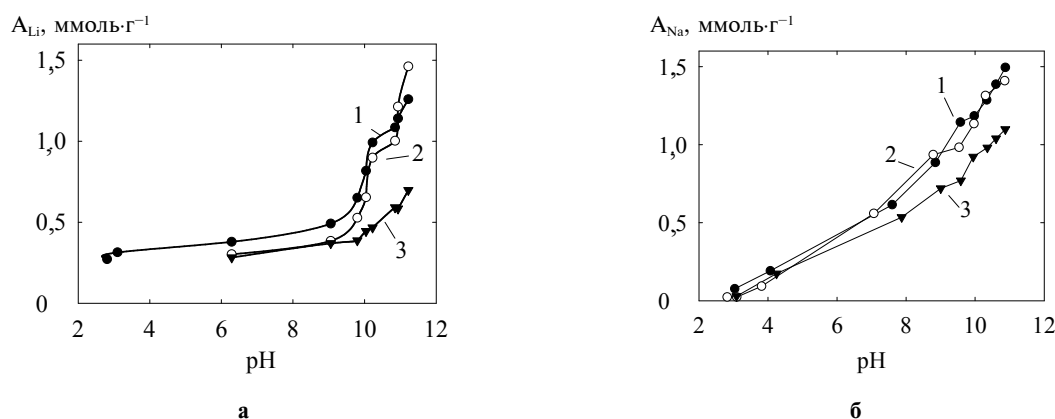


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності за іонами Li^+ (а) та Na^+ (б) від рН рівноважного розчину. Температура прожарювання зразків становила 500 (1), 600 (2) та 700°C (3)

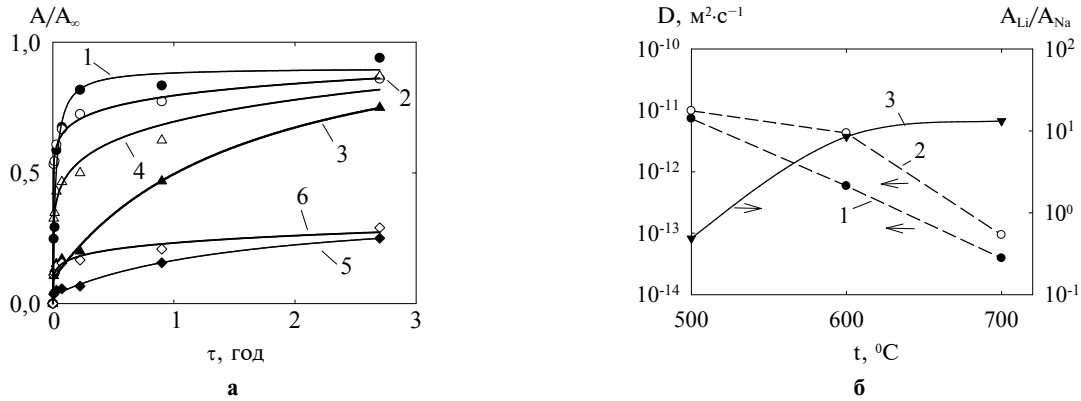


Рис. 2. Залежність ступеня завершення сорбції Li^+ (1, 3, 5) та Na^+ (2, 4, 6) від часу (а), коефіцієнта дифузії Li^+ (1) та Na^+ (2), а також співвідношення вмісту Li^+ та Na^+ $A_{\text{Li}}/A_{\text{Na}}$ у сорбенті (3) від температури його прожарювання (б)

$$D = 0,03 \frac{d^2}{4\tau_{0,5}}, \quad (2)$$

де $\tau_{0,5}$ – час напівобміну; d – діаметр гранул [10].

Збільшення температури прожарювання сорбенту (t) на кожні 100°C призводить до зменшення коефіцієнта дифузії іонів Li^+ на порядок (рис. 2,б). Більш рухливими є іони Na^+ . Проте підвищення температури сприяє збільшенню співвідношення ємностей за іонами Li^+ та Na^+ ($A_{\text{Li}}/A_{\text{Na}}$).

Фаза шпінелі, яка утворюється у сорбенті, забезпечує селективне вилучення іонів літію з розчинів. Селективність обумовлена інтеркаляцією Li^+ до восьмигранного проміжку між октаедрами [11]. Електронейтральність, вочевидь, забезпечується за рахунок аніонів, які зосереджуються у проміжках між нанокристаллами шпінелі та рутилу. Їх розмір становить 26–34 нм [9]. Іони Na^+ та частково іони Li^+ адсорбуються на поверхні нанокристалів шпінелі та рутилу (за даними [12], концентрація поверхневих груп $-\text{OH}$ на поверхні рутилу становить ≈ 10 мкмоль $\cdot\text{м}^{-2}$).

Враховуючи дані рис. 2,б, оптимальною температурою прожарювання сорбенту слід вважати 600°C – при цьому зберігається висока швидкість сорбції іонів Li^+ та досягається помітна селективність сорбенту до цих іонів. Отже, для електромембранного вилучення цих іонів з модельного розчину застосовано матеріал, отриманий саме за цих умов.

Попередньо виконували вольт-амперні вимірювання: для отримання результатів саме для мембран, які утворюють камеру знесолення, використовували трикамерну комірку, міжмембранне відділення якої було заповнено сорбентом або скляними частинками. На типовій вольт-

амперній кривій помітно 2 півхвилі (рис. 3). Перша півхвиля відноситься до ділянки I дограничного струму, який зумовлений перенесенням катіонів через КМ та аніонів через АМ. Перегин кривої обумовлений граничним струмом катіонів, оскільки для них притаманна нижча рухливість як у водних розчинах, так і в іонообмінних матеріалах. Друга півхвиля (ділянка II) відповідає транспорту аніонів через АМ у режимі дограничного струму. При цьому реалізується також позаграничний струм катіонів та іонів H^+ . Позаграничний струм обумовлено дисоціацією води на поверхні КМ зі сторони відділення знесолення. Перегин кривої на ділянці II відноситься до граничного струму аніонів. I, нарешті, лінійна ділянка III відповідає позаграничному струму катіонів та аніонів.

У п'ятикамерній комірниці схема перенесення іонів в режимі дограничного струму виглядає наступним чином (рис. 3,б). У катодному відділенні розкладається вода внаслідок електрохімічної реакції: в результаті відновлюється водень, а розчин насичується іонами OH^- . Ці аніони разом з аніонами NO_3^- мігрують через АМ до відділення концентрування, яке розташовано ближче до катоду. До цього ж відділення переносяться іони Li^+ та Na^+ з камери знесолення. Із останнього відділення також відбувається транспорт іонів Cl^- до відділення концентрування, яке знаходиться ближче до аноду. В анодному відділенні генеруються кисень та іони H^+ . Останні разом з іонами K^+ потрапляють до камери концентрування через катіонообмінну мембрану. Оскільки через відділення концентрування циркулює один і той же розчин, він поступово насичується KNO_3 , а його рН зберігається на рівні 7 (іони H^+ нейтралізуються іонами OH^-).

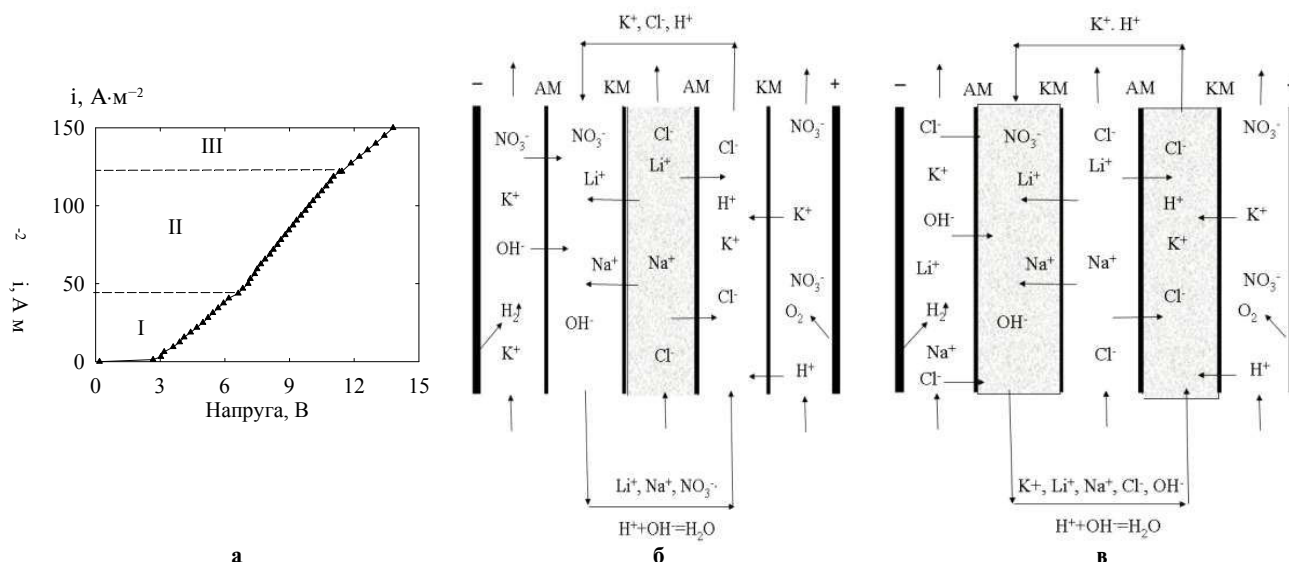


Рис. 3. Типова вольт-амперна крива для мембранної системи, яка включає одну КМ та одну АМ (а) та схеми перенесення іонів в мембранній системі, яка складається з двох КМ та двох АМ (б), (в): сорбент розташовано у відділенні знесолення (б) та у відділеннях концентрування (в)

При розташуванні сорбенту у концентраційних відділеннях, схема подачі розчинів передбачала потрапляння до концентрату іонів Cl^- з катодного відділення та K^+ — з анодного (рис. 3,в). З відділення знесолення до камери концентрування мігрували також іони K^+ (у вихідному розчині співвідношення концентрацій іонів Na^+ та K^+ було таким же, як і в морській воді).

У випадку розташування сорбенту у відділенні знесолення, отримано залежності вмісту іонів Li^+ та Na^+ (n) у католіті від часу електродіалізу при густині струму (i) 30 А·м⁻² (рис. 4). Оскільки основний внесок до опору як трикамерної, так і п'ятикамерної комірки забезпечується за рахунок відділення знесолення, вказане значення i , у першому наближенні, відповідає дограничному струму катіонів. Кожне значення n , наведене на графіках, являє різницю величини n , яка досягається за певний проміжок часу, та початкового значення ($\tau=0$). За умов, коли відділення знесолення було заповнене скляними частинками, було отримано лінійні залежності n — τ . Таким чином, із нахилу прямих можна розрахувати потік іонів (N):

$$N = \frac{1}{S} \frac{dn}{d\tau}, \quad (3)$$

де S — площа мембрани.

Вихід за струмом (BC) становить:

$$BC = \frac{zFN}{i} \cdot 100\%, \quad (4)$$

де z — заряд іона; F — стала Фарадея.

Потік іонів Na^+ через катіонообмінну мембрану становить $3,01 \cdot 10^{-4}$ моль·м⁻²·с⁻¹, а Li^+ — $8,06 \cdot 10^{-6}$ моль·м⁻²·с⁻¹. Співвідношення потоків цих іонів становить 373, а вихідних концентрацій — 133. Отже, мембрана пропускає, переважно, іони Na^+ . Вихід за струмом іонів Li^+ становить 2,6%, а Na^+ — 96%.

У випадку, коли мембранна система включала сорбент, на кривих n — τ помітні ділянки повільного та швидкого зростання вмісту іонів у концентраті. Ділянка повільного зростання величини n відповідає насиченню сорбенту. Ділянка швидкого зростання є паралельною прямій, отриманій при застосуванні інертного скла. Це означає, що функція сорбенту зводиться до турбулізації потоку рідини, а перенесення іонів відбувається переважно через розчин. Дійсно, іони Li^+ та Na^+ у сорбенті є малорухомими: порядок величин коефіцієнту дифузії сорбованих іонів становить лише 10^{-13} – 10^{-12} м²·с⁻¹. Потік іонів через такі матеріали є набагато меншим, ніж через розчин [13], отже у мембранній системі вони не виконують функцію середовища, де відбувається основне перенесення іонів Li^+ та Na^+ .

При заповненні іонітом відділення концентрування, для досягнення постійного потоку іонів Li^+ (стаціонарного стану) необхідний більший проміжок часу, ніж у випадку розташування іоніту у відділенні знесолення. Це пов'язано з більшою кількістю сорбенту у мембранній системі. Аналогічну залежність для іонів Na^+

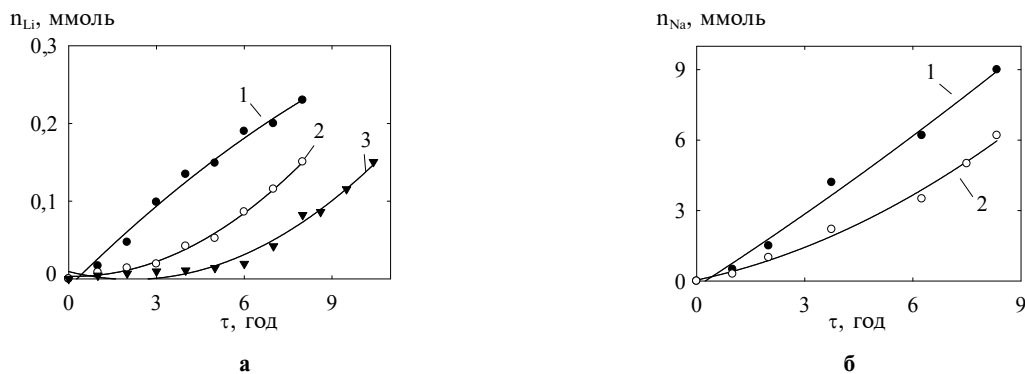


Рис. 4. Вміст іонів Li^+ (а) та Na^+ (б) у концентраті як функція часу. Відділення знесолення було заповнене склом (1, 3) або сорбентом (2), а відділення концентрування залишалося порожнім (1, 2) або було заповнено сорбентом (3)

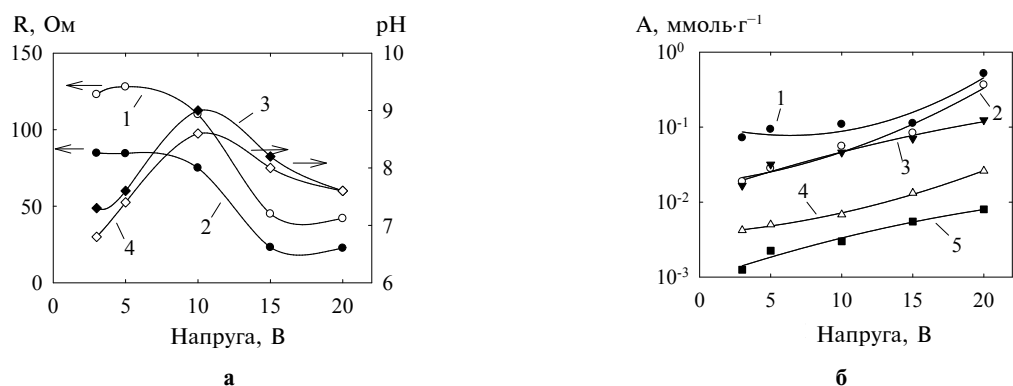


Рис. 5. Залежності опору мембранної системи (а, криві 1, 2), рН розчину на виході з відділення знесолення (а, криві 3, 4), ємності сорбенту за іонами Li^+ (б, криві 1, 3), Na^+ (б, криві 2, 4) та K^+ (б, крива 5)

отримати не вдалося, зважаючи на їх високий початковий вміст у концентраті.

Із підвищенням напруги з 3 до 5 В спостерігається незначне підвищення електричного опору мембранної системи, що свідчить про наближення струму, який відповідає перенесенню катіонів, до граничної величини (рис. 5,а). Зростання опору обумовлено виснаженням гідродинамічно нерухомого шару розчину біля поверхні катіонообмінної мембрани зі сторони відділення знесолення (концентраційною поляризацією) [7]. У подальшому приповерховий шар розчину руйнується, внаслідок чого опір зменшується – перенесення катіонів та аніонів відбувається в режимі позаграничного струму. Зростання рН розчину на виході з відділення знесолення в інтервалі 3–10 В обумовлено надлишком катіонів у розчині, оскільки граничний струм аніонів є вищим. Електронейтральність розчину забезпечується за рахунок іонів OH^- , які генеруються на поверхні катіонообмінної мембрани внаслідок дисоціації води. Зниження рН при 15 та 20 В обумовлено інтенсифікацією перенесення аніонів через аніонообмінну мембрану в режимі позаграничного струму і, відповід-

но, утворенням іонів H^+ біля поверхні аніонообмінної мембрани.

Після закінчення електродіалізу визначали вміст іонів у сорбенті та розраховували його ємність. У всіх випадках спостерігається підвищення ємності з напругою (рис. 5). Це, безумовно, пов'язано з дисоціацією води на поверхні гранул сорбенту [7,13]. На відміну від іонів Li^+ та Na^+ , більш рухомі іони водню беруть участь в іонному транспорті у фазі іоніту, а іони OH^- залишаються у приповерховому шарі розчину біля гранул. Це, безумовно, є додатковим фактором, який сприяє підлученню розчину. В результаті рівновага сорбції зсувається у бік утворення заміщених форм сорбенту. В усіх випадках сорбенти демонструють найбільшу ємність за іонами Li^+ , незважаючи на те, що у розчині домінують іони Na^+ . Знайдено, що найменша ємність досягається для іонів K^+ .

Таким чином, в умовах електромембранного розділення сорбційна ємність матеріалів на основі титан-марганцевих оксидів підвищується. При обробленні сорбенту 1 М розчином HNO_3 (співвідношення мас сорбенту та рідини становило 1:5) з подальшою нейтралізації елю-

ату розчином Na_2CO_3 одержано осад Li_2CO_3 .

Незважаючи на менше співвідношення концентрацій Na^+ та Li^+ ($C_{\text{Na}}/C_{\text{Li}}$) у модельному розчині, ніж у морській воді, при її електродіалізі варто очікувати на значний вміст Li^+ у сорбенті. Як було встановлено у даній роботі, натрієва форма титан-марганцевого оксиду виявляє високу сорбційну спорідненість до іонів літію.

Висновки

Варто зазначити, що цілеспрямоване виділення іонів літію з морської води з використанням електромембранного методу є економічно не вигідним. Проте сіль літію може бути одержана як побічний продукт при електродіалізуванні опрісненні морської води (незважаючи на конкуренцію зі зворотним осмосом, такий метод залишається доволі розповсюдженим [14]). У цьому випадку основним комерційним продуктом буде прісна вода. Сорбент може бути використаний в якості спейсерів для турбулізації потоку розчину у відділеннях знесолення. Проте для запобігання утруднення руху розчину можливе його використання для заповнення відділень концентрування. Для унеможливлення утворення осаду нерозчинних неорганічних сполук у мембранній системі та конкуруючого впливу іонів жорсткості при осадженні карбонату літію, рекомендується попереднє пом'якшення води із застосуванням методу нанофільтрації.

Іншою сферою застосування сорбентів може бути використання їх в якості модифікаторів іонообмінних смол аналогічно [15] для надання їм підвищеної селективності до іонів Li^+ . Враховуючи високу температуру термообробки, можливе введення до полімеру лише заздалегідь сформованого сорбенту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Lithium brines: a global perspective* / Munk L., Hynek S., Bradley D., et al. // *J. Econom. Geol.* – 2016. – Vol.18. – P.339-365.
2. *Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits* / Kesler S.E., Gruber P., Medina P.A., et al. // *Ore Geol. Rev.* – 2012. – Vol.48. – P.55-69.
3. *Recovery of lithium from sea water using manganese oxide adsorbent ($\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$* / Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol.40. – No. 9. – P.2054-2058.
4. *Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption* / Lemaire J., Svecova L., Lagallarde F., et al. // *Hydrometallurgy.* – 2014. – Vol.143. – P.1-11.
5. *Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electrodialysis (BMED)* / Bunani S., Arda M., Kabay N., et al. // *Desalination.* – 2017. – Vol.416. – P.10-15.
6. *Pilot scale complex electrodialysis technology for processing a solution of lithium chloride containing organic solvents* / Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotsky V. // *Separ. Purif. Technol.* – 2017. – Vol.189. – P.74-81.
7. *Mulder J.* Basic principles of membrane technology. - Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. – 1996. – 556 p.
8. *Избирательность новых неорганических ионитов на основе оксидов титана и марганца при сорбции лития из водных сред* / Чабан М.А., Рождественска Л.М., Пальчик А.В., Беляков В.Н. // *Химия и технология воды.* – 2016. – Т.38. – № 1. – С.14-24.
9. *Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2* / Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchuk O.V., et al. // *Appl. Nanosci.* – 2018. – Vol.8. – P.1-9.
10. *Helfferrich F.* Ion exchange. – New York: Dover. – 1995. – 624 p.
11. *Lithium recovery from aqueous resources and batteries – a brief review* / Li L., Deshmane V.G., Paranthaman M.P., et al. // *Johnson Matthey Technol. Review.* – 2018. – Vol.62. – No. 2. – P.161-176.
12. *Potentiometric titrations of rutile suspensions to 250°C* / Machesky M.L., Wesolowski D.J., Palmer D.A., Hayashi K. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1998. – Vol.200. – No. 2. – P.298-309.
13. *Spoor P.B., Koene L., Janssen L.J.J.* Potential and concentration gradients in a hybrid ion-exchange/electrodialysis cell // *J. Appl. Electrochem.* – 2002. – Vol.32. – No. 4. – P.369-377.
14. *Seawater pre-desalination with electrodialysis* / Galama A.H., Saakes M., Bruning H., Rijnaarts H.H.M., Post J.W. // *Desalination.* – 2014. – Vol.342. – P.61-69.
15. *Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties* / Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., et al. // *Microporous Mesoporous Materials.* – 2014. – Vol.198. – P.55-62.

Надійшла до редакції 10.10.2018

ELECTROMEMBRANE RECOVERY OF Li⁺ IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING A SORBENT BASED ON TiO₂·MnO₂M.O. Chaban ^{*}, L.M. Rozhdestvenska, Y.S. Dzyazko

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^{*} e-mail: mary.chaban@gmail.com

This work is dealing with the problem of selective extraction of Li⁺ ions from combined-solutions by electromembrane method. A sorbent based on lithium-substituted double oxide of titanium (IV) and manganese (IV) are used. The effect of the heat treatment of the sorbent on the sorption of Li⁺ is studied. An increase in the temperature of the preheating from 500 to 600°C does not significantly affect the sorption, but the diffusion coefficient of the sorbed ions decreases from $7.3 \cdot 10^{-12}$ to $5.9 \cdot 10^{-13}$ m²·s⁻¹. At the same time, the selectivity towards Li⁺ ions increases, and the selectivity towards Na⁺, K⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ ions decreases. It is noted that such a change in properties occurs due to the formation of Li_{0.75}Mn_{0.25}Ti₂O₄ at 600°C, the presence of this phase in the sorbent being proven. It is established that the function of the sorbent in the membrane system comes to the turbulization of the solution flow. However, under the action of alkalinization of the solution near the surface of the sorbent granules, the sorption capacity increases from 0.08 to 0.52 mmol·g⁻¹ with increasing the voltage from 3 to 20 V. In this case, the capacities towards Na⁺ and K⁺ ions can be reduced by an order and by two orders of magnitude, respectively. After regeneration of the sorbent from the eluate, lithium carbonate is precipitated. This indicates that the compound may be a by-product in the electrolytic desalination of seawater: the granules of double oxide perform in this case a double function of both sorbents and spacers.

Keywords: electro dialysis; electro dionization; ion-exchange membrane; selective sorption; lithium; lithium-containing spinel.

REFERENCES

1. Munk L.A., Hynek S.A., Bradley D.C., Boutt D., Labay K., Jochens H. Lithium brines: a global perspective. In: *Reviews in economic geology. Rare earth and critical elements in ore deposits*, 2016, vol. 18, pp. 339-365.
2. 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. *Ore Geology Reviews*, 2012, vol. 48, pp. 55-69.
3. Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K. Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent (H_{1.6}Mn_{1.6}O₄) derived from Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, vol. 40, pp. 2054-2058.
4. Lemaire J., Svecova L., Lagallarde F., Laucournet R., Thivel P.-X. Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption. *Hydrometallurgy*, 2014, vol. 143, pp. 1-11.
5. Bunani S., Arda M., Kabay N., Yoshizuka K., Nishihama S. Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electro dialysis (BMED). *Desalination*, 2017, vol. 416, pp. 10-15.
6. Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotsky V., Loza S., Achoh A. Pilot scale complex electro dialysis technology for processing a solution of lithium chloride containing organic solvents. *Separation and Purification Technology*, 2017, vol. 189, pp. 74-81.
7. Mulder J., *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996. 564 p.
8. Chaban M.A., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Belyakov V.N. Selectivity of novel inorganic ion exchangers based on titanium and manganese oxides during sorption of lithium from water sources. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2016, vol. 38, no. 1, pp. 8-13.
9. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchyk O.V., Dzyazko Y.S., Dzyazko O.G. Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO₂ and MnO₂. *Applied Nanoscience*, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0749-1>.
10. Helfferich F., *Ion exchange*. Dover, New York, 1995. 836 p.
11. Li L., Deshmane V., Paranthaman M., Bhavne R., Moyer B., Harrison S. Lithium recovery from aqueous resources and batteries – a brief review. *Johnson Matthey Technology Review*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 161-176.
12. Machesky M.L., Wesolowski D.J., Palmer D.A., Ichiro-Hayashi K. Potentiometric titrations of rutile suspensions to 250°C. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, vol. 200, pp. 298-309.
13. Spoor P.B., Koene L., Janssen L.J.J. Potential and concentration gradients in a hybrid ion-exchange/electro dialysis cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, vol. 32, pp. 369-377.
14. Galama A.H., Saakes M., Bruning H., Rijnaarts H.H.M., Post J.W. Seawater predesalination with electro dialysis. *Desalination*, 2014, vol. 342, pp. 61-69.
15. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties. *Microporous Mesoporous Materials*, 2014, vol. 198, pp. 55-62.