


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО**

ЧАБАН МАРІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА



УДК 544.723.54+ 544.723.3+ 544.72.02

**ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ ІОНІВ Li^+ КОМПОЗИЦІЙНИМИ СОРБЕНТАМИ
НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА Ti- I Mn-ВМІСНОЇ ШПІНЕЛІ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського Національної академії наук України

Науковий керівник: Член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор
Бєляков Володимир Миколайович,
Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України

Офіційні опоненти: Доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Пузій Олександр Михайлович,
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, завідувач відділу вуглецевих сорбентів медичного та екологічного призначення

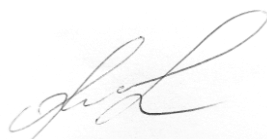
Доктор хімічних наук
Щербань Наталія Дмитрівна,
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, старший науковий співробітник відділу пористих речовин та матеріалів

Захист відбудеться « 1 » жовтня 2020 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03680, Київ-142, пр. Палладіна, 32/34, конференц-зала.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституті загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03680, Київ-142, пр. Палладіна, 32/34, або на сайті Інституту за посиланням <http://www.ionc.kiev.ua>

Автореферат розісланий « 21 » серпня 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради, к.х.н



Г. Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Літій та його сполуки використовуються для виробництва сплавів, термоелектричних, оптичних та лазерних матеріалів, а також у медицині, металургії та піротехніці. У даний час основна увага приділяється використанню літію в хімічних джерелах струму: наразі об'єм світового ринку літій-іонних акумуляторів становить \$1.36 млрд. Попит на цей метал у 2020 році прогнозується на рівні 20 000 тонн у перерахунку на карбонат літію. Літій у значних кількостях міститься у воді соляних озер та у деяких мінералах, наприклад, сподумені, петаліті, амблігоніті. Іншими джерелами літію є акумулятори – наразі технології їх переробки знаходяться у стадії розробки. Розробка родовищ та вилучення літію з первинних та вторинних ресурсів пов'язані з екологічними ризиками: відчуженням родючих земель, засоленням джерел прісної води, її великими витратами та забрудненням розчинними сполуками літію (ГДК для іонів Li^+ становить 0.03 мг дм^{-3}) та іншими токсичними домішками.

Морська вода та шахтні води розглядаються як альтернативні джерела літію, незважаючи на низький вміст іонів цього металу ($0.1\text{-}0.2 \text{ мг дм}^{-3}$). У цьому випадку найбільш доцільним є застосування сорбційних методів із використанням літійселективних сорбентів. Серед таких сорбентів найбільш відомими є неорганічні, такі як титанати та манганіти літію, попередньо переведені у Н-форму. Їх отримують екологічно чистими методами, використовуючи доступну і недорогу сировину, синтез не є трудомістким і не потребує особливо небезпечних речовин. На жаль, такі сорбенти можуть бути отримані лише у вигляді дрібнодисперсного порошку, що унеможливує їх використання у сорбційних колонах.

Отже, виникає проблема створення сорбентів, які, поряд зі значною ємністю та високою селективністю до іонів Li^+ , характеризуються ще й крупнодисперсністю. Рішенням проблеми може бути створення композитів, що містять титанову та титан-марганцеву шпінель, а також зв'язуючу складову, яка теж сорбує іони Li^+ . Невирішеною є задача встановлення закономірностей сорбції іонів Li^+ з багатокомпонентних розчинів та регенерації сорбентів, відсутня інформація щодо переробки розчинів, які утворюються при десорбції.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження виконано в рамках науково-дослідних робіт: «Створення ефективних наноструктурованих гібридних сорбційних і мембранних речовин з покращеними функціональними властивостями на основі органічних полімерів та оксидів багатовалентних металів (Ti, Zr, Mn, Fe)» (№ державної реєстрації 0110U000615, 2012-2013 рр.), «Структурна самоорганізація сполук металів IV групи та її вплив на фізико-хімічні властивості гібридних речовин» (№ державної реєстрації 0114U000399, 2013-2017 рр.), «Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження» (№ державної реєстрації 0118U003903, 2017-2020 рр.), а також конкурсних тематик "«Гібридні органо-неорганічні та неорганічні наноконпозиційні матеріали для мембранних процесів розділення» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» (№ державної реєстрації 0111U003270, 2012-2014 рр.), «Електромембранні процеси за участю неорганічних та органо-

неорганічних йонообмінних матеріалів для вилучення токсичних іонів важких металів з розчинів природного та техногенного походження” (№ Держреєстрації 0110U00534, 2010-2015 рр., програма НАН України з проблем сталого розвитку, раціонального природокористування та збереження навколишнього середовища).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала у наданні оксидним сорбентам комплексу функціональних властивостей: високої ємності і селективності по відношенню до іонів Li^+ у поєднанні з крупнодисперсністю, та встановленні впливу на ці властивості вмісту титанової та марганцевої шпінелі.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі *задачі*:

- розробити метод спрямованого формування пористої структури оксидів титану і мангану для утворення реакторів, де відбувається синтез шпінелі;
- виробити спосіб армування наночастинок попередньо сформованої шпінелі оксидом титану;
- визначити фазовий склад та розмір первісних частинок у титанових та титано-марганцевих сорбентах;
- дослідити сорбційні властивості наноструктурних композитів, зокрема виявити вплив іонів лужних металів та іонів жорсткості на сорбцію іонів Li^+ ;
- вивчити закономірності десорбції іонів Li^+ та хімічну стійкість сорбентів у регенеруючих розчинах, розглянути можливість багаторазової сорбції-регенерації;
- розробити метод переробки концентрату, який утворюється після регенерації, розглянути способи інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до опріснення морської води.

Об'єкт дослідження: склад і пориста структура аморфних та кристалічних оксидних сорбентів, закономірності сорбції іонів Li^+ з одно- та багатокомпонентних розчинів на цих матеріалах, регенерації сорбентів, переробка літій-вмісного концентрату.

Предмет дослідження: гідратовані діоксиди титану та титану-мангану, нанокомпозити на основі кристалічного TiO_2 , які містять літій-титанову та літій-титан-марганцеву шпінель.

Методи дослідження: для вивчення складу сорбентів застосовано методи хімічного, рентгенофазового, термогравіметричного аналізу, сканувальної електронної мікроскопії та ІЧ-спектроскопії. Для вивчення пористої структури використано метод низькотемпературної адсорбції азоту. Морфологію нанокомпозитів вивчали методами трансмісійної та сканувальної мікроскопії, а стан іонів Li^+ у сорбентах – методом ЯМР ^6Li спектроскопії. Для дослідження електропровідності насипного шару сорбентів використовували метод імпедансної спектроскопії. Метод потенціометричного титрування застосовано для досліджень сорбційних властивостей композитів, склад розчинів визначали методами атомно-абсорбційної спектрометрії та полум'яно-фотометричного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів.

- Вперше розроблено метод спрямованого формування мезопор-нанореакторів певного об'єму в ксерогелях неорганічних сорбентів, який передбачає дегідратацію гідрогелей за участю органічних неполярних розчинників. Запропоновано метод

синтезу титан-марганцевих оксидних сорбентів: їх утворення відбувається при перебігу окисно-відновної взаємодії між TiCl_4 та KMnO_4 ;

- Застосовано підхід до отримання нанокомпозитів TiO_2 (зв'язуюче) з попередньо сформованою шпінеллю LiMn_2O_4 (селективна складова), який полягає в осадженні сорбенту із суспензії шпінелі у золі нерозчинних гідросокомплексів титану. Визначено вміст у композитах селективної складової (13 %), за якого досягається крупнодисперсність сорбенту з однієї сторони та значна ємність за іонами Li^+ (1.8 ммоль г^{-1}) – з іншої. Зменшення вмісту шпінелі призводить до погіршення селективності, а при більшому її вмісті утворюються дрібнодисперсні сорбенти;

- Удосконалено метод синтезу Li-титанової та Li-титан-марганцевої шпінелі безпосередньо у нанореакторах ксерогелів гідратованого оксиду титану, який передбачає взаємодію лугу з оксидами при підвищеній температурі. При цьому утворюється шпінель (селективна складова) та анатаз (титанові сорбенти) або рутил (титано-марганцеві сорбенти). Ці модифікації TiO_2 є зв'язуючим, який забезпечує крупнодисперсність гранул (1-1.5 мм) ;

- Встановлено кореляцію між кількістю шпінелі та об'ємом нанореакторів: ця залежність апроксимується ступеневою функцією. Вміст шпінелі варіює від 22 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) до 40.9 ($\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$) %. Показано, що збільшення вмісту $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ у сорбенті з 12 до 22 % призводить до зростання сорбційної ємності за іонами Li^+ у 3-5 разів при рН 7-8;

- Показано, що сорбція іонів Li^+ композитами спричинена інтеркаляцією до шпінелі та адсорбцією на нанокристалітах, а вилучення з розчинів іонів Na^+ – тільки адсорбцією. Адсорбція відбувається за іонообмінним механізмом і частково супроводжується утворенням недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. При цьому протиіони вже не беруть участь в обміні, а залежність електропровідності сорбенту від їх концентрації є нелінійною. Утворення зазначених пар є додатковим чинником, що забезпечує селективність сорбентів та обумовлює енергетичну неоднорідність сорбційних центрів, про що свідчить апроксимація ізотерм адсорбції рівнянням Тьомкіна;

- При дослідженні сорбції з двокомпонентних Li-вмісних розчинів вперше встановлено, що одно- та двозарядні іони зменшують сорбцію Li^+ у послідовності: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Цей ряд є зворотним послідовності констант дисоціації відповідних основ. Таким чином, при вилученні іонів Li^+ з води рекомендується попереднє видалення іонів жорсткості, які утворюють найменш розчинні основи. При сорбції з морської води, де співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ становить 5.5×10^{-5} , для шпінельвмісних сорбентів ця величина досягає 0.14-0.25;

- Встановлено, що в залежності від вмісту шпінелі у сорбенті, рівновага сорбції та десорбції досягається за 15-41 год, а швидкість сорбції іонів Li^+ та швидкість регенерації сорбентів описуються кінетичним рівнянням псевдопершого порядку.

Практичне значення одержаних результатів. Отримано крупнодисперсні матеріали для вилучення іонів Li^+ з морської води, такі сорбенти можуть бути застосовані для наповнення сорбційних колон. Показано, що сорбенти є хімічно стійкими до дії регенеруючого розчину – їх можна використовувати багаторазово, а розчин – протягом 7-10 циклів сорбції-десорбції для досягнення максимальної

концентрації іонів Li^+ . Розроблено спосіб переробки елюату, який утворюється при регенерації сорбентів – кінцевими продуктами є Li_2CO_3 , а також суміші солей нітратів і карбонатів K та Na . Цю суміш можна використовувати як мінеральне добриво. Запропоновано інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до зворотноосмотичного опріснення морської води. Іншим шляхом є поєднання сорбції та електродіалізу. На відміну від відомих електродеіонізаційних процесів, запропоновано розташування сорбенту у відділеннях концентрування електродіалізного апарату. При цьому співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ у сорбенті досягає 4.8.

Підходи, які полягають у поєднанні деіонізації води та вилученні іонів Li^+ , можна застосувати й до знесолення шахтних вод та до очищення стоків, які утворюються при переробці літійвмісних мінералів та утилізації літій-іонних акумуляторів.

Особистий внесок здобувача полягав у проведенні експериментальних досліджень, обробці та систематизації результатів, написанні статей та тез доповідей. Стратегія досліджень розроблялася науковим керівником членом-кореспондентом НАН України, д.х.н., проф. В. В. Беляковим. Формулювання мети та задач досліджень здійснювалося спільно з к.х.н. Л.М. Рождественською, к.х.н. О.В. Пальчиком та д.х.н., ст.н.с. Ю.С. Дзязько. Зразки синтезували спільно з к.х.н. О.В. Пальчиком, к.х.н. Л.М. Рождественською та к.х.н. С.Л. Василюком. Дослідження із застосуванням рентгенофазового аналізу проводили за участі д.х.н., проф. В. Г. Ільїна. (Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського), із використанням цього методу, ІЧ спектроскопії та термогравіметрії – за участю к.х.н., ст.н.с. О.Г. Дзязько (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка). Вивчення зразків методом ЯМР спектроскопії проводили за сприяння к. х. н., ст. н. с. В. В. Трачевського (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України), методами електронної мікроскопії – проф. В. М. Лінкова (Університет Вестерн-Кейп, ПАР). Дисертантка висловлює щиру подяку всім співавторам робіт.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи було представлено на наукових конференціях: «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 15-16 травня 2012 р.), «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 29-30 листопада 2012 р.), «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 15-17 травня 2013 р.), «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, 26-29 травня 2013 р.), «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (28-29 листопада 2013 р.), Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (Одеса 7-11 вересня 2014 р.), „Мембранні і сорбційні процеси та технології” (Київ, 1-3 грудня 2014 р.), V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 9-11 квітня 2014 р.), «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали» (Київ, 2015 р.), III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies” (Київ, 2017 р.), Nanotechnology and nanomaterials NANO-2017 (Чернівці, 2017 р.), «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (Львів, 4–7 червня 2018

року), конференції молодих вчених Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (2017 р., 2019 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 10 статей у фахових виданнях (з них 3 індексуються у міжнародних наукометричних базах) та 17 тез доповідей.

Структура та обсяг роботи Дисертація складається зі вступу, 5 основних розділів, висновків, списку використаних джерел (141 найменування) та двох додатків. Матеріали дисертації викладені на 194 сторінках, включають 22 таблиці і 63 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, вказано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і завдання роботи, перераховано методи досліджень, наведено відомості про наукову новизну роботи та її практичну значимість, зазначено особистий внесок здобувача, викладено дані про апробацію результатів роботи, публікації та структуру дисертації.

У першому розділі наведено критичний аналіз літературних джерел. Передусім, наведено інформацію про споживання літію на світовому ринку та джерела видобутку літію. Розглянуто селективні до іонів літію неорганічні сорбенти як природного походження, так і синтетичні. Особливу увагу зосереджено на сорбентах зі структурою шпінелі: детально розглянуто їх структуру та поглинальну здатність відносно іонів Li^+ .

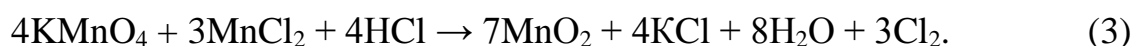
У другому розділі вирішується завдання синтезу неорганічних сорбентів. Визначено два напрямки: синтез літієвої шпінелі в оксидній матриці та армування оксидом металу (IV) групи наночастинок попередньо сформованої шпінелі.

Вказано, що процедура синтезу ксерогелю гідратованого діоксиду титану (ГДТ), який згодом використовувався як матриця для синтезу шпінелі, включала осадження з розчину TiCl_4 та азеотропне сушіння утвореного гідрогелю з використанням насичених вуглеводнів або бензолу. Температура кипіння азеотропів вуглеводень-вода становила $34.6-95\text{ }^\circ\text{C}$ при атмосферному тиску. Зразок ГДТ синтезовано також гідротермальним методом при $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Розроблено метод синтезу ксерогелю подвійного оксиду титану-мангану, який передбачає відновлення KMnO_4 . При гідролізі TiCl_4 утворюється надлишок соляної кислоти, яка відновлює Mn(VII) до Mn(II) :



У присутності HCl , Mn(II) взаємодіє з Mn(VII) :



Рівняння результуючої реакції можна записати наступним чином:



В результаті окисно-відновної реакції утворюється подвійний оксид титану-марганцю (ГДТМ). Ксерогелі ГДТ та ГДТМ імпрегнували розчином LiOH ,

прожарювали при 500-700 °С¹ та відмивали розчином HNO₃ від літію (перевод у водневу форму). Ці зразки використовували для вивчення сорбції. Для досліджень фізико-хімічними методами сорбенти переводили у Li-форму.

Розроблено також спосіб синтезу композитів на основі TiO₂, який полягав у суспендуванні попередньо сформованої шпінелі LiMn₂O₄ у золі нерозчинних гідросокомплексів цирконію при варіюванні мольного співвідношення Mn:Ti від 0.05:1 до 0.4:1, осадженні та прожарюванні при 500 °С.

У розділі наведено методики характеристики синтезованих композитів із застосуванням фізико-хімічних методів. Надано інформацію щодо методик дослідження сорбції та десорбції, сорбційного вилучення іонів Li⁺ з модельного розчину із застосуванням електромембранного методу, переробки регенеруючого розчину.

Третій розділ присвячено характеристиці сорбентів: розглянуто вплив умов азеотропного сушіння на пористу структуру ГДТ, вивчено склад сорбентів, утворених внаслідок взаємодії лугу з ГДТ та ГДТМ при прожарюванні, встановлено кореляцію між пористою структурою оксидної матриці та кількістю утвореної шпінелі, досліджено вплив вмісту останньої на гранулометричний склад композитів,

Передусім розглянуто спосіб підвищення у композитах вмісту селективної складової. Логічно передбачити, що для її синтезу безпосередньо у сорбенті ключову роль відіграє пориста структура вихідної оксидної матриці, адже саме у порах відбувається взаємодія лугу з ГДТ та ГДТМ. Вивчено вплив умов дегідратації гідрогелю ГДТ на пористу структуру ксерогелів, що утворюються. Дані методу ІЧ спектроскопії свідчать про те, що підвищення температури азеотропного сушіння сприяє дегідратації груп Ti–ОН і утворенню груп Ti–O–Ti. У порівнянні зі зразком, отриманим при 34 °С, для зразка, висушеного при 69 °С, спостерігається характерна смуга при 844 см⁻¹, яка відповідає валентним коливанням цих зв'язків. Утворення зв'язків Ti–O–Ti спричинює коалесценцію та зшивання первісних частинок (рис. 1б) – ці процеси є характерними при переході гідрогель→ксерогель і визначають пористу структуру останнього.

На рис. 1а наведено типові ізотерми адсорбції-десорбції азоту для зразків, висушених різними вуглеводнями. Ізотерми, які отримано при температурі кипіння азеотропів 69 °С і вище, демонструють гістерезис. Вони відносяться до IV типу, що є характерним для мезопористих матеріалів.

Для залежності об'єму мезопор² від температури утворення ксерогелю є характерним максимум при 69 °С, який відповідає кипінню азеотропу бензол-вода. Максимум є результатом конкуренції коалесценції первісних частинок (збільшення мезопористості) та їх зшивання (зменшення мезопористості). Із підвищенням температури дегідратації мікропористість ГДТ зменшується. Гідротермальним

¹ Удосконалення методу В.В. Вольхіна для одержання літій-марганцевої шпінелі (Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9. – № 6. – С. 1041–1046) полягає у розширенні температурного інтервалу термообробки зразків, їх імпрегування більш концентрованим розчином LiOH тощо.

² Використовували класифікацію М.М. Дубініна, згідно якої пори радіусом менше 2 нм відносяться до мікропор, радіусом 2-100 нм – до мезопор, а більші пори – до макропор.

методом отримано макропористий сорбент. Зразки ГДТ, отримані за різних умов, використано для синтезу композитів.

Дані термогравіметричного аналізу ГДТ, імпрегнованого LiOH, свідчать про кристалізацію в інтервалі 400-700 °С. Методом рентгенофазового аналізу (рис. 2) показано, що взаємодія LiOH з ГДТ при підвищених температурах призводить до утворення селективної складової – шпінелі LiTi_2O_4 , яка містить Ti(III) та Ti(IV) (рис. 2), а також $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (просторова група Fd3m). Взаємодія відбувається за схемою:

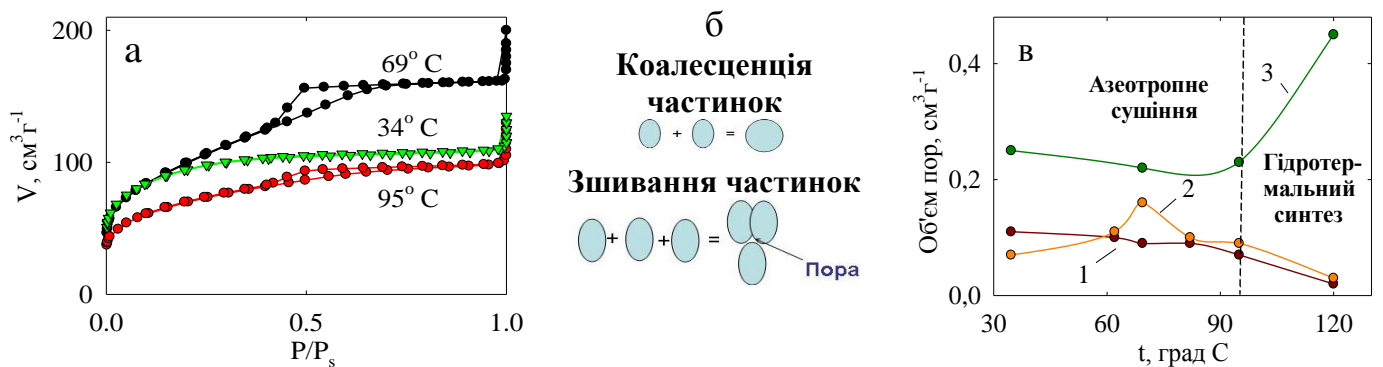
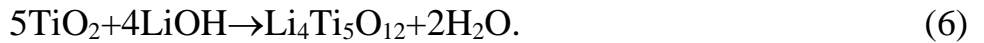
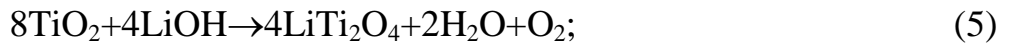


Рисунок 1 – Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для зразків ГДТ, отриманих азеотропним сушінням (а), типові процеси при утворенні ксерогелю (б), залежність об'єму мікро- (1), мезо- (2) та макропор (3) від температури дегідратації ГДТ (в).

ГДТ, який не прореагував з лугом, утворює зв'язуюче – анатаз ($\text{I4}_1/\text{amd}$). При 700 °С частково утворюється й рутил ($\text{P42}/\text{mmm}$). Склад композитів, які було отримано зі зразку ГДТ, що характеризується найбільшою мезопористістю, наведено у табл. 1. Шпінель утворюється і у ГДТМ, зв'язуючим є рутил.

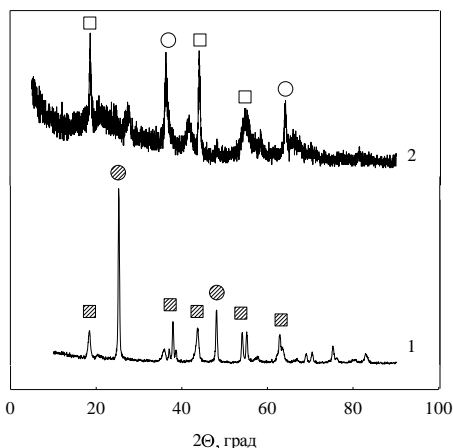


Рисунок 2 – Рентгенограми сорбентів, утворених з ГДТ (1) та ГДТМ (2) при 600° С. Кругечки – анатаз (1) або рутил (2), квадрати – шпінель.

Таблиця 1 – Фазовий склад композитів, отриманих з ГДТ та ГДТМ

Вихідний ксерогель	t, град С	Селективна складова, %	Зв'язуюче, вміст %
ГДТ	500	LiTi_2O_4 , 23.6	Анатаз, 76.4
	600	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 22	Анатаз, 78
	700	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 21.8	Анатаз, 32 Рутил, 46.2
ГДТМ	500	$\beta\text{-MnO}_2$, 50.9	Рутил, 49.1
	600	$\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, 40.1	Рутил, 59.9
	700	$\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$, 40.7	Рутил, 50.3

Первісні частинки – нанорозмірні (рис. 3), питома поверхня зменшується з температурою прожарювання і становить, наприклад, 86-126 м²г⁻¹ для сорбентів, утворених з ГДТМ. Встановлено кореляцію між об'ємом мезопор (V_{ms}) вихідного ГДТ та кількістю утвореної шпінелі (m):

$$m = aV_{ms}^b \quad (7)$$

Тут a та b – емпіричні коефіцієнти. Для мікро- та макропор жодної кореляції встановлено не було. Це дає підставу віднести мезопори до нанореакторів, де відбувається синтез шпінелі.

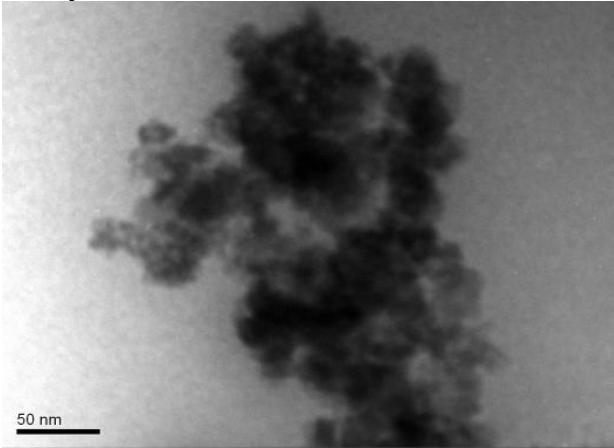


Рисунок 3 – ТЕМ-зображення композиту, що містить $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$.

Слід підкреслити, що сорбенти є крупнодисперсними та механічно міцними: діаметр їх гранул – 1-1.5 мм, міцність на стирання – 99 %.

Композити, отримані армуванням частинок шпінелі LiMn_2O_4 діоксидом титану, утворюють менші гранули, проте їх розмір є співмірним із діаметром зерен іонообмінних смол. Збільшення мольного співвідношення Mn:Ti від 0.05 до 0.4 призводить до зменшення розміру частинок з 0.7 до 0.15 мм.

В четвертому розділі розглянуто закономірності сорбції іонів Li^+ з одно- та багатокомпонентних розчинів на композиційних сорбентах в статичному та динамічному режимах. Для порівняння розглянуто також сорбцію іонів Na^+ (рис. 4).

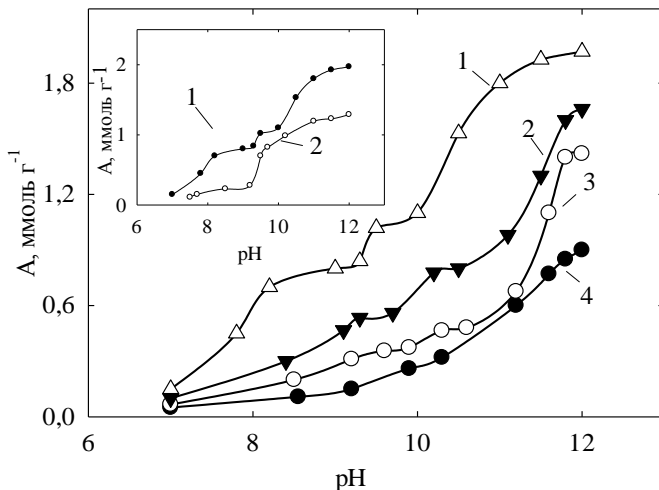


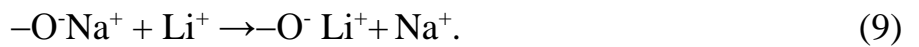
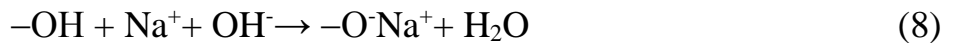
Рисунок 4 – Залежність сорбційної ємності за іонами Li^+ від pH розчину для зразків, що містять 22 (1), 18 (2) та 12 (3)% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а також TiO_2 (4). Вставка: те ж для сорбції іонів Li^+ (1) та Na^+ (2). Композит містив 22% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Для Н-форм композитів, отриманих з ГДТ, залежності обмінної ємності (A) за іонами Li^+ від pH рівноважного розчину демонструють 3 півхвилі, у той час як для анатазу, що не містить шпінелі, перегини кривої у широкому інтервалі pH не спостерігаються. Аналогічні результати одержано й для титан-марганцевих сорбентів. Зі зменшенням вмісту шпінелі сорбційна ємність зменшується. Збільшення ємності зі зростанням pH свідчить про іонообмінний механізм сорбції.

Методом ЯМР ^6Li спектроскопії встановлено, що перша півхвиля відповідає інтеркаляції іонів Li^+ до нанокристалів шпінелі (відповідний сигнал виявляється в області слабого

поля, $\delta=0.63$ м.д.). В області сильного поля спостерігаються 2 сигнали ($\delta=-0.11$ та 0.33 -м.д.). Для зразку, насиченого при рН 12, співвідношення інтегральних інтенсивностей цих сигналів відповідає мольному співвідношенню $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та TiO_2 за даними рентгенофазового аналізу. Отже, друга півхвиля відноситься до адсорбції іонів Li^+ на поверхні нанокристалітів шпінелі, а третя – на частинках анатазу. У випадку іонів Na^+ спостерігаються лише 2 півхвилі, що відповідають адсорбції.

При вивченні сорбції з двокомпонентних розчинів ($\text{Li}^+ - 0.2$ моль дм^{-3} ; $\text{Na}^+ - 0.5$ моль дм^{-3}) виявлено, що присутність надлишку іонів Na^+ навіть збільшує сорбцію при $\text{pH} > 9$ (рис. 5). За аналогією зі слабокислотними іонообмінними смолами, це можна пояснити утворенням дисоційованих пар фіксований іон-протиіон $-\text{O}^-\text{Na}^+$ замість недисоційованої пари $-\text{OH}$:



Одночасно утворюються й недисоційовані пари $-\text{OLi}$ та $-\text{ONa}$, протиіони яких не здатні обмінюватися на інші іони. Підтвердженням утворення недисоційованих пар слугують залежності електропровідності (κ) насипного шару сорбенту з високим вмістом іонів лужних металів (для мінімізації внеску іонів H^+). Електропровідність іонітів є пропорційною концентрації рухливих носіїв заряду: якщо носіями є іони одного типу, тобто $\kappa = zFAu$ (тут z – заряд, F – стала Фарадея, u – рухливість). Проте залежності електропровідності від ємності не є лінійними (рис. 6), що свідчить про те, що величина A не відповідає концентрації рухливих носіїв заряду у сорбенті. Це, безумовно, спричинено утворенням недисоційованих пар фіксований іон-протиіон.

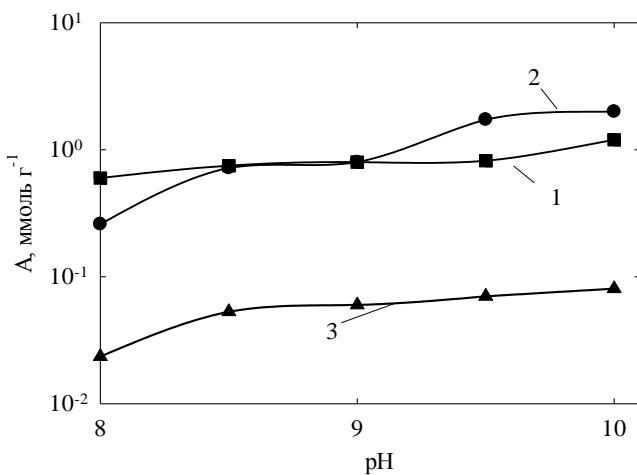


Рисунок 5 – Ємність композиту за іонами Li^+ (1, 2) та Na^+ (3) як функція значень рівноважних рН одно (1) та двокомпонентних розчинів (2, 3). Зразок містив 22% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

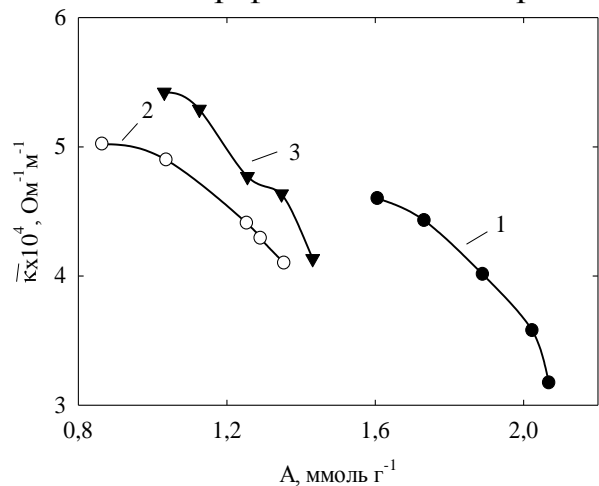


Рисунок 6 – Залежність електропровідності насипного шару зразку, що містив 22% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, від сорбційної ємності за іонами Li^+ (1), Na^+ (2), K^+ (3).

Встановлено, що при сорбції з двокомпонентних розчинів іони лужних металів та жорсткості послаблюють сорбцію літію у послідовності: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ (табл. 4), про що свідчить співвідношення сорбційних ємностей за іонами Li^+ та

іншими катіонами. Цей ряд є зворотним послідовності констант дисоціації відповідних основ (K_d). Вочевидь, утворення саме недисоційованих пар фіксованих іонів та протиіонів, що унеможлиблює обмін останніх на Li^+ , пригнічує сорбцію.

Таблиця 2 – Вплив іонів жорсткості та лужних металів на сорбцію катіонів (рН 8)

Іон	$A_{\text{Li}}/A_{\text{Cat}}$	K_d , моль дм ⁻³
Li^+	–	0.44
Na^+	11.3	1.50
K^+	11.9	2.90
Ca^{2+}	4.8	4.30×10^{-2}
Mg^{2+}	4.2	2.50×10^{-3}

Проте утворення недисоційованих пар $-\text{OLi}$ при адсорбції іонів Li^+ на поверхні нанокристалітів є фактором, який, поруч з інтеркаляцією, обумовлює селективне вилучення цих катіонів з розчинів, що містять надлишок катіонів Na^+ та K^+ .

Саме утворення пар $-\text{OLi}$ спричиняє енергетичну неоднорідність сорбційних центрів – до ізотерм сорбції іонів Li^+ з однокомпонентних розчинів застосована модель Тьомкіна (рис. 7):

$$A = \frac{2.3a_{\text{макс}} \log b}{f} + \frac{2.3a_{\text{макс}}}{f} \log C \quad (10)$$

Тут де f – коефіцієнт неоднорідності сорбційних центрів, b – константа, яка пов'язана з максимальною теплою сорбції, $a_{\text{макс}}$ – ємність, яка досягається при насиченні всіх сорбційних центрів. При переході від вихідного зразка ГДТМ ($f=8.14$) до шпінельвмісних сорбентів коефіцієнт f зростає у 2 рази. Найбільші величини f , які відображають утворення недисоційованих пар фіксований іон-

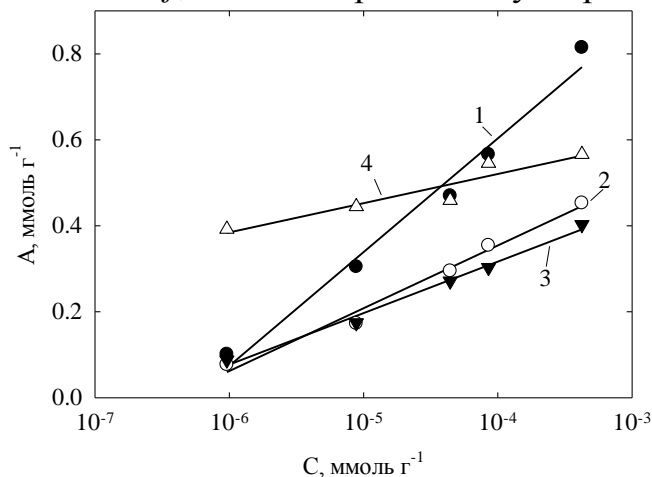


Рисунок 7 – Застосування моделі Тьомкіна до ізотерм сорбції іонів Li^+ з однокомпонентного розчину на зразках ГДТМ (1) та сорбентах, які містять 50.9% MnO_2 (2), 40.9% $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (3) та 40.7% $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (4).

протиіон, а також інтеркаляцію до нанокристалітів шпінелі, знайдено для зразків з великим вмістом селективних складових $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (40.9%) та $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (40.7%). Навпаки, для прожареного зразку, манганвмісною складовою якого є $\beta\text{-MnO}_2$, коефіцієнт неоднорідності є меншим у 2 рази в порівнянні з ГДТМ.

Для сорбенту, отриманого армуванням частинок LiMn_2O_4 діоксидом титану, встановлено, що при мольному співвідношенні $\text{Mn}:\text{Ti}$ вище 0.3 (13 % LiMn_2O_4) повна сорбційна ємність та коефіцієнт селективності Li^+/Na^+ (K_s) змінюються незначно (рис. 8). Оскільки при синтезі сорбенту вказаного складу утворюються гранули, розмір яких є

співмірним з діаметром зерен деяких комерційних іонообмінних смол, його рекомендовано для практичного застосування.

Наявність селективної складової у сорбентах впливає на швидкість сорбції іонів Li^+ (їх концентрація у вихідному однокомпонентному розчині – $0.1 \text{ ммоль дм}^{-3}$, дозування сорбенту – 10 г дм^{-3} , максимально можлива ємність – $0.01 \text{ ммоль г}^{-1}$).

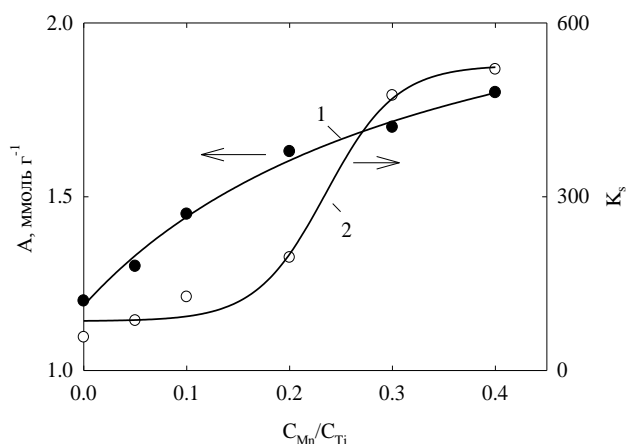


Рисунок 8 – Залежність повної сорбційної ємності (1) та коефіцієнту селективності Li^+/Na^+ (2) від мольного співвідношення Mn/Ti у сорбентах.

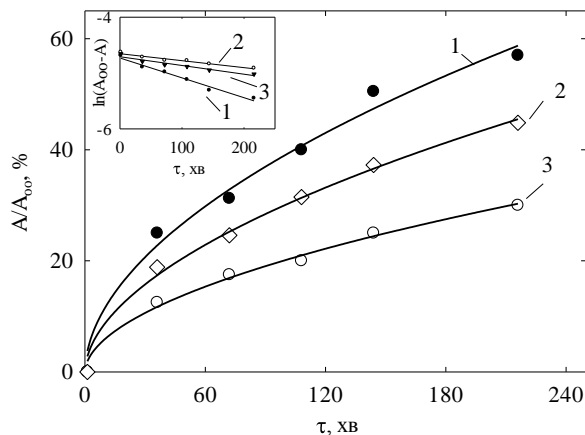


Рисунок 9 – Залежності ступеня завершеності сорбції від часу, моделювання кривих (врізка). Сорбенти містили $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1), LiMn_2O_4 (2), $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ (3).

Кінетичні криві сорбції моделюються рівнянням псевдопершого порядку:

$$\ln(A_\infty - A) = \ln A_\infty - k_1 \tau, \quad (11)$$

де A – сорбційна ємність, яка досягається за певний проміжок часу (τ), A_∞ – рівноважна величина ($\tau \rightarrow \infty$), k_1 – константа швидкості сорбції (рис. 9, табл. 3).

Таблиця 3 – Застосування моделі псевдопершого порядку до сорбції іонів Li^+

Шпінель	$k \times 10^5, \text{ с}^{-1}$	$A_\infty, A_0 \text{ ммоль г}^{-1}$
Сорбція		
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 23.6%	5.92	0.0095
$\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, 40.9%	2.60	0.0090
LiMn_2O_4 , 13.0 %	2.08	0.0093
Десорбція		
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 23.6%	8.21	0.16
$\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$, 40.9%	3.18	0.40
LiMn_2O_4 , 13%	7.77	0.21

Хімічна взаємодія полягає в утворенні пар фіксований іон-протиіон. З розчину видаляється 90-95% іонів Li^+ .

На прикладі сорбенту з високим вмістом шпінелі показано, що при видаленні у динамічному режимі іонів Li^+ з розчину, який містив $0.1 \text{ ммоль дм}^{-3} \text{ LiCl}$, вдається знизити їх вміст до рівня ГДК. Ємність до проскоку реалізується

при співвідношенні об'ємів розчину та сорбенту, що становить 200. Зазвичай таке співвідношення досягається для слабкокислотних іонообмінних смол.

Таблиця 4 – Сорбція іонних компонентів морської води на композитах

Шпінель	A, ммоль г ⁻¹				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
LiMn _{1.6} Ti _{0.4} O ₄ , 40.9 %	0.026	0.109	0.026	0.074	0.042
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ , 22 %	0.010	0.071	0.011	0.031	0.013
LiMn ₂ O ₄ , 13%	0.016	0.092	0.020	0.014	0.007

При дослідженні сорбції іонів з морської води встановлено, що при вилученні іонів Li⁺ з морської води найменше співвідношення вмісту іонів Na⁺ та Li⁺ (4.2)

досягається для сорбенту з найвищим вмістом шпінелі, що значно менше, ніж для морської води (18000). Проте сорбція іонів жорсткості є теж значною, для видалення іонів Li⁺ з морської води рекомендується їх попереднє видалення.

У п'ятому розділі розглянуто закономірності регенерації композиційних сорбентів, запропоновано способи переробки елюату та інтегрування сорбційного вилучення літію до баро- та електромембранного знесолення морської води. Передусім встановлено, що у 1 М розчині HNO₃ сорбенти є хімічно стійкими, а розчинами HCl та H₂SO₄ частково вимивається селективна складова. Проте у кислих розчинах сорбент регенерується повністю, а у лужних ступінь десорбції іонів Li⁺ становить 20-40%.

Знайдено, що як і у випадку сорбції, до кінетичних кривих десорбції може бути застосована модель псевдопершого порядку $\ln(A_0 - A) = \ln A_0 - k_1 \tau$ (тут A_0 – початкова ємність сорбенту). Десорбція відбувається швидше, ніж сорбція, про що свідчать більші значення констант k_1 , проте вони є величинами одного порядку (див. табл. 3). Збільшення дозування сорбенту з 20 до 500 г дм⁻³ призводить до незначного зменшення швидкості десорбції: величина k_1 знижується з 3.18×10^{-5} до 2.50×10^{-5} с⁻¹. Зменшення концентрації кислоти, яка витрачається на заміщення H⁺ → Li⁺, з 1 до 0.2 моль дм⁻³, призводить до зменшення швидкості десорбції у 1.5 рази. Проте й у цьому випадку регенерація відбувається повністю. Це дає підстави передбачити, що для отримання Li⁺-вмісного розчину якомога більшої концентрації можна використати один і той же регенеруючий розчин повторно. Для перевірки цього припущення сорбцію та десорбцію здійснювали неодноразово із використанням одного й того ж розчину HNO₃ (табл. 5, тут A_1 – ємність після першого циклу). У випадку сорбенту, що містить LiMn_{1.6}Ti_{0.4}O₄ отримано концентрат з найбільшим вмістом літію. Протягом шостого та сьомого циклу сорбція погіршується, оскільки сорбент регенерується не повністю розчином, який містить іони лужних металів. Перевагою інших сорбентів є швидша сорбція та десорбція. Розроблено спосіб переробки регенеруючого розчину, який включає випарювання, барботування NH₃ для нейтралізації кислоти (в результаті утворюються нітрати

Таблиця 5 – Сорбція та десорбція іонів³

Цикл	Сорбція, A/A_1 , ммоль г ⁻¹	Десорбція			
		A , ммоль г ⁻¹	Концентрація розчину, ммоль дм ⁻³		
			Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Сорбент, що містить LiMn _{1.6} Ti _{0.4} O ₄					
1	1.00	0.003	2.6	11.6	2.6
~					
5	0.98	0.001	15.0	60.5	14.1
6	0.87	0.005	18.0	68.5	17.0
7	0.71	0.010	20.5	74.3	19.4
Після промивання свіжоприготованим розчином HNO ₃					
1	1.02	0.002	2.8	11.1	2.8
Сорбент, що містить Li ₄ Ti ₅ O ₁₂					
1	1	0	0.47	5.34	0.47
~					
10	0.99	0	5.85	66.93	5.85
Сорбент, що містить LiMn ₂ O ₄					
1	1.00	0	1.13	5.34	0.17
~					
10	0.98	0	13.94	69.87	2.17

лужних металів та амонію), випарювання та осадження карбонату літію гарячим насиченим розчином K₂CO₃. Вихід становив 90%, осад містив 98% Li₂CO₃, тобто відповідав кваліфікації ч.д.а. Після відділення осаду маточний розчин випарювали. Отриманий осад містив нітрати і карбонати у мольному співвідношенні 5:1, співвідношення K та Na становило 3:1. Цей продукт може бути використаний як мінеральне добриво для кислих ґрунтів.

Оскільки поглинання та регенерація іонів Li⁺ відбуваються досить повільно, доцільним є інтегрування сорбції до зворотноосмотичного або електродіалізного опріснення

морської води, з якої попередньо видалено іони жорсткості нанofільтрацією із застосуванням антискалтанту, який не взаємодіє з іонами Li⁺, наприклад, поліакрилової кислоти.

Після вилучення іонів Li⁺ воду можна демінералізувати зворотним осмосом, а опріснену воду використовувати для приготування розчинів HNO₃ і K₂CO₃, а також для промивання сорбентів.

Рисунок 10 – Інтегрування сорбції іонів Li⁺ до зворотно осмотичного опріснення морської води.



³ Для сорбції використовували модельний розчин, який містив (ммоль дм⁻³) Li⁺ – 0,014; Na⁺ – 252,1; K⁺ – 5,4

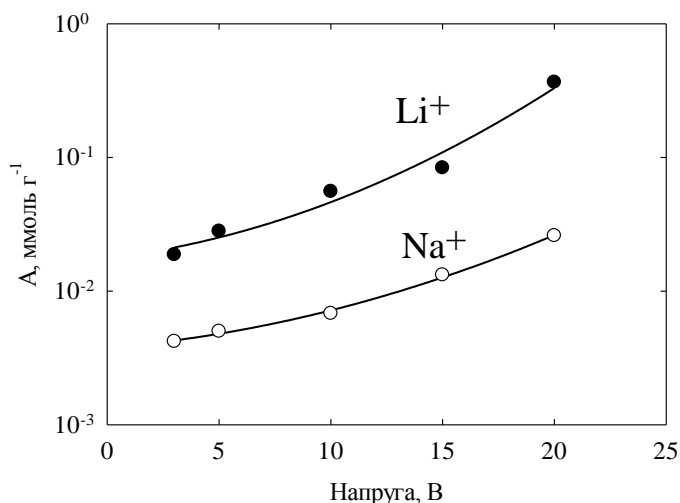


Рисунок 11 – Вплив напруги на вміст іонів Li⁺ (1) та Na⁺ (2) у сорбенті, який насичувався у відділенні концентрування при перебігу електродіалізу. Сорбент містив LiMn_{1,6}Ti_{0,4}O₄.

регенерували після видаленні концентрату з апарату. Співвідношення концентрацій іонів Li⁺ та Na⁺ у твердій фазі становило 4-14, для морської води це співвідношення становить 5.5×10^{-5} .

ВИСНОВКИ

Роботу присвячено актуальній науковій задачі – дослідженню сорбційних явищ при вилученні іонів літію з водних розчинів за допомогою сорбційних матеріалів. Показано, що композитні матеріали на основі гідратованих оксидів титану та мангану дозволяють селективно вилучати Li⁺ з розчинів із значним сольовим фоном (зокрема, з високим вмістом катіонів натрію, кальцію та магнію). Досліджено кінетичні параметри сорбції і десорбції на отриманих сорбентах. Запропоновано можливість застосування синтезованих матеріалів для вилучення літію у процесах опріснення води.

1. Вперше розроблено метод спрямованого формування мезопор-нанореакторів певного об'єму в ксерогелях неорганічних сорбентів, який передбачає дегідратацію гідрогелей за участю органічних неполярних розчинників. Запропоновано метод синтезу титан-марганцевих оксидних сорбентів, основою якого є окисно-відновна взаємодія між TiCl₄ та KMnO₄. Застосовано підхід, який дозволяє отримувати нанокompозити TiO₂ з попередньо сформованою шпінеллю LiMn₂O₄. Визначено склад нанокompозитів (13 % шпінелі), який дозволяє отримувати сорбент з оптимальним поєднанням функціональних властивостей: крупнодисперсністю та значною сорбційною ємністю за іонами Li⁺ (1.8 ммоль г⁻¹) у нейтральному середовищі. Зменшення вмісту шпінелі призводить до погіршення селективності, а при більшому її вмісті утворюються дрібнодисперсні сорбенти.

2. Удосконалено метод синтезу Li-титанової та Li-титан-марганцевої шпінелі безпосередньо у нанореакторах ксерогелів. Метод передбачає взаємодію луку з

Інтегрування сорбції до електродіалізу передбачає розміщення сорбенту у відділеннях концентрування електродіалізного апарату, де накопичуються іони лужних металів, які частково поглинаються цим наповнювачем (рис. 11). Із підвищенням напруги вміст іонів у сорбенті зростає, що обумовлено інтенсифікацією переносу іонів через мембрани до концентрату, де відбувається сорбція. При перебігу електродіалізу концентрат підлучувався, що сприяло посиленню катіонообмінної здатності композиту. Після насичення, вміст іонів Li⁺ у сорбенті є на порядок вищим, ніж іонів Na⁺. Сорбент

оксидами при підвищеній температурі. Визначено фазовий склад утворених композиційних сорбентів та розмір первісних нанокристалітів (9-34 нм). Встановлено кореляцію між кількістю шпінелі та об'ємом нанореакторів: ця залежність апроксимується ступеневою функцією. В залежності від складу, вміст шпінелі варіюється від 22 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) до 40.9 ($\text{LiMn}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$) %. Показано, що збільшення вмісту $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ у сорбенті з 12 до 22 % призводить до зростання сорбційної ємності за іонами Li^+ у 3-5 разів при рН 7-8. Функцію зв'язуючого виконує анатаз (титанові сорбенти) або рутил (титано-марганцеві сорбенти). Завдяки зв'язуючому сорбенти можуть бути отримані у вигляді великих механічно міцних гранул (до 1-1.5 мм).

3. Показано, що сорбція іонів Li^+ з однокомпонентних розчинів на композиційних сорбентах відбувається за рахунок інтеркаляції до фази шпінелі та адсорбції на нанокристалітах TiO_2 та шпінелі, а вилучення з розчинів іонів Na^+ тільки за рахунок адсорбції. Адсорбція іонів на поверхні наночастинок відбувається за іонообмінним механізмом і включає утворення недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. Протиіон у такій парі вже не може обмінюватися на інший іон, а залежність електропровідності сорбентів від концентрації протиіонів у твердій фазі є нелінійною. Утворення пар фіксований іон-протиіон є додатковим чинником, що забезпечує селективність сорбентів та спричиняє енергетичну неоднорідність сорбційних центрів, про що свідчить апроксимація ізотерм адсорбції рівнянням Тьомкіна.

4. При дослідженні сорбції з двокомпонентних Li -вмісних розчинів вперше встановлено, що одно- та двозарядні іони зменшують сорбцію Li^+ у послідовності: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Цей ряд є зворотним послідовності констант дисоціації відповідних основ. Таким чином, при вилученні іонів Li^+ з води рекомендується попереднє видалення іонів жорсткості, які утворюють найменш розчинні основи. При сорбції з морської води, де співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ становить 5.5×10^{-5} , для шпінельвмісних сорбентів ця величина досягає 0.14-0.25.

5. Встановлено, що швидкість сорбції іонів Li^+ на шпінельвмісних сорбентах та швидкість регенерації останніх описуються кінетичним рівнянням псевдопершого порядку. У цьому випадку хімічна взаємодія полягає в утворенні та руйнуванні недисоційованих пар фіксований іон-протиіон. В залежності від вмісту шпінелі в сорбенті, рівновага сорбції та десорбції досягається за 15-40 год. Показано, що застосування 1 М розчину HNO_3 для регенерації не призводить до вимивання шпінелі із сорбентів, при цьому досягається повна десорбція іонів. Встановлено, що сорбцію-регенерацію можна здійснювати багаторазово, а регенеруючий розчин використовувати протягом 7-10 циклів для досягнення максимально можливої концентрації іонів Li^+ .

6. Розроблено метод переробки елюату, який утворюється при регенерації сорбентів. Метод включає нейтралізацію елюату аміаком, випарювання, виділення карбонату літію та суміші солей нітратів і карбонатів K^+ та Na^+ . Цю суміш можна використовувати як мінеральне добриво для кислих ґрунтів. Запропоновано інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до зворотноосмотичного опріснення морської води або шахтних вод. Іншим шляхом є поєднання сорбції та

електродіалізу. На відміну від відомих електродеіонізаційних процесів, запропоновано розташування сорбенту у відділеннях концентрування електродіалізного апарату. При цьому співвідношення концентрацій іонів Li^+ та Na^+ у сорбенті досягає 4-14, для морської води це співвідношення становить 5.5×10^{-5} .

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ,

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Третяк М.А.**⁴ Неорганические ионообменные материалы на основе гидратированного диоксида титана как перспективные иониты для извлечения ионов лития / **Третяк М.А.**, Рождественская Л.Н., Беляков В.Н. // Український хімічний журнал. – 2013. – Т. 79, № 3. – С. 15-21.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

2. **Третяк М.О.** Сорбційні властивості нових функціональних матеріалів на основі гідратованих діоксидів титану та мангану щодо іонів літію / **Третяк М.О.**, Рождественська Л.М., Пальчик О.В., Прищепа О.А., Василюк С.В., Беляков В.М. // Видавничо-поліграфічний центр Національного університету «Києво-Могилянська академія». Магістеріум. – 2013. – В. 51. Хімічні науки. – С. 50-56.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

3. Рождественська Л. М. Извлечение лития из жидких сред композиционными материалами на основании диоксидов титана и марганца / Рождественська Л. М., **Чабан М. О.**, Пальчик О.В., Беляков В. М. // Ученые записки ТНУ серия «Биология, химия». – 2013. – Том 26, № 4. – С. 372-376.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

4. **Чабан М.О.** Функціональні матеріали на основі гідратованих діоксидів титану та мангану для вилучення йонів літію / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Пальчик О.В., Василюк С.Л., Беляков В.М. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2014. – Вип. 55, № 1. – С. 176-181.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

5. **М.О. Chaban.** Influence of structural characteristics on sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / **М.О. Chaban**, L.M. Rozhdestvenska, A.V. Palchik, V.M. Belyakov // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 3. – С. 303-308.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

6. **М.А. Chaban.** Characterization of sorption materials containing oxides of multivalent metals for use in processes of lithium extraction from salt solutions / **М.А. Chaban**, A.V. Palchik, L.M. Rozhdestvenska, S.L. Vasilyuk, V.M. Linkov // Water and water purification technologies. Scientific and technical news. - 2016. - № 3 (20). - P. 8-21.

⁴ Прізвище авторки було змінено

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

7. **М.А. Чабан.** Избирательность новых неорганических ионитов на основе оксидов титана и марганца при сорбции лития из водных сред / **М.А. Чабан**, Л.М. Рождественская, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков // Химия и технология воды. - 2016. - Т.38, № 1 - С. 14-24.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

8. **Chaban, M.O.** Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / **Chaban, M.O.**, Rozhdestvenska, L.M., Palchyk, O.V., Dzyazko Y.S. // Applied Nanoscience. – 2019. – V. 9. – P. 1037–1045.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

9. **M.O. Chaban.** Materials based on titanium and manganese oxides for selective recovery of lithium from water sources / **M.O. Chaban**, Y.S. Dzyazko, O.V. Bystryk // Український хімічний журнал. – 2019. – Т. 85, № 2. – С. 88-100.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

10. **М.О. Чабан.** Електромебранне вилучення іонів Li^+ з водних розчинів із використанням сорбенту на основі TiO_2 - MnO_2 / **М.О. Чабан**, Л.М. Рождественська, Ю.С. Дзязько // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – V. 2. – P. 135-143.

Особистий внесок: участь у плануванні та проведенні експериментів, узагальнення та інтерпретація отриманих даних, написання статті.

Публікації,

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

11. **Третяк М.А.** Композиционные материалы на основе оксидов многовалентных металлов и Mn (IV) для селективного извлечения ионов лития / **Третяк М.А.**, Рождественская Л.Н., Беляков В.Н. // Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні», 15-16 травня 2012 р. : автореферати доповідей. – Київ, 2012 р. – С. 121-122.

12. **Третяк М.О.** Модифіковані неорганічні йоніти на основі гідратованого діоксиду титану для селективного виділення йонів літію / **Третяк М.О.** // Наукова конференція «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води», 29-30 листопада 2012 р.: збірник праць. – Київ, 2012 р. – С. 48-49.

13. **Третяк М.О.** Функціональні композиційні сорбційні та мембранні матеріали на основі оксидів Ti (IV), Mn (IV) для селективного видалення іонів літію / **Третяк М.О.**, Рождественська Л. М. // Чотирнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2013 р. : збірник тез доповідей. – Київ, 2013 р. - С. 185.

14. **Третяк М.О.** Селективність нових функціональних матеріалів на основі гідратованих діоксидів титану та мангану щодо іонів літію / **Третяк М.О.**, Рождественська Л.М., Беляков В.М. // XIV наукова конференція «Львівські хімічні

читання – 2013», 26-29 травня 2013 р. : збірник наукових праць. – Львів, 2013 р. – С. У13.

15. Рождественська Л. М. Неорганические ионообменники на основании диоксидов титана-марганца как перспективные сорбенты для извлечения ионов лития из жидких сред / Рождественська Л. М., Третяк М. О., Пальчик О.В., Беляков В. М. // Прикладная физико-неорганическая химия: II Международная конференция, 23-26 сентября 2013 : сборник тезисов докладов. – Севастополь, Украина, 2013. – 335 с.

16. **Чабан М.О.** Селективні до літію неорганічні іонообмінні матеріали на основі оксидів титану-мангану / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М. // Наукова конференція «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» 28-29 листопада 2013 р. : збірник праць. – Київ, 2013 р. – С.96-98.

17. **Чабан М.А.** Структурні характеристики нових композиційних матеріалів на основі TiO_2 і MnO_2 як фактор забезпечення селективності щодо літію / **Чабан М.А.**, Рождественская Л. Н., Пальчик А.В., Беляков В.Н. // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, 7-11 вересня 2014 р. : тези доповідей. – Одеса, 2014 р. – С. 175.

18. Rozhdestvenska L.M. Selective composite ion exchangers based on titanium dioxide and manganese dioxide / Rozhdestvenska L.M., **Chaban M.O.**, Belyakov V.M. // Українсько-польська наукова конференція „Мембранні і сорбційні процеси та технології”, 1-3 грудня 2014 р. : збірка доповідей. – Київ, 2014 р. – С. 25-27.

19. **Чабан М.О.** Селективна сорбція літію новими неорганічними композиційними іонообмінниками на основі оксидів мангану та титану / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Беляков В.М. // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 9-11 квітня 2014 р. : збірка тез доповідей. – Київ, 2014. – С. 15.

20. **М. О. Чабан.** Структурні особливості нових композиційних сорбційних та мембранних матеріалів на основі оксидів Ti (IV) та Mn (IV) / **М. О. Чабан**, Л.М. Рождественська, В.М. Беляков. // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали», 13-15 травня 2015. : матеріали. – Київ, 2015 р. - С. 72.

21. L.M. Rozhdestvenska. Lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / L.M. Rozhdestvenska, **M.O. Chaban**, V.M. Belyakov // Колективна монографія «Environmental Protection: from Sorbents to Membranes» - під ред. Н. Кабай, Ю. С. Дзязько, М. Арда, К. О. Каздобіна. – Київ: "АРТ ОК", 2016. – С. 18-22.

22. **Чабан М.О.** Нові композиційні сорбційні матеріали для селективного видалення іонів літію / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С. // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, 16-17 листопада 2017 : збірник тез доповідей. – Київ, 2017. – С. 38.

23. **Chaban M.O.** Lithium recovery by selective composite ion-exchange materials based on modified manganese spinel / **Chaban M.O.**, Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Y.S. // III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies”, 12-14 December 2017 : book of abstracts. – Kyiv, 2017. - P. 70.

24. **Chaban M.O.** Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 / **Chaban M.O.**, Rozhdestvenska L.M., Palchyk O.V., Dzyazko Y.S. // Abstract book of International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), 23-26 August 2017 : abstract book. – Chernivtsi, 2017. – P. 704.
25. **M.O. Chaban.** Electrodeionization of li-containing solutions using ion exchange material based on TiO_2 - MnO_2 / **M.O. Chaban**, L.M. Rozhdestvenska, Y.S. Dzyazko/ Колективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future» - під ред. Ю. С. Дзязько, Т.В. Пліско, М.О. Чабан. - Київ: "АРТ ОК", 2018. – С. 34-39.
26. **Чабан М.О.** Електродеіонізація літій-вмісних розчинів з використанням іоніту TiO_2 - MnO_2 / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С. // VIII Український з'їзд з електрохімії, 4-7 червня 2018 : збірка тез доповідей. – Львів, Україна, 2018. – С. 194-196.
27. **Чабан М.О.** Електродеіонізація літійвмісних розчинів з використанням йоніту TiO_2 - MnO_2 / **Чабан М.О.**, Рождественська Л.М., Дзязько Ю.С. // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, 30 травня 2019 : збірник тез доповідей. – Київ, 2019. – С. 12.

АНОТАЦІЯ

Чабан М.О. Особливості сорбції іонів Li^+ композиційними сорбентами на основі діоксиду титану та Ti - і Mn -вмісної шпінелі.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.04.00 «фізична хімія» (10.102 – хімія). – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2020.

Роботу присвячено актуальній науковій задачі – дослідженню сорбційних явищ при вилученні іонів літію з водних розчинів за допомогою сорбційних матеріалів. Вперше розроблено методи синтезу селективних титан-марганцевих матеріалів зі спрямованим формуванням мезопор-нанореакторів певного об'єму в ксерогелях неорганічних сорбентів, отримано сорбенти у вигляді великих механічно міцних гранул, знайдено закономірності залежностей сорбційних характеристик від вмісту та складу літієвої шпінелі. Показано, що композитні матеріали на основі гідратованих оксидів титану та мангану дозволяють селективно вилучати Li^+ з розчинів із значним сольовим фоном (зокрема, з високим вмістом Na^+ , Ca^+ , Mg^+).

Встановлено, що сорбцію-регенерацію синтезованих сорбентів можна здійснювати багаторазово, а регенеруючий розчин використовувати протягом 7-10 циклів для досягнення максимально можливої концентрації іонів Li^+ . На основі цих досліджень розроблено метод переробки елюату, який утворюється при регенерації сорбентів. А також запропоновано інтегрування сорбційного вилучення іонів Li^+ до зворотньоосмотичного опріснення морської води або поєднання сорбції та електродіалізу.

АННОТАЦИЯ

Чабан Н.А. Особенности сорбции ионов Li^+ композиционными сорбентами на основе диоксида титана и Ti - и Mn -содержащей шпинели.

Диссертация на получение научной степени кандидата химических наук по специальности 02.04.00 «физическая химия» (10.102 - химия). - Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадського НАН Украины, Киев, 2020.

Работа посвящена актуальной научной задаче – исследованию сорбционных явлений при извлечении ионов лития из водных растворов с помощью сорбционных материалов. Впервые разработаны методы синтеза селективных титан-марганцевых материалов с направленным формированием мезопор-нанореакторов определенного объема в ксерогелях неорганических сорбентов, получены сорбенты в виде больших механически прочных гранул, найдено закономерности зависимостей сорбционных характеристик от содержания и состава литиевой шпинели. Показано, что композитные материалы на основе гидратированных оксидов титана и марганца позволяют селективно извлекать Li^+ из растворов со значительным солевым фоном (в частности, с высоким содержанием Na^+ , Ca^+ , Mg^+).

Установлено, что сорбцию-регенерацию синтезированных сорбентов можно осуществлять многократно, а регенерирующий раствор использовать в течение 7-10 циклов для достижения максимально возможной концентрации ионов Li^+ . На основе этих исследований разработан метод переработки элюата, который образуется при регенерации сорбентов. А также предложено интегрирование сорбционного извлечения ионов Li^+ к обратноосмотическому опреснению морской воды или сочетание сорбции и электродиализа.

SUMMARY

Chaban M.O. Features of sorption of Li^+ ions by composite sorbents based on titanium dioxide and Ti- and Mn-containing spinel.

Thesis for scientific degree of Candidate of Chemical Sciences in the speciality 2.04.00 “Physical Chemistry” (10.102 – Chemistry). – V.I. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2020.

The work is devoted to an urgent scientific task – the study of sorption phenomena during the extraction of lithium ions from aqueous solutions using sorption materials. Methods for the synthesis of selective titanium-manganese materials with the directed formation of mesopore-nanoreactors of a certain volume in xerogels of inorganic sorbents were developed for the first time; sorbents in the form of large mechanically strong granules were obtained; regularities of dependences of sorption characteristics on the content and composition of lithium spinel were found. It has been shown that composite materials based on hydrated titanium and manganese oxides make it possible to selectively extract Li^+ from solutions with a significant salt background (in particular, with a high content of Na^+ , Ca^+ , Mg^+).

It has been established that the sorption-regeneration of the synthesized sorbents can be carried out many times, and the regenerating solution can be used for 7-10 cycles to achieve the maximum possible concentration of Li^+ ions. Based on these studies, a method for processing the eluate, which is formed during the regeneration of sorbents, has been developed. It is also proposed to integrate the sorption extraction of Li^+ ions to the reverse osmosis desalination of seawater or a combination of sorption and electrodiagnosis.