

# Metoda pojemnościowej dejonizacji do selektywnego wydzielania soli litu z roztworów wodnych

Anna Siekierka

Praca dotyczy procesu selektywnego wydzielania soli litu z roztworów wodnych za pomocą nowej techniki powstałej po połączeniu pojemnościowej dejonizacji z jej odmianą membranową oraz odsalania bateryjnego. Technikę tę nazwano hybrydową pojemnościową dejonizacją (HCDI). W skład podstawowej komórki procesu HCDI wchodzi: 1) katoda zbudowana z materiału do adsorpcji litu (adsorbent litowo-manganowo-tytanowy) oraz 2) anoda wykonana z węgla aktywnego z membraną anionowymienną. Tak skonstruowany układ został wykorzystany do wydzielania soli litu zarówno z modelowych roztworów jednoskładnikowych jak i z rzeczywistych, wieloskładnikowych wód geotermalnych. Biorąc pod uwagę przedstawiony układ HCDI oraz różne surowce podjęto badania w pięciu kluczowych kierunkach: 1) otrzymania i charakterystyki adsorbentów litowo-manganowo-tytanowych; 2) otrzymania i charakterystyki membran anionowymiennych; 3) prowadzenia procesu dla roztworów jednoskładnikowych gdy układ HCDI był bez lub z membraną anionowymienną; 4) przeprowadzenia procesowych z zastosowaniem wieloskładnikowych roztworów rzeczywistych, oraz 5) określenia prawdopodobnego mechanizmu adsorpcji jonów.

Otrzymano adsorbenty litowo-manganowo-tytanowe w wyniku spiekania węglanów litu i manganu oraz ditlenku tytanu uzyskanego z prekursora jakim był tytanian izopropylowy. Zastosowano trzy zmienne procesowe: 1) zawartość ditlenku tytanu (od 0% do 20%) w stosunku do zawartości litu i manganu; 2) stosunek molowy litu do manganu przy 5% zawartości ditlenku tytanu oraz 3) zastosowanie spiekania w 900°C. Stwierdzono, że wpływ zawartości ditlenku tytanu w adsorbentach litowo-manganowo-tytanowych wykazuje zależności nieliniowe z uwagi na uzyskane właściwości materiałowe. Najlepszym adsorbentem pod względem struktury krystalograficznej, wymiarów mikroporów i zwilżalności powierzchni był adsorbent z 5% zawartością ditlenku tytanu.

Kolejny etap badań dotyczył otrzymywania membran anionowymiennych. Otrzymano je na drodze chemicznej modyfikacji polimerów: poli(chloru winylu) i poli(fluorku winylidenu) za pomocą amin alifatycznych: etylenodiaminy i dietylenotriaminy. Otrzymane membrany anionowymienne charakteryzowano za pomocą analizy FTIR, w celu potwierdzenia obecności grup funkcyjnych, jak również na drodze fizykochemicznej,

określając ich pojemność jonowymienną, chłonność wody oraz prowadząc analizę energetyczną powierzchni. Dodatkowo za pomocą spektroskopii impedancyjnej wyznaczono przewodnictwo protonowe każdej z otrzymanych membran. Analiza właściwości wykazała, że najlepszymi membranami były membrany z PCW i PVDF funkcjonalizowane EDA.

W celu weryfikacji konfiguracji HCDI, zastosowano wody geotermalne jako potencjalne źródła jonów litu. W trakcie badań dobrano konfigurację procesu HCDI tak, by osiągnąć 100% desorpcji oraz wydzielenie soli litu w osobnym strumieniu. Wykonano szczegółowe analizy trybów elektrycznych, które bezpośrednio decydują o powodzeniu wydzielenia soli litu. Trybem elektronicznym, który jest najbardziej efektywnym w procesie wydzielenia litu jest sekwencja CV-ZVC-RCV. Poprzez skrócenie czasu adsorpcji do 180 s oraz wprowadzenie dwóch operacji desorpcji jest możliwe wydzielenie soli litu z ponad 70% skutecznością. Dodatkowo osiągnięto ekstremalnie wysoką wartość ogólnej adsorpcji wynoszącej ponad 800 mg/g, co stanowi ponad sześciokrotnie wyższą wartość w porównaniu do danych literaturowych. W tak prowadzonym procesie HCDI zastosowano wybrane adsorbenty LMTO, jak również membrany anionowymienne a także wody geotermalne pochodzące z różnych ujęć.

Analizą, która dopełniła proces badania otrzymanych materiałów było określenie mechanizmu adsorpcji w oparciu o modele teoretyczne. Zastosowano dwa przybliżenia. Pierwszym z nich był zmodyfikowanym modelem Donnana, zakładający, że proces adsorpcji odbywa się w podwójnej warstwie elektrycznej materiału sorbującego. Z kolei drugi model był związany z reakcjami faradajowskimi. Bazując na wyznaczonych pojemnościach adsorpcyjnych stwierdzono, że mechanizmem decydującym o procesie adsorpcji w układzie HCDI był mechanizm reakcji faradajowskich.

W przypadku analizy procesu adsorpcji z wykorzystaniem wód geotermalnych wykorzystano badania XRD, potwierdzając zmianę struktury krystalograficznej w wyniku insercji jonów litu w strukturę LMTO. Natomiast za pomocą badań elektrochemicznych, potwierdzono tworzenie się pasywnej warstwy SEI na powierzchni selektywnej elektrody.