

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ РАСТВОРА ХЛОРИДА ЛИТИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

© Т. С. Волкова^{1,2,3}, В. В. Рудских^{1,2}

¹ Производственное объединение «Маяк», 456784, г. Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

² Институт физической химии и электрохимии РАН им. А. Н. Фрумкина,
119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

³ Озерский технологический институт — филиал Национального исследовательского ядерного университета «Московского инженерно-физического института»,
456783, г. Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48
E-mail: volkovahim@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 января 2019 г.

После доработки 1 апреля 2019 г.

Принята к публикации 25 мая 2019 г.

Исследована возможность использования метода ионного обмена для очистки водных литийсодержащих растворов от растворимых химических примесей. В качестве сорбентов использовали сильнокислотные (Токем-140, Токем-308/545, КУ-2-8), слабокислотные (Токем-200), смешанные фосфорсодержащие (Purolite S957) и хелатные катиониты (Amberlite IRC-748, Purolite S930) импортного и отечественного производства в H^+ - и NH_4^+ -форме. Изучены физические свойства используемых сорбентов. Рассчитаны значения коэффициентов распределения лития и примесных ионов, статической обменной емкости. Показана возможность группового извлечения примесей: ионов щелочноземельных (Ca, Mg) и переходных металлов (Al, Fe, Cu, Ni, Zn, Ti, Cr, Mn) катионитом Purolite S957 в H^+ -форме, примесей Cu и Fe хелатными сорбентами (Amberlite IRC-748 и Purolite S930).

Ключевые слова: литий; примеси; очистка; ионный обмен; катиониты

DOI: 10.1134/S0044461819080097

Литий относится к элементам, которые за несколько десятилетий приобрели исключительно важное значение в современной науке и технике. Литий и его соединения используются в качестве электродных материалов для химических источников тока, в дефектоскопии, пиротехнике, электронике (оптические материалы, лазеры), металлургии, медицине (соли лития обладают нормотимическими и другими лечебными свойствами), текстильной (отбеливание тканей), пищевой (консервирование), силикатной (для изготовления специальных сортов

стекла и покрытия фарфоровых изделий), фармацевтической промышленности (изготовление косметики) и др.

В связи с низким содержанием лития в природных минералах современные методы переработки литиевого сырья типично гидрометаллургические. Выделяют два основных технологических этапа: разложение (вскрытие) сырья, в результате которого литий переводится в водорастворимое состояние; концентрирование лития химическими методами и отделение его от сопутствующих примесей.

Сорбционные, в частности ионообменные, методы выделения, разделения и концентрирования веществ широко используются в химической технологии. Наибольшее распространение на практике для целей очистки водных растворов получили сильнокислотные сульфокатиониты. Для данного вида ионитов характерно увеличение сродства при увеличении кристаллохимического радиуса сорбируемого иона (в случае ионов одного заряда): $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$.

Определяющим фактором этих рядов селективности служит изменение энергии гидратации ионов при их переходе из водного раствора в фазу ионита. Ионы с большими кристаллохимическими радиусами имеют малые радиусы в гидратированном состоянии, поэтому энергия набухания катионитов для них меньше, следовательно, сорбируются такие ионы лучше.

Для разнозарядных катионов селективность растёт с возрастанием заряда: $\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Th}^{4+}$.

Для извлечения ионов щелочноземельных металлов весьма перспективным представляется использование слабокислотных карбоксильных катионитов, для которых характерны обратные ряды селективности: $\text{H}^+ \gg \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, $\text{H}^+ \gg \text{Fe}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, $\text{H}^+ \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Карбоксильные катиониты проявляют тенденцию к большей избирательности по отношению к ионам малого радиуса, что объясняется преобладающим влиянием на селективность энергии электростатического взаимодействия.

Многие исследователи занимаются изучением применимости процесса сорбции для извлечения переходных и цветных металлов. В частности, для извлечения ионов Fe(III) из водных растворов различного химического состава перспективно использование карбоксильного сорбента КБ-4 [1], хелатного комплексобразующего сорбента Purolite S957 [2]. Ионы Mn(II) и Cr(III, IV) эффективно сорбируются на слабокислотных катионитах КБ-4 и Токем-200 [3]. Карбоксильный катионит КБ-4П-2 также применим для сорбции ионов меди, бария и иттрия [4, 5]. Фосфорсодержащие иониты марок Purolite S940, S950, Lewatit TP260 Monoplus перспективны для извлечения скандия из сернокислых растворов [6], а марок Purolite S955, Lewatit TP260, Lewatit TP272 — для сорбции ионов индия, железа(III) и цинка из многокомпонентных растворов [7, 8]. Для группового извлечения катионов цветных и тяжелых металлов авторы работы [9] рекомендуют использовать катионит Purolite C-104. Использование различных синтетических промышленных катионитов перспективно и

для разделения щелочных металлов [10, 11]. В этом случае основным параметром, определяющим селективность сорбции, является гидратированный радиус иона.

Необходимо отметить, что, несмотря на наличие значительного количества публикаций по использованию сорбционного метода для очистки водных растворов от примесей, большинство известных методов применимы для удаления микроколичеств примесных ионов (т. е. в случае сопоставимо малых концентраций примеси и очищаемого компонента) и не подходят для очистки концентрированных растворов (когда примеси нужно удалить на фоне больших концентраций целевого компонента).

Применительно к очистке концентрированных литийсодержащих растворов от примесей известна работа [12], в которой изучены свойства катионитов Токем-160 и Amberlite IR-120 для извлечения лития из растворов различных месторождений Камчатского края. Построены селективные ряды извлечения катионов щелочных металлов для исследованных ионообменных смол. Авторами работы [13] разработаны способы получения углеродных сорбентов, модифицированных соединениями сурьмы(V), для извлечения примесей натрия и кальция из раствора хлорида лития.

Известен способ очистки раствора хлорида лития [14], в котором в качестве сорбента использована смола Purolite S940 в Li-форме. Исходный раствор был получен путем растворения 1 кг технического гидроксида лития марки ЛГО-1 (массовая доля примесей Na + K — 0.002%, Ca — 0.001%) в дистиллированной воде с последующей нейтрализацией соляной кислотой марки ос.ч. до pH 8–9. Концентрация лития в исходном растворе $100 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. После фильтрации раствора и прохождения через колонку согласно результатам анализа содержание натрия, калия и кальция в растворе по отношению к литию составляло (%): Na — $1.9 \cdot 10^{-3}$, K — $3.2 \cdot 10^{-3}$, Ca — $8.4 \cdot 10^{-4}$. Приведенные данные свидетельствуют об очистке раствора от кальция.

В работе [15] использована смола Lewatit TP208 в Li-форме для очистки раствора от кальция. Концентрация кальция в исходном растворе составляла от 9.9 до $26.4 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, а в фильтрате после прохождения через указанный сорбент — от 0.1 до $2.2 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Авторы патента [16] для очистки раствора хлорида лития от примесей кальция и магния использовали винилпиридиновый амфолит. Характеристики исходного раствора хлорида лития: массовая концентрация хлорида лития $122.4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, хлорида

кальция $0.0245 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, хлорида магния $0.003 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, рН раствора 7.9. Согласно данным авторов коэффициент распределения по кальцию составил 3490. Содержание магния в очищенном растворе составило менее $0.0004 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Таким образом, проблема очистки солей лития от химических примесей является весьма актуальной и требует решения. Цель настоящей работы заключалась в исследовании эффективности сорбционного метода для очистки солей лития (на примере хлорида лития) от сопутствующих химических примесей в случае малого содержания примесей в растворе по сравнению с целевым компонентом.

Экспериментальная часть

В настоящей работе для исследования процесса извлечения лития и примесей из солянокислых растворов использовали следующие катиониты: Purolite S957, Purolite S930 (производитель Purolite International Limited, Великобритания); Токем-140,

Токем-200, Токем-308/545, КУ-2-8 (производитель НПО «Токем», Россия); Amberlite IRC 748 (производитель Rohm and Haas, Франция). Основные физико-химические свойства используемых катионитов приведены в табл. 1.

Для перевода катионитов в H^+ -форму проводили двукратную их промывку раствором 2 М HNO_3 при соотношении твердой и жидкой фаз $1 : 3$ в течение 3 ч в статическом режиме. Перемешивание твердой и жидкой фаз осуществляли с помощью магнитной мешалки. Затем катиониты промывали деионизированной водой до достижения в фильтрате значения рН среды от 4 до 5 и сушили на воздухе до постоянной массы.

Для перевода катионитов в NH_4^+ -форму сорбент в H^+ -форме подвергали двукратной промывке раствором $2.0 \text{ М NH}_4\text{Cl}$ при соотношении твердой и жидкой фаз $1 : 50$ в течение 2 ч в статическом режиме. Затем катиониты промывали деионизированной водой до достижения в фильтрате значения рН среды от 4 до 5 и сушили на воздухе до постоянной массы.

Таблица 1
Физико-химические свойства катионитов

Характеристика	Amberlite IRC-748	Purolite S930	Purolite S957	Токем-200	Токем-140	Токем-308/545	КУ-2-8
Структура	Макропористая			Гелевая			
Матрица	Полистирол–ДВБ*	Стирол–ДВБ*	Акрил–ДВБ*	Стирол–ДВБ*			
Тип смолы	Хелатный	Сильнокислотный катионит	Слабокислотный катионит	Сильнокислотный катионит			
Функциональная группа	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	$-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{COOH}$	$-\text{SO}_3\text{H}$			
Ионная форма при поставке	Na^+	H^+	H^+, Na^+	H^+			
ПОЕ, не менее $\text{ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$	1.35	—	—	4.3	1.9	1.8	1.8
Насыпной вес, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	0.543	0.697	0.800	0.739	0.908	0.923	0.974
Набухание, %	110	100	240	100	150		
Коэффициент набухания	2.1	2.0	3.4	2.0	2.5		
Удельный объем, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	3.84	2.87	4.31	2.75	2.75	2.71	2.57

* ДВБ — дивинилбензол.

** При переводе из сухого состояния во влажное.

Раствор хлорида лития готовили путем растворения точной навески соли карбоната лития в растворе 11.73 М HCl. Для введения примесных элементов использовали соли требуемых элементов (преимущественно в форме нитратов), точные навески которых предварительно растворяли в деионизированной воде, исходя из значения массовой концентрации примеси в растворе около 200 мг·дм⁻³. Полученный раствор хлорида лития и примесных элементов помещали в мерную колбу, доводили до метки деионизированной водой. Спустя 1 сут осуществляли фильтрацию раствора через фильтр «синяя лента», полученный раствор использовали в качестве раствора-имитатора.

Корректировку значения pH среды при необходимости осуществляли путем введения 25%-ного раствора LiOH и раствора 2 М HNO₃.

Сорбцию исследуемых элементов в статических условиях проводили путем перемешивания навески катионита массой 0.1 г в воздушно-сухом состоянии с аликвотой раствора-имитатора объемом 10 см³ на механическом перемешивающем устройстве. По окончании процесса сорбции твердую и жидкую фазы разделяли методом декантации и проводили измерение массовой концентрации исследуемых элементов в растворе масс-спектрометрическим методом с использованием ICP масс-спектрометра Agilent 7500 со специализированным прикладным программным обеспечением ChemStation.

Сорбционный эксперимент проводили в два этапа. На первом этапе исследовали сорбционные свойства сорбентов по отношению к ионам щелочных металлов, находящихся в водном растворе в сопоставимых малых концентрациях [рассчитаны значения коэффициентов разделения α , статической обменной емкости (СОЕ)]. На втором этапе исследовали сорбционную способность катионитов по отношению к различным примесным ионам в растворах хлорида лития, т. е. примеси находятся в водном растворе в малом количестве на фоне макроколичеств лития (рассчитаны коэффициенты распределения K_d).

Количество параллельных экспериментов – 3. Отклонение значений экспериментальных данных от среднего не превышало 20%, что обусловлено погрешностью масс-спектрометрического метода анализа.

Обсуждение результатов

Первым этапом являлось исследование сорбционных свойств сорбентов в H⁺- и NH₄⁺-форме по отношению к ионам щелочных металлов, находящихся в водном растворе в сопоставимых малых кон-

центрациях. По полученным значениям произведен расчет коэффициентов распределения щелочных металлов и коэффициентов разделения лития и примеси (табл. 2).

Слабокислотный катионит Токем-200 в H⁺-форме, как и ожидалось, не сорбирует ионы щелочных металлов (так как сродство катионита к иону H⁺ значительно выше, чем к ионам Li⁺, Na⁺ и тем более K⁺). При использовании данного катионита в NH₄⁺-форме коэффициенты разделения $\alpha(\text{Li}/\text{Na})$ и $\alpha(\text{Li}/\text{K})$ составили 1.2 и 1.4 соответственно, что объясняется большим сродством смолы к ионам Na⁺, чем к ионам K⁺.

Поведение сильнокислотных сульфоновых катионитов одинаково независимо от марки и ионной формы используемого материала. В частности, наблюдается закономерная тенденция увеличения сродства сорбируемого иона щелочного металла при увеличении его (иона) размера (Li⁺ < Na⁺ < K⁺), что заметно по значениям коэффициентов распределения. Однако коэффициенты разделения $\alpha(\text{Li}/\text{Na})$ и $\alpha(\text{Li}/\text{K})$ при использовании сульфоновых катионитов в NH₄⁺-форме более высокие (0.7 и 0.4 соответственно), чем в H⁺-форме (0.5 и 0.3 соответственно).

Смешанный катионит Purolite S957 в NH₄⁺-форме позволяет получить более высокие значения коэффициентов разделения $\alpha(\text{Li}/\text{Na})$ и $\alpha(\text{Li}/\text{K})$ по сравнению с сульфоновыми катионитами (1.3 для обеих пар ионов), что объясняется наличием помимо фосфоновых функциональных групп сульфоновых. Следует отметить, что щелочные металлы лучше сорбируются сульфоновыми катионитами, чем Purolite S957, что видно при сравнении значений коэффициентов распределения. При использовании смешанного катионита в H⁺-форме наблюдается низкая селективность к ионам щелочных металлов.

Хелатные сорбенты в H⁺-форме не сорбируют ионы щелочных металлов, а в NH₄⁺-форме значения коэффициентов разделения $\alpha(\text{Li}/\text{Na})$ и $\alpha(\text{Li}/\text{K})$ составили 1.2 и 1.5 для катионита Amberlite IRC-748 и 1.4 и 1.6 для катионита Purolite S930 соответственно. Большую избирательность среди однозарядных катионов данные сорбенты проявляют по отношению к ионам меньшего радиуса (Li⁺ > Na⁺ > K⁺).

Значения СОЕ исследованных сорбентов при проведении процесса сорбции из кислого раствора, содержащего микропримеси ионов щелочных металлов, приведены в табл. 3.

Сорбционную способность катионитов в H⁺- и NH₄⁺-форме исследовали по отношению к различным примесным ионам в малых концентрациях в кислых растворах хлорида лития (табл. 4, 5). В кислой среде примеси находятся преимущественно в растворен-

Таблица 2

Значения коэффициентов разделения лития и примеси щелочного металла на катионитах

Ионная форма катионита*	Характеристика	Катионит						
		Amberlite IRC-748	Purolite S930	Purolite S957	Токем-200	Токем-140	Токем-308/545	КУ-2-8
NH ₄ ⁺	K _d (Li)	44	63	62	149	82	72	87
	K _d (Na)	38	46	48	123	123	116	131
	α(Li/Na)	1.2	1.4	1.3	1.2	0.7	0.7	0.7
	pH _{исх}	1.7	2.6	2.6	1.5	1.5	2.6	2.6
	pH _{конеч}	7.0	5.9	5.3	7.7	2.9	2.9	3.0
	K _d (Li)	45	100	118	168	100	69	78
	K _d (K)	30	64	93	120	214	170	183
	α(Li/K)	1.5	1.6	1.3	1.4	0.5	0.4	0.4
	pH _{исх}	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	pH _{конеч}	7.5	7.7	3.5	7.9	3.9	3.9	4.0
H ⁺	K _d (Li)	0	0.6	13	0	87	100	53
	K _d (Na)	0	0.8	20	0	167	184	93
	α(Li/Na)	—	—	—	—	0.5	0.5	0.6
	pH _{исх}	2.6	2.6	2.1	2.6	2.6	2.6	2.1
	pH _{конеч}	2.7	2.6	2.2	2.5	1.8	1.8	2.2
	K _d (Li)	3	2	0	0	90	92	41
	K _d (K)	4	2	36	2	315	315	188
	α(Li/K)	—	—	—	—	0.3	0.3	0.2
	pH _{исх}	2.7	2.7	2.1	2.7	2.7	2.7	2.1
	pH _{конеч}	2.8	2.7	2.2	2.5	1.7	1.7	2.2

* Исходная концентрация ионов лития, натрия и калия в растворе — 0.013 моль·л⁻¹.

ном виде. Об этом также свидетельствует отсутствие образования осадков при приготовлении раствора хлорида лития, содержащего примеси.

Ионы щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Ca, Mg) металлов не сорбируются сильнокислотными катионитами в NH₄⁺-форме (Токем-140, Токем-308/545,

Таблица 3

Значения COE исследованных катионитов

Условия проведения эксперимента: исходная концентрация ионов лития, натрия и калия в растворе — 0.013 моль·л⁻¹; масса навески катионита — 0.1 г; объем раствора-имитатора ≈ 10 см³; исходные и равновесные значения pH раствора приведены в табл. 2

Ионная форма катионита	Катион	COE, ммоль·г ⁻¹						
		Amberlite IRC-748	Purolite S930	Purolite S957	Токем-200	Токем-140	Токем-308/545	КУ-2-8
NH ₄ ⁺	Li	0.43	0.60	0.43	0.93	0.74	0.57	0.60
	Na	0.40	0.41	0.47	0.80	0.80	0.70	0.73
	K	0.29	0.44	0.62	0.74	0.92	0.81	0.84
H ⁺	Li	0	0.01	0.08	0	0.61	0.64	0.46
	Na	0	0.01	0.23	0	0.81	0.84	0.67
	K	0.05	0.02	0.36	0.03	0.98	0.98	0.90

Таблица 4

Значения коэффициентов распределения примесей на стадии сорбции при использовании катионитов в NH_4^+ -форме

Элемент	Исходная концентрация, * мг·дм ⁻³	Значение K_d на катионитах в NH_4^+ -форме, см ³ ·г ⁻¹						
		Amberlite IRC-748	Purolite S930	Purolite S957	Токем-200	Токем-140	Токем-308/545	КУ-2-8
Na	242	2	0	13	6	0	0	0
K	232	10	19	31	26	3	12	10
Ca	211	0	0	23	21	0	7	0
Mg	226	7	0	16	12	1	9	0
Cu	219	398	263	15	61	12	16	15
Ni	213	13	27	12	19	13	18	15
Zn	251	15	4	18	31	6	17	0
Ti	9	18	41	22	0	0	0	6
Al	222	13	0	158	18	26	33	32
Fe	237	143	106	261	353	23	27	13
Cr	219	13	13	27	46	33	42	40
Mn	225	9	6	16	17	12	19	17
pH _{конеч}	—	1.7	1.8	1.7	3.0	1.4	1.4	1.4

* Исходная концентрация ионов лития в растворе — 7.5 г·дм⁻³, pH исходного раствора — 1.4.

Таблица 5

Значения коэффициентов распределения примесей на стадии сорбции при использовании катионитов в H^+ -форме

Элемент	Исходная концентрация, * мг·дм ⁻³	Значение K_d на катионитах в H^+ -форме, см ³ ·г ⁻¹						
		Amberlite IRC-748	Purolite S930	Purolite S957	Токем-200	Токем-140	Токем-308/545	КУ-2-8
Na	196	2	0	21	2	8	12	9
K	180	4	1	26	2	17	20	5
Ca	159	14	13	19	3	27	42	9
Mg	214	0	0	6	0	7	12	4
Cu	195	427	680	8	0	11	16	12
Ni	187	0	1	2	0	9	13	11
Zn	256	0	6	14	15	22	10	13
Ti	74	54	42	93	27	47	51	42
Al	222	2	0	313	0	14	31	23
Fe	175	510	821	1677	775	11	16	10
Cr	187	3	3	3	1	33	38	38
Mn	203	1	0	2	0	10	14	13
pH _{конеч}	—	1.5	1.4	1.1	1.4	1.0	1.1	1.0

* Исходная концентрация ионов лития в растворе — 7.26 г·дм⁻³, pH исходного раствора — 1.5.

Таблица 6

Значения коэффициентов распределения примесей на стадии сорбции при использовании катионитов в NH_4^+ -форме

Элемент	Исходная концентрация, * мг·дм ⁻³	Значение K_d на катионитах в NH_4^+ -форме, см ³ ·г ⁻¹						
		Amberlite IRC-748	Purolite S930	Purolite S957	Токем-200	Токем-140	Токем-308/545	КУ-2-8
Na	142	0	0	0	0	0	0	0
K	104	0	0	0	0	0	0	13
Ca	87	7	0	24	64	0	0	0
Mg	158	0	0	15	17	0	0	0
Cu	1	35	0	100	0	0	0	20
Ni	18	1100	370	23	108	0	0	0
Zn	23	31	0	23	0	0	0	0
Ti	4	0	0	0	0	0	0	0
Al	1	0	0	0	0	0	0	0
Fe	4	0	0	0	0	23	0	0
Cr	1	0	0	0	0	0	0	0
Mn	136	111	102	150	160	0	0	0
pH _{конеч}	—	4.7	4.1	5.4	5.9	7.0	6.8	6.5

* Исходная концентрация ионов лития в растворе — 6.8 г·дм⁻³, pH исходного раствора — 7.2.

Таблица 7

Значения коэффициентов распределения примесей на стадии сорбции при использовании катионитов в H^+ -форме

Элемент	Исходная концентрация, * мг·дм ⁻³	Значение K_d на катионитах в H^+ -форме, см ³ ·г ⁻¹						
		Amberlite IRC-748	Purolite S930	Purolite S957	Токем-200	Токем-140	Токем-308/545	КУ-2-8
Na	137	0	0	2	0	0	8	0
K	10	0	1	10	5	0	22	0
Ca	129	51	4	16	0	0	24	11
Mg	93	2	7	14	0	11	12	2
Cu	1	0	0	0	0	0	11	0
Ni	4	40	160	22	0	10	74	0
Zn	135	121	24	45	0	0	264	0
Ti	2	0	0	0	0	0	0	0
Al	27	64	0	0	0	0	0	0
Fe	24	83	46	13	38	0	0	0
Cr	1	8	0	0	0	0	40	0
Mn	14	27	13	21	0	14	12	10
pH _{конеч}	—	2.5	2.3	1.4	2.2	1.2	1.1	1.1

* Исходная концентрация ионов лития в растворе — 7.75 г·дм⁻³, pH исходного раствора — 8.2.

КУ-2-8). Остальные примеси также достаточно плохо сорбируются этими катионитами, исключение составляют лишь Al, Fe и Cr, коэффициенты распределения для которых составляют около $30\text{--}40\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$. Наилучшие показатели среди сильнокислотных катионитов наблюдаются для Токем-308/545.

Слабокислотный катионит Токем-200 в NH_4^+ -форме эффективно удаляет из раствора хлорида лития примеси Cu, Fe и Cr, хуже K, Ca, Mg, Ni, Zn, Al и Mn. Катионит не сорбирует примеси Na и Ti. Хелатные катиониты (Amberlite IRC-748, Purolite S930) в NH_4^+ -форме особенно эффективно удаляют примеси Cu и Fe, для очистки раствора хлорида лития от остальных химических примесей перечисленные катиониты мало пригодны. Смешанный фосфорсодержащий катионит Purolite S957 в NH_4^+ -форме в целом является наиболее эффективным катионитом для решения задачи очистки раствора хлорида лития от растворимых примесей.

Следует отметить, что при исследовании эффективности использования тестируемых сильнокислотных катионитов в H^+ -форме (Токем-140, Токем-308/545, КУ-2-8) наблюдается сорбция практически всех химических примесей из раствора хлорида лития, однако коэффициенты распределения невысоки (табл. 5). Наилучшие показатели среди сильнокислотных катионитов наблюдаются для Токем-308/545.

Использование слабокислотного катионита Токем-200 в H^+ -форме для очистки раствора хлорида лития позволяет удалить Fe, хуже Zn и Ti. На хелатных катионитах (Amberlite IRC-748, Purolite S930) в H^+ -форме сорбируются Cu и Fe (причем в данном случае коэффициенты распределения выше, чем при использовании указанных сорбентов в NH_4^+ -форме). Смешанный фосфорсодержащий катионит Purolite S957 в H^+ -форме позволяет удалить большинство растворимых примесей, особенно эффективно происходит очистка от крупных трехзарядных катионов Fe и Al.

Было исследовано поведение примесных ионов в слабощелочных растворах хлорида лития (табл. 6, 7). При смещении величины pH раствора хлорида лития в слабощелочную область часть примесей переходит в коллоидное состояние, и в растворе хлорида лития образуется низкокristаллический осадок, содержащий сложные хлориды лития-алюминия, хрома, магния и др.

В растворе хлорида лития в слабощелочной среде в значимом количестве остаются примеси Na, K, Ca, Mg, Zn, Mn. Примеси щелочных металлов (Na, K) в указанных условиях плохо удаляются лишь катионитами в H^+ -форме, содержащими сульфогруппы

(Purolite S957 и Токем-308/545), однако значение COE невелико. Для удаления примесей щелочноземельных металлов (Ca, Mg) наиболее подходят Purolite S957 (в любой из исследуемых форм), Amberlite IRC-748 (в H^+ -форме), Токем-308/545 (в H^+ -форме) или Токем-200 (в NH_4^+ -форме). Токем-308/545, Amberlite IRC-748 и Purolite S957 (все в H^+ -форме) весьма эффективны для удаления Zn.

Для очистки раствора хлорида лития от Mn эффективны хелатные сорбенты (Amberlite IRC-748, Purolite S930), Purolite S957 и Токем-200 (все в NH_4^+ -форме).

Выводы

Проведены экспериментальные работы по исследованию возможности очистки хлорида лития от сопутствующих химических примесей сорбционным методом. Установлено, что значения коэффициентов распределения примесей на стадии сорбции резко изменяются в зависимости от химического состава исходного раствора. В частности, извлечение ионов щелочных металлов (Na, K) невозможно из водных многокомпонентных растворов на фоне макроколичеств лития.

Выявлено, что наиболее целесообразно осуществлять очистку раствора хлорида лития в кислой среде. В этом случае примеси находятся в растворимой форме, и их удаление не представляет сложности.

Для очистки кислого раствора хлорида лития от ионов щелочноземельных (Ca, Mg) и переходных металлов (Al, Fe, Cu, Ni, Zn, Ti, Cr, Mn) наиболее перспективным представляется использование сорбента Purolite S957 в H^+ -форме. Для удаления из раствора примесей Cu и Fe наиболее эффективны хелатные сорбенты (Amberlite IRC-748 и Purolite S930).

В слабощелочном растворе хлорида лития большинство примесей переходят в нерастворимое состояние и образуют мелкокристаллический осадок. Для удаления растворимых примесей возможно использование катионита Purolite S957 в H^+ -форме.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-20113 мол_a_вед.

Информация об авторах

Волкова Татьяна Сергеевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0560-3041>

Рудских Вячеслав Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1797-5950>

Список литературы

- [1] Смирнова Л. Г., Смирнов А. К. // Вестн. Технол. ун-та. 2017. Т. 20. № 10. С. 11–13.
- [2] Касиков А. Г., Арешина Н. С., Мальц И. Э., Зинкевич Т. Р., Михайленко М. А. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2011. Т. 11. № 5. С. 689–693.
- [3] Смирнов А. К., Смирнова Л. Г., Абзальдинов Х. С. // Вестн. Технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 13. С. 5–7.
- [4] Пимнева Л. А., Нестерова Е. Л. // Изв. вузов. Нефть и газ. 2011. № 1. С. 75–79.
- [5] Пимнева Л. А., Нестерова Е. Л. // Вестн. Омск. ун-та. 2011. № 2. С. 130–134.
- [6] Соколова Ю. В., Пироженко К. Ю. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2015. Т. 15. № 4. С. 563–570.
- [7] Тимофеев К. Л., Усольцев А. В., Мальцев Г. И., Тутубалина И. Л. // Химия в интересах устойчив. развития. 2015. Т. 23. № 3. С. 273–278.
- [8] Тимофеев К. Л., Усольцев А. В., Краюхин С. А., Мальцев Г. И. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 720–729.
- [9] Чугунов А. С., Нечаев А. Ф. // Изв. СПбГТИ (ТУ). № 28. 2015. С. 20–24.
- [10] Гуревич П. А., Чаговец А. С., Сазонов А. Б., Богородская М. А. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16. № 9. С. 75–77.
- [11] Волкова Т. С., Рудских В. В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 3. С. 503–512 [Volkova T. S., Rudskikh V. V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. N 3. P. 506–514].
- [12] Попов Г. В. // Геология, география и глобальная энергия. 2018. № 4. С. 18–21.
- [13] Левченко Л. М., Муратов Е. П., Александров А. Б., Степанов В. И., Лях А. Г., Митькин В. Н., Шавинский Б. М. // Химия в интересах устойчив. развития. 2012. Т. 20. № 1. С. 105–109.
- [14] Пат. РФ 2247695 (опубл. 2005). Способ получения спектрально-чистого карбоната лития.
- [15] Пат. РФ 2330810 (опубл. 2008). Способ очистки хлорида лития.
- [16] Пат. РФ 2232714 (опубл. 2004). Способ очистки хлорида лития.