

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

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА
КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИОНИТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ**

Методом направленного термического синтеза (аплицирования) получены ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида титана и исследованы их сорбционно-структурные свойства. Показано, что в процессе синтеза образуются центры селективной сорбции ионов лития. При этом поглотительная способность образцов зависит от температуры обработки, а присутствие в растворе ионов натрия практически не влияет на сорбируемость ионов лития. Установлена взаимосвязь между структурными и сорбционными свойствами материала.

ВВЕДЕНИЕ. Ионообменные технологии являются одними из наиболее перспективных для извлечения ионов лития из жидких сред различной минерализации (солончаков, геотермальных вод, рассолов, морской воды) и получения востребованного литиевого сырья [1]. Эффективность таких методов обусловлена использованием высокоселективных и механически прочных сорбционных материалов. Использование известных селективных ионообменных материалов на основе диоксида марганца ограничено их недовлительными механическими характеристиками [2, 3]. Неорганические иониты на основе гидратированного диоксида титана (ГДТ), обладающие значительной обменной емкостью, хорошей механической прочностью, низкой токсичностью, высокой химической и радиационной стабильностью, могут быть использованы для извлечения ионов лития в технологических процессах [4]. Следует отметить, что сорбционные свойства данных материалов в значительной степени предопределяются способом синтеза. Для кристаллических образцов высокие значения внутренней поверхности реализуются за счет их слоистой и канальной структуры, а селективность поглощения ионов обеспечивается в большой степени за счет ситового эффекта. Иониты с аморфным строением имеют трехмерную структуру, образованную полимерными цепями. Развитая удельная поверхность таких ионитов обусловлена полостями или порами в объеме ионита, возникающими при неупорядоченной упаковке полимерных цепей.

Основным способом получения диоксида

титана является гидролиз различных солей титана [5]. При низких значениях pH первичными продуктами выступают основные соли переменного состава. При более высоких значениях pH образуются гидратированные формы диоксида титана общей формулы $TiO_2 \cdot nH_2O$, где n зависит от условий старения и сушки. Однако при этом немаловажным является получение данных материалов в технологически приемлемой форме, например, в виде гранул. Синтез ионитов через стадию гелеобразования является наиболее универсальным для получения гранулированных ионитов на основе гидратированных оксидов многовалентных металлов. Поэтому цель данной работы — получение гранулированных ионитов на ГДТ с заданной селективностью по ионам лития и изучение возможности их применения для извлечения ионов лития.

Варьирование сорбционных свойств по отношению к ионам лития было реализовано за счет геометрического модифицирования ионитов методом направленного термического синтеза (аплицирования), при котором происходит образование кристаллической структуры другого соединения в пределах заданной матрицы [6, 7]. Для этого сорбент насыщают заданным катионом и подвергают термообработке, в ходе которой катион окружается отрицательно заряженными элементами матрицы и ионит приобретает кристаллическую структуру, соответствующую размерам катиона. Направленный термический синтез приводит к образованию шпинельной оксидной структуры, в которой ион лития локализуется в тетраэдрических пустотах, размеры которых и опре-

деляют селективность к данному катиону [8, 9]. Недостатком подобных ионитов являются низкие скорости поглощения ионов, обусловленные особенностями кристаллической структуры (кинетика сорбции определяется диффузией внутри непористой частицы). Чтобы преодолеть этот недостаток, предложено использовать метод направленного термического синтеза, при котором центры селективной сорбции формируются только в поверхностном слое сферических гранул сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез образцов гидратированного диоксида титана осуществлялся методом направленного термического синтеза. Для этого из 1 М раствора $TiCl_4$ через стадию геля в присутствии лимонной кислоты получали исходный аморфный ГДТ. Осаждение аморфного осадка достигалось повышением pH смеси при добавлении 10 %-го водного раствора NH_4OH . Полученные гранулы аморфного ГДТ насыщали раствором $LiOH$ различной концентрации, отмывали водой от избытка гидроокиси и подвергали термообработке при различных температурах (300, 400, 500 и 600 °C) в течение 2 ч. Остывшие образцы отмывали от ионов лития 1 М раствором HNO_3 и высушивали на воздухе.

Для оценки ионообменных групп аморфного ГДТ образцы сорбентов промывали 0.1 М HCl , а затем дистиллированной водой до pH промывных вод 3.5–4.0 и сушили на воздухе. Сорбцию щелочных металлов изучали в статических условиях из 0.1 М растворов соответствующих хлоридов, в которые для варьирования pH раствора добавляли 0.1 М растворы соответствующих щелочей. Исследование селективного поглощения ионов Li^+ проводили из растворов, содержащих 0.02 М $LiCl$ и 0.5 М $NaCl$. Варьирование значения pH растворов достигалось либо добавлением 0.1 М гидроокиси лития, либо использованием буферных растворов NH_4OH-NH_4Cl . Все эксперименты проводили в статических условиях при соотношении раствор : сорбент = 100 и времени контакта 24 ч для достижения сорбционного равновесия. Анализ поглощенных ионов осуществлялся из равновесного раствора согласно уравнению:

$$A = ((C_0 - C)V)/m,$$

где C_0 — концентрация ионов в исходном рас-

воре, ммоль/л; C — концентрация ионов в равновесном растворе (мг-экв/л); V — объем раствора, л; m — навеска сорбента, г, либо по десорбции поглощенных ионов с 1 М HNO_3 .

Изотермы адсорбции и десорбции паров жидкого азота образцами ГДТ снимали с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора поверхности и пористости Quantachrome AS1-Win, снабженном автоматическими системами проведения эксперимента и обработки результатов. Текстурные параметры исследованных образцов определяли исходя из полученных изотерм: удельную площадь поверхности $S_{уд}$ — по методу БЭТ; распределение объемов сорбирующих пор V_s — по их эквивалентным диаметрам согласно методу ВЖН (Barret–Joyner–Halenda) по ветви десорбции азота [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. По данным потенциометрического титрования установлено, что для аморфного ГДТ прослеживается ступенчатый вид зависимостей сорбции ионов Li^+ и Na^+ от pH, свидетельствующий о наличии нескольких типов центров сорбции различной кислотности (рис. 1).

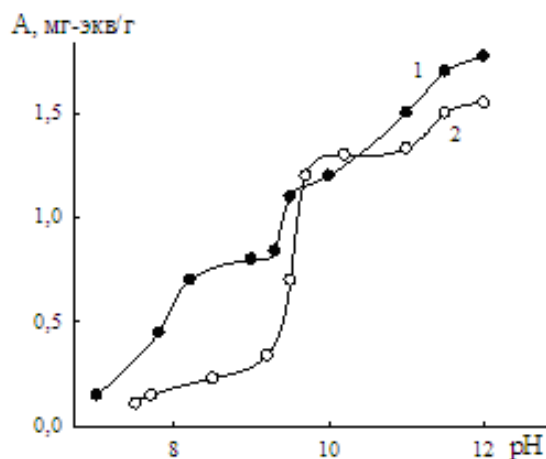


Рис. 1. Зависимости величин сорбции ионов Li^+ (1) и Na^+ (2) от pH для аморфного ГДТ.

При дифференцировании данных зависимостей получены положения максимумов ($pK_{0,5}$), соответствующие точкам перегиба кривых. Положение второго максимума pK_2 практически постоянно и не меняется от вида иона (9.8 — для Li^+ , 10.0 — для Na^+), а положение первого максимума pK_1 определяется размером сорбируемого катиона (8.0 — для Li^+ ; 9.6 — для Na^+). Тре-

тъя ступень обмена обусловлена значительным количеством “оловых” (мостиковых групп), составляющих с гидроксильной группой функциональную группировку. Образование ГДТ идет через стадию полимеризации полиядерных комплексов, связующими мостиками между которыми являются “оловые” группировки [7]. Поэтому в аморфной модификации данных группировок значительно больше.

При изучении влияния температуры термообработки и степени насыщения свежеприготовленных ионитов ГДТ ионами лития было обнаружено, что лучшие ионообменные характеристики имеют образцы ГДТ, обработанные 1 М раствором LiOH и выдержанные при 400–500 °С (рис. 2).

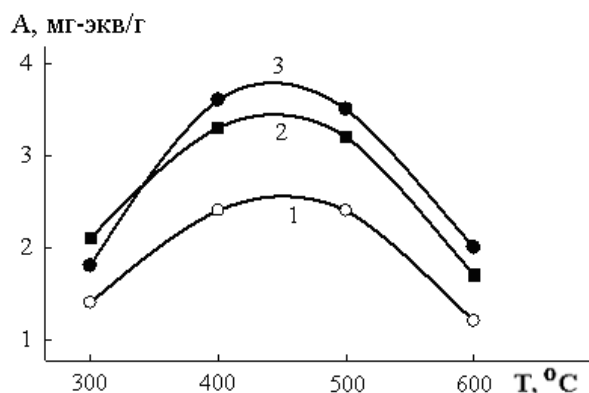


Рис. 2. Влияние температуры термообработки Li-формы ГДТ и концентрации раствора насыщения на величину сорбционной емкости по ионам Li⁺ из 0.1 М раствора LiCl при pH 12: 1 — 0.1 М LiOH; 2 — 0.5 М LiOH; 3 — 1 М LiOH.

Причина экстремального вида зависимостей с максимумом до 500 °С может быть объяснена структурными характеристиками сорбента, полученными по данным изотерм тепловой десорбции азота. Так, на рис. 3, а приведена типичная изотерма адсорбции–десорбции азота синтезированными образцами ГДТ. Кривые адсорбции–десорбции азота представляют собой четвертый тип кривых по теории БЭТ с характерной для мезопористых материалов петлей гистерезиса и равномерным участком плато, что указывает на присутствие в сорбенте щелевидных и цилиндрических пор.

Дифференциальные кривые распределения пор по размерам (рис. 3, б) для исследованных

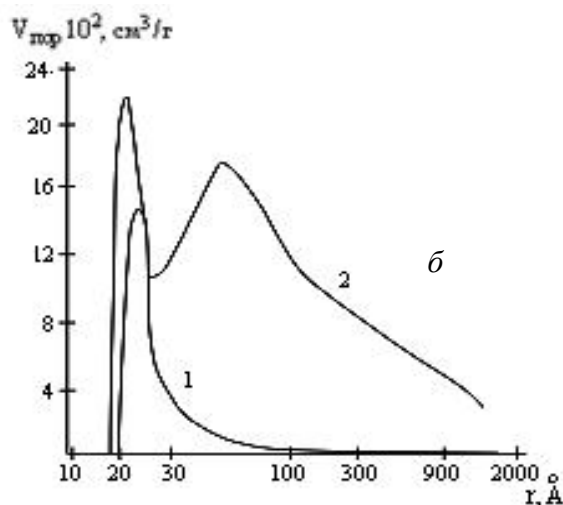
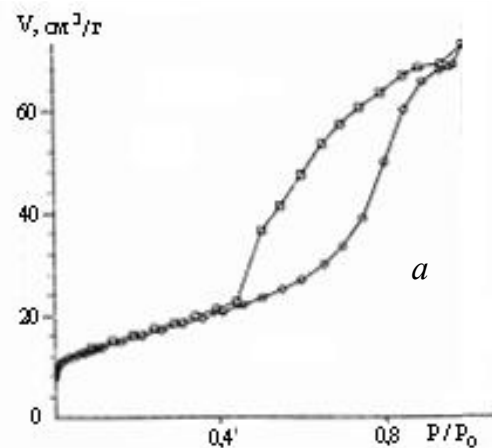


Рис. 3. Типичная изотерма адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальные кривые распределения пор по размерам ионитов ГДТ: 1 — 400; 2 — 600 °С (б).

образцов имеют выраженный максимум в области диаметров пор, равных 2–3 нм. Ярко видны изменения, происходящие при повышении температуры апплицирования — снижается доля микропор и происходит смещение в сторону больших радиусов. Таким образом, растет количество транспортных пор при общем снижении количества микропор.

В табл. 1 приведены структурные параметры исследованных образцов, рассчитанные с использованием изотерм десорбции азота. Видно, что удельная поверхность равномерно снижается при повышении температуры, для общего объема пор наблюдается незначительное снижение до 500 °С и резкое падение при апплицировании выше этой температуры. Доля микропор ре-

Т а б л и ц а 1

Параметры пористой структуры синтезированных ионитов ГДТ

Ионит	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$	$V_{микропор}$	Доля микропор, %	$r_{пор}$, Å
		см ³ /г			
ГДТ (20)	288.01	0.161	0.1050	65.55	8.43
ГДТ (400)	125.76	0.123	0.0210	14.28	37.33
ГДТ (500)	95.78	0.113	0.0187	14.96	40.13
ГДТ (600)	9.03	0.027	0.0012	5.22	96.44

зко снижается уже при невысоких температурах нагревания, что подтверждается постоянно возрастающими значениями радиуса пор. Можно предположить, что при более высоких температурах происходит образование структуры рутила, сорбционные свойства которого определяются дефектами на его поверхности. Также, поскольку температуры прокаливания недостаточно высокие для полного превращения материала в рутил, остаются большие поры, которые выполняют роль транспортных каналов, обеспечивающих доступ к центрам селективной сорбции.

Как известно из литературы [11], повышение температуры прокаливания способствует увеличению глубины кристаллизации основной фазы, и ГДТ частично приобретает структуру рутила. Рутил не имеет каналов или слоистости, возникновение которых может быть причиной селективной сорбции лития. Поэтому можно полагать, что сорбционные центры образуются на поверхности гранул ионитов. В процессе прокаливания в насыщенном ионами лития материале происходят структурные перестройки, что приводит к образованию дефектных полостей, размер которых соответствует размеру иона лития. После отмыwania материала эти полости становятся литий-селективными центрами сорбции, недоступными для других ионов. Следует отметить, что метод тепловой десорбции азота был применен для общей оценки поверхности полученных материалов, и он не отражает данных по литий-селективным сорбционным центрам, имеющим размеры, соответствующие размеру иона лития, которые невозможно оценить сорбцией азота.

Исследование сорбционных свойств синтези-

рованных материалов при различной кислотности бинарных растворов показало, что увеличение pH раствора адсорбата повышает сорбционную емкость исследуемых материалов вплоть до 400–500 °С, что, вероятно, свидетельствует о структурных перестройках в материале (рис. 4). Мониторинг pH показал его снижение, что является подтверждением обмена $H^+ \rightarrow Li^+$. Причем наличие ионов натрия практически не влияет на величину сорбционной емкости по литию.

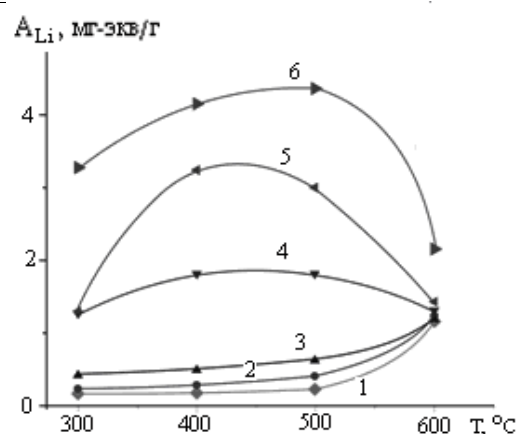


Рис. 4. Зависимость поглощения ионов лития из растворов различной кислотности в присутствии буферного раствора и без него. pH: 1 — 8, буфер; 2 — 10, буфер; 3 — 12, буфер; 4 — 8; 5 — 9; 6 — 10.

Сорбционные зависимости, полученные для ионного обмена в присутствии аммиачного буфера, показали значительное снижение емкости по литию и обратноэкспоненциальный характер кривой с возрастанием при термообработке 600 °С. Можно предположить, что такое селективное поглощение малых по размеру ионов лития в присутствии крупных ионов аммония вызвано структурными соответствиями между поглощаемым ионом и центром сорбции. Анализ кристаллохимических особенностей строения ГДТ показывает, что в поверхностном слое кристаллитов имеются различные полости, образованные разным сочленением октаэдров [TiO₆]. В поверхностном слое ГДТ существуют полости, образованные валентноненасыщенными и ненасыщенными со стороны матрицы атомами кислорода. Размер этих полостей определяется спо-

сбором упаковки атомов, составляющих полость (тетраэдр, октаэдр, куб и т.п.). Различные полости с общими атомами кислорода могут находиться рядом друг с другом. Сорбция катиона в полости может происходить без предварительной диссоциации функциональных группировок. При этом преимущественно поглощение иона будет определяться возможностью замены гидратной оболочки иона “сольватирующими” атомами кислорода полости с дальнейшим вытеснением ионов водорода. Взаимодействие катиона в полости с электродонорными атомами кислорода должно приводить к увеличению энергии взаимодействия катион—полость за счет увеличения ковалентной составляющей. Наличие значительных количеств ионов аммония, способных образовывать водородные связи с поверхностными группами, приводит к блокировке селективных центров и делает их недоступными для ионов лития. При возрастании температуры апплицирования уменьшается количество гидроксильных групп на поверхности материала, за счет чего уменьшается взаимодействие иона аммония с поверхностью и рост поглощения ионов лития доступными только для этого иона. Также из представленных зависимостей видно, что существует несколько типов сорбционных центров — те, которые блокируются ионами, взаимодействующими с поверхностью, и не доступные для таких ионов. На основании зависимостей поглощения ионов лития из растворов различной кислотности были рассчитаны коэффициенты селективности согласно уравнению:

$$K_{\text{Na}}^{\text{Li}} = \frac{\bar{A}_{\text{Li}} A_{\text{Na}}}{A_{\text{Li}} \bar{A}_{\text{Na}}}, \quad (1)$$

где \bar{A}_{Li} и \bar{A}_{Na} — содержание ионов лития и натрия в фазе ионообменника, мг-экв/г; A_{Li} и A_{Na} — содержание ионов лития и натрия в равновесном растворе, мг-экв/л.

Полученные нами результаты представлены в табл. 2.

ВЫВОДЫ. Высокие значения избирательности поглощения ионов лития в присутствии значительного избытка ионов натрия свидетельствуют о высоком соответствии полученных ионитов ГДТ требованиям к селективным ионообменным материалам. Установлены оптимальные параметры условий направленного тер-

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты селективности $K_{\text{Li}/\text{Na}}$, полученные при поглощении из растворов 0.2 М LiCl и 0.5 М NaCl в присутствии аммиачного буфера и без него

Ионит	Бинарные растворы			Буферные растворы		
	pH 8	pH 9	pH 10	pH 8	pH 9	pH 10
ГДТ (400)	25.3	138.2	208.5	2.1	2.5	5.3
ГДТ (500)	44.0	108.1	598.4	2.7	3.3	8.8
ГДТ (600)	28.7	31.9	61.6	23.14	15.6	29.5

мического синтеза — обработка аморфного ГДТ 1 М раствором гидроокиси лития и прокаливание образцов при 500 °С. Полученные сорбенты являются стабильными гранулированными материалами и могут быть использованы в технологических процессах селективного извлечения ионов лития при наличии значительного солевого фона, даже если компоненты раствора адсорбата взаимодействуют с поверхностью сорбционного материала.

РЕЗЮМЕ. Методом спрямованого термічного синтезу (аплікування) отримано іонообмінні матеріали на основі гідратованого діоксиду титану та досліджено їх сорбційно-структурні властивості. Показано, що в процесі синтезу утворюються центри селективної сорбції іонів літію. При цьому поглинальна здатність зразків залежить від температури обробки, а наявність у розчині іонів натрію практично не впливає на сорбцію іонів літію. Виявлено наявність взаємозв'язку між структурними та сорбційними властивостями матеріалу.

SUMMARY. Ion-exchange materials on the basis of hydrated titanium dioxide were synthesized by directed thermal synthesis (application) and their sorption-structural properties were studied. It was shown that selective sorption centers are formed during the synthesis. There with absorption capacity of obtained materials depends on the treatment temperature. And the presence of sodium ions in solution has no effect on the lithium ions sorption. An association between the structural and sorption properties of the material was found.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисичкин Г.В. // Соросовский образоват. журн. -1998. -№ 6. -С. 65—70.
2. Lu Wang, Chang Gong Meng, Wei Ma // Colloids

- and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2009. -**334**, № 1-3. -Р. 34—39.
3. Саенко Е.В., Колюшкин А.С., Леонтьева Г.В., Вольхин В.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. -2006. -**6**, вып. 6. -С. 937—940.
 4. Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клещев Д.Г. и др. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. -М.: Наука, 1986.
 5. Хазин Л.Г. Двуокись титана. -Л.: Химия, 1970.
 6. Леонтьева Г.В., Чернова Л.Г., Вольхин В.В. // Журн. прикл. химии. -1980. -**53**, № 6. -С. 1229—1233.
 7. Сухарев Ю.И. Синтез и применение оксигидратных сорбентов. -М.: Энергоатомиздат, 1987.
 8. Онорин С.А., Вольхин В.В., Ходяшев Н.Б. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1987. -№ 3. -С. 51—56.
 9. Ходяшев Н.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2007. -**50**, вып. 12. -С. 112—115.
 10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. А.П.Карнаухова. 2-е изд. -М.: Мир, 1984.
 11. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. -М.: ИКЦ Академкнига, 2007.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.2012