

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ ОТ ХИМИЧЕСКИХ И РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

© 2020 г. В. В. Милютин^{a,*}, В. О. Каптаков^a, Н. А. Некрасова^a,
В. В. Рудских^{a,b}, Т. С. Волкова^{a,b}

^a Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^b ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 30.04.2019, после доработки 10.07.2019, принята к публикации 17.07.2019

Изучена возможность глубокой очистки растворов гидроксида лития от примесей щелочноземельных, переходных металлов, магния, алюминия, урана, тория и радионуклидов радия (стронция) с использованием сорбционных и мембранных методов. Показано, что проведение последовательных операций механической фильтрации, ультрафильтрации с использованием керамической мембраны с размером пор 50 нм и сорбционной очистки на иминокарбоксильном катионите позволяет получить карбонат лития с содержанием основного вещества не менее 99.9%. Содержание определяемых примесей в полученном образце не превышает 0.005–0.01 мас%. Удельная активность образца по сумме альфа- и бета-излучателей не превышает нижнего предела их обнаружения (менее 0.1 Бк/г).

Ключевые слова: лития гидроксид, очистка, химические примеси, радиоактивные примеси, ультрафильтрация, сорбция, иониты

DOI: 10.31857/S0033831120030053

В настоящее время литий и его соединения широко используются в различных отраслях науки и техники: электротехнической и электронной промышленности, металлургии, медицине и других областях. В атомной промышленности и энергетике литий находит свое применение в качестве теплоносителей ядерных реакторов, для захоронения высокоактивных ядерных отходов, а также как замена радиоактивного и неудобного в обращении трития в реакторах управляемого термоядерного синтеза [1–3].

В большинстве случаев при использовании лития и его соединений требуется глубокая очистка от химических и радиоактивных примесей. Основными химическими примесями в соединениях лития являются природные спутники лития: щелочные и щелочноземельные металлы, магний, кремний, алюминий, а также продукты коррозии конструкционных материалов оборудования (железо, никель, хром, медь и др.). Среди радиоактивных примесей наиболее часто встречаются

природные радионуклиды урана и тория, а также дочерние продукты их распада, в первую очередь долгоживущие радионуклиды радия ^{226}Ra и ^{228}Ra .

В промышленности для очистки соединений лития наибольшее распространение получил способ Труста, который основан на образовании хорошо растворимого гидрокарбоната лития LiHCO_3 при обработке растворов LiOH или суспензии Li_2CO_3 газообразным диоксидом углерода [4]. После фильтрации раствор LiHCO_3 подвергают термическому разложению с образованием осадка малорастворимого карбоната лития. Использование данного метода позволяет отделить основную часть щелочных металлов, очистка от примесей других металлов протекает значительно хуже.

Для очистки растворов солей лития от примесей щелочноземельных и переходных металлов используют сорбционный метод, основанный на селективной сорбции примесей на органических ионообменных смолах. В работе [5] было показано, что наиболее эффективно очистка протекает

на ионитах аминокарбоксильного типа. Однако до настоящего времени не была изучена возможность сорбционной очистки растворов солей лития от примесей радиоактивных элементов. Кроме того, сорбционные методы неэффективны при очистке от примесей элементов, находящихся в растворах в коллоидном или мелкодисперсном состоянии, в том числе радиоактивных. Из литературы известно, что с этой целью могут быть использованы мембранные методы, например, микро- и ультрафильтрация [6, 7]. Применительно к очистке солей лития мембранные методы практически не изучены.

В настоящей работе изучена возможность глубокой очистки растворов гидроксида лития от примесей щелочноземельных, переходных и радиоактивных металлов с использованием сорбционных и мембранных методов. Выбор гидроксида лития обусловлен тем, что данное соединение наиболее часто используется в качестве стартового материала при получении других соединений лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление исходного раствора гидроксида лития. Для проведения экспериментов готовили водный раствор гидроксида лития с концентрацией по литию около 10 г/дм^3 , содержащий примеси Na, K, Mg, Ca, Fe, Cr, Ni, Cu, Al, U и Th с концентрацией около 0.10 г/дм^3 каждого компонента. С этой целью в дистиллированной воде растворяли рассчитанные навески сухих LiOH, NaOH, KOH и Ca(OH)_2 до получения прозрачного раствора. В отдельном стакане растворяли в воде, подкисленной азотной кислотой до $\text{pH} \sim 1$ навески нитратов Mg, Al, Cr(III), Fe(III), Ni, Cu, U(VI) и Th. В полученный раствор при перемешивании добавляли 1%-ный раствор LiOH до достижения pH около 9. Образовавшиеся осадки переносили на бумажный фильтр и несколько раз промывали дистиллированной водой и количественно переносили в раствор LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)_2 . Полученную смесь разбавляли водой до получения расчетной концентрации по литию около 10 г/дм^3 и перемешивали смесь механической мешалкой в течение 3 сут для установления равновесия химических форм компонентов в растворе. Полученная смесь представляет собой суспензию осадков темно-коричневого цвета.

Карбонизация исходного раствора LiOH (получение раствора LiHCO_3). Раствор LiOH,

полученный по описанной выше методике, перед проведением операций очистки подвергали карбонизации углекислым газом для снижения pH и перевода гидроксида лития в гидрокарбонат. Карбонизацию проводили путем барботирования через раствор LiOH углекислого газа с непрерывным контролем pH жидкой фазы. После стабилизации pH раствора на уровне 7.9–8.1 процесс прекращали.

Очистка раствора LiHCO_3 методом ультрафильтрации. Очистку раствора LiHCO_3 методом ультрафильтрации проводили по следующей методике: раствор в режиме циркуляции пропускали через ячейку с трубчатой керамической мембраной с размером пор 50 нм производства компании MEMBRAFLOW GmbH (Германия). Полученный фильтрат собирали и определяли в нем концентрацию соответствующего компонента. По результатам анализов рассчитывали величину степени задержания (R) компонента по формуле

$$R = (1 - C_{\phi}/C_0) \times 100\%, \quad (1)$$

где C_0 , C_{ϕ} – концентрация компонента в исходном растворе и в фильтрате после мембраны соответственно, мг/дм^3 .

Сорбционная очистка раствора LiHCO_3 . Фильтрат после ультрафильтрационной очистки подвергали сорбционной очистке в динамическом режиме с использованием иминокарбоксильного катионита марки Amberlite IRC 748 (Rohm and Haas, США). Перед использованием сорбент переводили в Li-форму путем последовательной обработки раствором 3 моль/ дм^3 HNO_3 , дистиллированной водой и раствором 0.1 моль/ дм^3 LiOH с последующей промывкой дистиллированной водой до pH 7.5. Подготовленный сорбент помещали в сорбционную колонку с внутренним диаметром 14 мм, объем сорбента в колонке – 10 см^3 . Очистку проводили путем пропускания раствора через колонку со скоростью $20 \text{ см}^3/\text{ч}$ (2 к.о./ч) при помощи перистальтического насоса. Фильтрат на выходе из колонки собирали по фракциям и анализировали на содержание определяемого компонента. По результатам анализов рассчитывали величину коэффициента очистки ($K_{\text{оч}}$) соответствующего компонента по формуле

$$K_{\text{оч}} = (C_0/C_{\text{оч}}) \times 100\%, \quad (2)$$

где C_0 , $C_{\text{оч}}$ – концентрация компонента в исходном и очищенном растворе соответственно, мг/дм^3 .

Таблица 1. Концентрация компонентов в растворе после механической фильтрации (C_0), в фильтрате после ультрафильтрационной мембраны (C_ϕ) и значения степени задержания (R)

Наименование компонента	C_0 , мг/дм ³	C_ϕ , мг/дм ³	R , %
Li	8250	8180	0.8
Na	74	70	5.4
K	37	34	8.1
Mg	<0.1	<0.1	–
Ca	1.0	1.4	–
Fe	<0.1	<0.1	–
Cr	25	24	4.0
Ni	0.5	<0.1	>80
Cu	41	28	31.7
Al	58	<0.1	>580
U	55	45	18.2
Th	1.1	<0.1	>90

При определении степени очистки от радионуклидов радия – дочерних продуктов распада природных урана и тория – использовали его близкий химический аналог – стронций-90. Для этого в очищаемые растворы вносили индикаторные количества ($\sim 10^5$ Бк/дм³) радионуклида ⁹⁰Sr и выдерживали в течение 3 сут для установления радиохимического равновесия. Значения степени задержания и коэффициента очистки для ⁹⁰Sr рассчитывали по формулам (1) и (2).

Концентрацию ионов лития в растворах LiOH и LiHCO₃ определяли объемным кислотно-основным титрованием с использованием раствора 0.2 моль/дм³ HCl и индикатора бромфенолового синего. Концентрацию примесных элементов определяли с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer NexIon 300X. Удельную активность ⁹⁰Sr определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджиз, Москва).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очистка методом ультрафильтрации. Перед проведением очистки методом ультрафильтрации исходный загрязненный раствор LiOH фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Полученный фильтрат представляет собой прозрачный раствор светло-желтого цвета, pH 12.04.

В табл. 1 приведены концентрации компонентов в растворе после механической фильтрации

Таблица 2. Концентрация компонентов в исходном растворе LiHCO₃ (C_0), в фильтрате после сорбционной очистки на сорбенте Amberlite IRC 748 ($C_{оч}$) и рассчитанные значения коэффициента очистки ($K_{оч}$)

Наименование компонента	C_0 , мг/дм ³	$C_{оч}$, мг/дм ³	$K_{оч}$
Li	8180	8090	1.0
Na	70	67	1.0
K	34	32	1.0
Ca	1.4	<0.1	>14
Cr	24	23	1.0
Cu	28	<0.1	>280
U	45	<0.1	>450

через бумажный фильтр, в фильтрате после ультрафильтрационной мембраны и рассчитанные значения степени задержания.

Полученные результаты показывают, что на предварительной стадии механической фильтрации из раствора LiOH практически полностью удаляются примеси Ca, Mg, Fe, Ni и Th в виде малорастворимых гидроксидов и/или карбонатов. Примеси Al, Cr, Cu и U большей частью остаются в растворе в виде растворимых гидрокси- и/или карбонатных комплексов.

После карбонизации раствора LiOH pH раствора снижается до 7.9–8.1, при этом образуются растворимые гидрокарбонаты лития и других щелочных металлов (Na, K). При пропускании данного раствора через керамическую ультрафильтрационную мембрану с размером пор 50 нм происходит отделение большей части примеси алюминия и остаточных количеств тория, которые в данных условиях образуют малорастворимые гидроксиды. На стадии ультрафильтрации практически не происходит дополнительной очистки лития от Ca, который образует растворимый гидрокарбонат, от меди и урана, образующих прочные карбонатные комплексы [8], и от хрома, существующего в данной среде в виде хромит-ионов. Также, естественно, на стадиях механической и ультрафильтрации не происходит отделения щелочных металлов, которые в данных средах не образуют нерастворимых соединений.

Эксперименты, проведенные в аналогичных условиях с раствором LiOH, содержащим кроме химических примесей радионуклид ^{90}Sr , показали, что большая часть стронция (более 95%) отделяется на стадии механической фильтрации за счет соосаждения ^{90}Sr с осадками гидроксида железа и карбоната кальция. На стадии ультрафильтрации дополнительной очистки раствора от радиостронция не наблюдается.

Сорбционная очистка раствора LiHCO_3 . Для дополнительной очистки фильтрата после ультрафильтрационной мембраны его пропускали через иминокарбоксильный катионит марки Amberlite IRC748 в Li-форме. В табл. 2 приведены концентрации компонентов в исходном растворе LiHCO_3 , в фильтрате после сорбционной очистки и рассчитанные значения коэффициента очистки.

Полученные результаты показывают, что на стадии сорбции на иминокарбоксильном катионите марки Amberlite IRC 748 наблюдается глубокая очистка раствора LiHCO_3 от примесей щелочноземельных металлов (кальция), меди и урана за счет образования прочных комплексов этих металлов с карбоксильными функциональными группами сорбента [9]. При сорбционной очистке на катионите не происходит очистки от хрома (в виде хромит-ионов) и от щелочных металлов (натрия и калия).

При проведении в аналогичных условиях сорбционной очистки растворов LiHCO_3 от ^{90}Sr было установлено, что значения $K_{\text{оч}}$ от радиостронция составляют не менее 100, что свидетельствует о возможности очистки солей лития от химического аналога стронция – радия.

Для получения карбоната лития, который является стартовым материалом для синтеза большинства соединений лития, очищенный на колонке раствор LiHCO_3 нагревали до кипения и упаривали примерно в 2 раза. Выпавший осадок карбоната лития отфильтровывали на вакуумном нутч-филт্রে и тщательно промывали на филт্রে горячей дистиллированной водой. Промытый осадок карбоната лития переносили в кварцевый стакан и высушивали на воздухе при температуре 110–130°C до постоянной массы.

Анализ полученного карбоната лития показал, что содержание основного вещества в нем составляет 99.90 ± 0.05 мас%. Содержание определяемых

примесей в полученном образце не превышало 0.005–0.01 масс.%. Удельная активность образца по сумме альфа- и бета-излучателей не превышает нижнего предела их обнаружения (менее 0.1 Бк/г).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность глубокой очистки растворов гидроксида лития от примесей щелочноземельных и переходных металлов, магния, алюминия, урана, тория и радия. Проведение последовательных операций механической фильтрации, ультрафильтрации с использованием керамической мембраны с размером пор 50 нм и сорбционной очистки на иминокарбоксильном катионите позволяет получить карбонат лития с содержанием основного вещества не менее 99.9%, не содержащий радиоактивных примесей.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта № 18-33-20113 Российского фонда фундаментальных исследований

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1996. Кн. 1. 376 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. / Под ред. К.А. Большакова. М.: Высш. школа, 1976. Ч. I. 368 с.
3. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Литий. М.: МИСИС, 2006. 240 с.
4. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Гео, 2008. 291 с.
5. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Рудских В.В., Волкова Т.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, № 3. С. 365. doi 10.17308/sorpchrom.2018
6. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи, 2008. 516 с.
7. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Кантаков В.О. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 30.
8. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 198. 320 с.
9. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.