

УДК 544.726.3 + 546.34 + 546.824-31 + 546.714-31

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ ЖИДКИХ СРЕД КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДОВ ТИТАНА И МАРГАНЦА

Рождественская Л.Н., Третьяк М.А., Пальчик А.В., Беляков В.Н.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: rozhdestvenskaya@ionc.kiev.ua*

Исследованы свойства композиционных материалов на основании диоксидов титана и марганца. Изучена зависимость между условиями синтеза, в частности, концентрации раствора насыщения, и сорбционными свойствами полученных ионитов. Описано влияние температуры синтеза на кинетические параметры материалов.

Ключевые слова: диоксид марганца, диоксид титана, литий, ионный обмен.

ВВЕДЕНИЕ

Востребованность литийсодержащих соединений ставит перед исследователями задачи поиска новых источников литиевого сырья. В качестве таковых можно рассматривать выделение этого ценного компонента из природных растворов различной минерализации, в том числе из океанских вод, а также переработку существующих отходов электродных материалов литиевых батарей. Наиболее эффективными с этой точки зрения могут быть ионообменные технологии, основанные на использовании селективных неорганических ионообменников. Однако, известные высокоселективные ионообменные материалы на основе оксидов марганца(III, IV) характеризуются низкими технологическими свойствам и неустойчивостью в процессах циклирования [1].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Схема окислительно-восстановительного золь-гель синтеза композитного титан-марганцевого ионообменного материала включает введение диоксида марганца на стадии синтеза в гель диоксида титана (также проявляющего поглощательную способность к ионам лития). Избирательность к ионам лития достигается применением направленного термического синтеза, в ходе которого синтезированные гели диоксидов насыщались раствором гидроокиси лития и подвергались прокаливанию при различных температурных режимах. Селективность таких материалов определяется наличием кристаллической литийсодержащей фазы, внутрь которой могут проникать только ионы лития и протоны, а другие катионы могут обмениваться лишь на поверхности и в дефектных участках структуры. Полученные композитные иониты TiO_2-MnO_2 , в отличие от синтезированных твердофазным спеканием литий-марганцевых шпинелей [2],

представляют собой гранулы размером 0,2–0,5 мм с выраженным металлическим блеском.

Исследована зависимость поглотительной способности от количества введенного иона-аплициента и литийсодержащей фазы. Для этого перед температурной обработкой (500 °С) образцов исходного материала TiO₂–MnO₂ проведено насыщение их ионами лития из растворов гидроокиси лития различной концентрации. Сорбционная емкость полученных материалов была исследована в статических условиях из раствора, содержащего 0,02 М LiCl и 0,5 М NaCl, а также из раствора указанных солей с аммиачным буфером для поддержания стабильного рН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования поглотительной способности образцов представлены в таблице:

Таблица

Зависимость сорбционной емкости материалов (А) и коэффициентов селективности (Ks Li/Na) от концентрации раствора насыщения LiOH (С (LiOH))

Содержание лития		0,02 М LiCl + 0,5 М NaCl,			0,02 М LiCl + 0,5 М NaCl, + (NH ₄ OH – NH ₄ Cl)		
С (LiOH), моль/л	Содержание в конечном материале Li, %	A _{Li} , ммоль/г	A _{Na} , ммоль/г	Ks Li/Na	A _{Li} , ммоль/г	A _{Na} , ммоль/г	Ks Li/Na
0	0	0,19	1,62	4,9	0,1	1,19	2,4
0,1	2,04	0,82	0,54	81,8	0,73	0,32	76,0
0,4	2,131	1	0,55	109,7	0,95	0,27	127,0
1,6	2,527	0,97	0,57	97,6	0,92	0,28	117,3

Как видно, повышение концентрации раствора для насыщения свыше 0,5–1,0 моль/л незначительно влияет на поглотительную способность полученных материалов по ионам лития, вероятно, вследствие структурных ограничений в образующейся кристаллической решетке.

Состав и структура полученных материалов были исследованы методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа. Согласно полученным данным, образцы, прошедшие обработку при 400–500 °С являются аморфными с зачатками кристаллической структуры. При 600–700 °С происходит формирование кристаллической структуры с образованием смешанных титанатов и манганатов лития. Одновременно с этим термическая модификация при 500–600 °С приводит к росту ионообменной способности (Рис. 1).

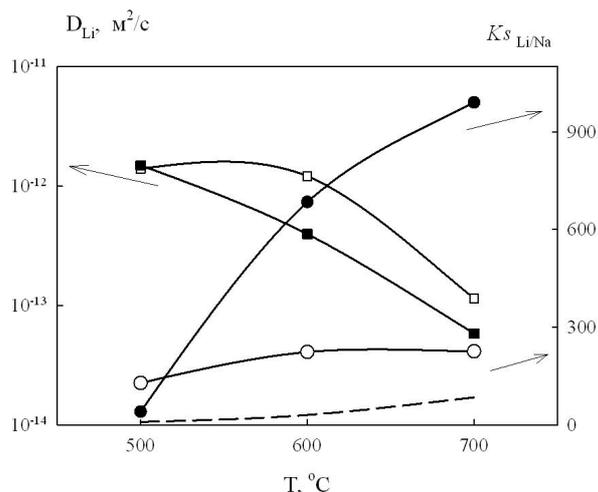


Рис. 1. Зависимость селективных свойств титан-марганцевых ионообменных материалов ($Ks_{Li/Na}$) и коэффициентов диффузии ионов лития (D_{Li}) от условий их получения: температуры прокаливания. (●, ■ – при поглощении из растворов с pH=8, ○, □ – при поглощении из растворов с pH=12). Пунктиром обозначены значения коэффициентов селективности для диоксида титана.

Дальнейшее повышение температуры прокаливания на стадии синтеза титан-марганцевых ионитов способствует увеличению содержания литийсодержащей фазы, а значит общему содержанию ионов лития. Однако, согласно полученным данным по сорбционной емкости и кинетики поглощения ионов лития, такой литий является недоступным для ионного обмена даже после отмывки от апплицирующего иона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наиболее оптимальными условиями получения ионообменных материалов на основе TiO_2-MnO_2 , при которых сочетаются селективность и скорость поглощения ионов, является термическое модифицирование литий-замещенных образцов при 500–600 °C.
2. В предложенных условиях синтеза центры селективной сорбции предположительно формируются в основном в поверхностном слое сферических гранул сорбентов.

Список литературы

1. Shi X. Synthesis and properties of $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ and its adsorption application // Hydrometallurgy – 2011. – Vol. 110. – P. 99–106.
2. Huang H. Electrochemical characterization of commercial lithium manganese oxide powders / H. Huang, C.H. Chena, R.C. Peregoa, E.M. Keldera, L. Chenb, J. Schoonmana, W.J. Weydanzc, D.W. Nielsenc // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 127 (1–2). – P. 31–42.

Рожественська Л.М. Видалення літію з рідких середовищ композиційними матеріалами на основі діоксидів титану та мангану / Л.М. Рожественська, М.О. Третяк, О.В. Пальчик, В.М. Беляков // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 372-376.

Досліджено властивості композиційних матеріалів на основі діоксидів титану та мангану. Вивчена залежність між умовами синтезу, зокрема концентрацією розчину насичення, та сорбційними властивостями отриманих йонітів. Описано вплив температури синтезу на кінетичні параметри матеріалів.

Ключові слова: діоксид мангану, діоксид титану, літій, йонний обмін.

LITHIUM ION RECOVERY FROM AQUEOUS MEDIUM BY COMPOSITE MATERIALS BASED ON TITANIUM AND MANGANESE DIOXIDES

Rozhdestvenska L.N, Tretyak M.A, Palchik A.V., Belyakov V.N.

*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
E-mail: rozhdestvenskaya@ionc.kiev.ua*

The demand for lithium-containing compounds makes researchers look for the new sources of lithium raw materials. Natural solutions of varying salinity, ocean water and electrode materials waste can be considered to be such sources. In this view ion exchange technology based on the use of selective inorganic ion exchangers is the most effective way for lithium recovery. However, well-known selective ion-exchange materials based on manganese(III, IV) oxides are characterized by low technological efficiency and instability during sorption-desorption cycles.

In this work the research in composite titanium-manganese ion-exchange material developing was conducted. The material was obtained by introducing manganese dioxide into titanium dioxide gel, which also shows absorbency for lithium ions. Formation of selectivity to lithium ions was achieved by direct thermal synthesis – the materials saturated with lithium ions were calcined at different temperatures. It was shown that selectivity of such materials depends on lithium containing crystalline phase which allows only lithium ions and protons inclusion, other cations can exchange on surface and structural defects only. On the contrary to lithium-manganese spinels, granules in obtained TiO_2-MnO_2 are 0,2–0,5 mm in diameter with noticeable metallic luster. It was shown that the concentration of saturation solution (LiOH) has negligible influence on the final sorption and selectivity properties of the materials. According to X-ray analysis and differential-thermal analysis the samples obtained in the temperature range 400–500 °C are amorphous with crystal grains and can be identified as mixed lithium manganates and titanates. At 600–700 °C spinel type crystal structure is formed. Rise of heat treatment temperature to 500–600 °C during synthesis leads to increasing of ion exchange capacity and selectivity to the lithium ions.

Although the expansion of crystalline phase fraction leads to lithium ions selectivity improving, the rise of calcination temperature of 100 °C during synthesis leads to a 10 times decrease of lithium ions diffusion coefficient. Therefore, optimum condition for obtaining ion exchange materials based on TiO_2-MnO_2 , with combining of high selectivity and high rate of absorption of ions, is thermal modification of lithium-

substituted samples at 500–600 °C. It can be assumed that under these conditions the selective adsorption centers are formed mainly in the surface layer of sorbent spherical granules.

References

1. Shi X. Synthesis and properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its adsorption application, *Hydrometallurgy*, **110**, 99 (2011).
2. Huang H., Chen C.H., Perego R.C., Kelder E.M., Chen L., Schoonman J., Weydanz W.J., Niens D.W., Electrochemical characterization of commercial lithium manganese oxide powders, *Solid State Ionics*, **127**, 31 (2000).

Поступила в редакцию 28.11.2013 г.