

УДК 621.039.32

Обмен изотопов лития в системе водный раствор хлорида лития – двойной гидроксид алюминия и лития

В. П. ИСУПОВ¹, Л. Э. ЧУПАХИНА¹, И. М. БЕЛОЗЕРОВ², А. Б. АЛЕКСАНДРОВ³¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: isupov@solid.nsc.ru

²НФ ОАО ГСПИ – Новосибирский ВНИПИЭТ, ул. Б. Хмельницкого, 2, Новосибирск 630075 (Россия)³ОАО “Новосибирский завод химконцентратов”, ул. Б. Хмельницкого, 94, Новосибирск 630110 (Россия)

Аннотация

Исследован изотопный обмен между водным раствором хлорида лития, содержащим изотоп ⁶Li, и хлоридной формой двойного гидроксида алюминия и лития, синтезированной из различных форм гидроксида алюминия. Показано, что для образцов двойного гидроксида, полученного из кристаллического гиббсита, зависимость степени изотопного обмена $F(t)$ от времени на начальных участках (степень обмена менее 40 %) может быть описана диффузионным уравнением: $F(t) = (4/r_0\pi^{1/2})D^{1/2}t^{1/2}$. Коэффициенты диффузии лития сопоставимы с коэффициентами самодиффузии щелочных однозарядных ионов в каркасном алюмосиликате – мордените. Степень обмена для образцов двойного гидроксида, полученных из механически активированного гидроксида алюминия, при сопоставимых условиях эксперимента примерно на порядок выше степени обмена образцов, синтезированных из гиббсита. По-видимому, это связано с более высокой дисперсностью двойного гидроксида, синтезированного из механически активированного гидроксида алюминия.

Ключевые слова: изотопный обмен, изотопы лития, гидроксид алюминия

ВВЕДЕНИЕ

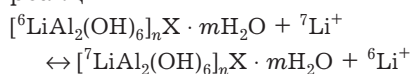
В основе современной промышленной технологии разделения изотопов лития лежит амальгамный метод [1]. Высокая токсичность этого процесса обуславливает актуальность работ, посвященных разработке методов разделения изотопов лития без использования ртути. Среди химических методов разделения изотопов хорошо известны методы, основанные на применении кислородсодержащих [2, 3] и азотсодержащих краун-эфиров [4], органических [5] и неорганических ионообменников [6–9]. Высокие коэффициенты разделения (1.05–1.06) получены при использовании кислород- и азотсодержащих краун-эфиров с небольшим размером полости [2]. К достоинствам краун-эфиров следует отнести возможность нанесения их на различные вы-

сокопористые гранулированные носители. Благодаря этому можно использовать хроматографические варианты разделения изотопов без существенного уменьшения коэффициентов разделения. К сожалению, высокая стоимость краун-эфиров сдерживает их широкое практическое применение. Кроме того, высокие коэффициенты разделения наблюдаются при использовании в качестве элюентов легковоспламеняющихся и токсичных органических растворителей (метиловый спирт, хлороформ и др.).

Среди неорганических ионообменников с высоким коэффициентом разделения можно выделить оксидные соединения марганца [6, 7], фосфаты титана [8], сурьмяную кислоту [9]. Основным недостатком указанных соединений – сложный метод их синтеза. Следует отметить, что высокие коэффициенты

разделения характерны для тех ионообменников (оксиды марганца, сурьмяная кислота и др.), у которых обмениваемые катионы лития располагаются в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, сопоставимых по размеру с катионами лития. Как и в случае краун-эфиров, из-за небольшого размера пустот при переходе лития из раствора в твердую фазу происходит существенное изменение его окружения, что обеспечивает достаточно высокий коэффициент разделения изотопов лития.

Другой интересный класс неорганических систем представлен гидроксидом алюминия, для которого обнаружены достаточно высокие коэффициенты разделения изотопов лития [10, 11]. Взаимодействие гидроксида алюминия с солями лития приводит к образованию анионных форм слоистых двойных гидроксидов (СДГ) алюминия и лития $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{X} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (Li-Al-X СДГ) [12]. Таким образом, процесс разделения изотопов, по-видимому, связан с процессом изотопного обмена между жидкой и твердой фазами по реакции



В структуре двойного гидроксида алюминия и лития катионы лития локализованы в октаэдрических пустотах, образованных гидроксид-ионами. Размер этих пустот сопоставим с размером катиона лития, поэтому обмен изотопов лития между жидкой и твердой фазой также связан с кардинальным изменением ближайшего окружения катионов лития. По-видимому, это и определяет достаточно высокий коэффициент разделения.

Для практической реализации процессов разделения изотопов лития на гидроксиде алюминия важна не только величина коэффициента разделения, но и высокая скорость изотопного обмена. Несмотря на большое количество работ по изотопному обмену лития [13], подавляющее число исследований посвящено измерению коэффициента разделения изотопов, а кинетика изотопного обмена изучена существенно хуже. Целью настоящей работы было изучение кинетики изотопного обмена лития в системе водный раствор LiCl-Li-Al-Cl СДГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения изотопного обмена использован водный раствор хлорида лития, обогащенный изотопом Li-6 (90 ат. %). Синтез Li-Al-Cl СДГ осуществлялся при использовании водного раствора хлорида лития с содержанием Li-6, близким к природному. Для процесса изотопного обмена использованы образцы Li-Al-Cl СДГ двух типов. Образцы первого типа синтезированы при обработке монофракции (5–10 мкм) кристаллического тригидроксида алюминия концентрированным водным раствором хлорида лития (20 мас. %) при температуре 90 °С и продолжительности взаимодействия 6 ч. Монофракция тригидроксида алюминия получена при кратковременном (30 с) измельчении кристаллического гиббсита производства Ачинского глиноземного комбината в активаторе АГО-2 в водной среде и последующей классификацией продуктов измельчения в центробежном классификаторе КЦ-1 (конструкция ИХТТМ СО РАН, Новосибирск). Частицы гиббсита представляют собой обломки гексагональных пластинок либо (реже) призматические столбики. Твердая фаза, образующаяся при взаимодействии гидроксида алюминия с хлоридом лития, проанализирована на алюминий, литий и хлор. Литий определяли методом пламенной фотометрии, алюминий – комплексонометрическим методом, хлорид-ион – меркуриметрическим методом. Данные рентгенофазового анализа (ДРОН-3, CuK_α -излучение) РФА указывают на образование хорошо окристаллизованного двойного гидроксида алюминия и лития и отсутствие примеси гиббсита. Результаты химического анализа твердой фазы на алюминий, литий и хлор свидетельствуют об образовании двойного гидроксида алюминия и лития с составом близким к $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Согласно данным оптической микроскопии, морфология двойного гидроксида близка к морфологии исходного гидроксида алюминия, размер большинства частиц находится в интервале 5–10 мкм.

При взаимодействии Li-Al-Cl СДГ с водным раствором хлорида лития наряду с процессами изотопного обмена могут протекать процессы деинтеркаляции хлорида лития,

в связи с чем исследована устойчивость этого соединения в водных растворах хлорида лития с различной концентрацией (20–80 г/л) и при различных температурах (50–90 °С). Время взаимодействия во всех случаях составляло 6 ч. Химический состав образующихся продуктов указывает на частичную деинтеркаляцию хлорида лития из Li–Al–Cl СДГ. Рентгенограммы продуктов, образующихся при деинтеркаляции, идентичны рентгенограмме исходного $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. На основании этого можно сделать предположение, что в условиях эксперимента образуется твердый раствор вычитания на основе структуры исходного Li–Al–Cl СДГ. В этой связи для процесса изотопного обмена использовали не двойной гидроксид с идеальным составом, а твердый раствор вычитания на основе этого соединения с химическим составом, близким к $[\text{Li}_{0.92}\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.92} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для синтеза образцов второго типа использован рентгеноаморфный гидроксид алюминия, полученный при активации исходного гиббсита в планетарном активаторе АГО-2 при ускорении 40g и времени активации 10 мин. Обработку механически активированного гидроксида алюминия также проводили 20 % водным раствором хлорида лития при температуре 90 °С в течение 6 ч. Рентгенограмма синтезированного соединения содержит уширенные рефлексы, межплоскостные расстояния которых характерны для Li–Al СДГ (7.56, 3.83 Å). Химический состав синтезированного соединения соответствует формуле $[\text{Li}_{0.66}\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.66} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для процесса изотопного обмена использовали водный раствор хлорида лития (40 г/л), обогащенного изотопом Li-6 (90 %). Контроль изотопного обмена осуществлялся путем измерения концентрации изотопа Li-7 в водном растворе с помощью метода ЯМР. В качестве образцов для калибровки ЯМР-спектров использовались водные растворы хлорида лития с известным изотопным составом. Для съемки ЯМР-спектров использовали ЯМР-спектрометр DRX-500. (Съемки ЯМР-спектров выполнены в ИОХ СО РАН М. М. Шакировым.)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетики обмена изотопов лития в системе $\text{LiCl} - [\text{Li}_{0.92}\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.92} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В табл. 1 приведены данные по изотопному составу растворов, полученные при различных температурах и временах взаимодействия в системе $\text{LiCl} - [\text{Li}_{0.92}\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.92} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для определения степени изотопного обмена $F(t)$ использовано выражение

$$F(t) = (\alpha(t) - \alpha(0)) / (\alpha(\infty) - \alpha(0)) \quad (1)$$

где $\alpha(t)$ – изотопное содержание Li-7 в растворе в момент времени t , %; $\alpha(0)$ – изотопное содержание Li-7 в растворе в начале процесса обмена; $\alpha(\infty)$ – изотопное содержание Li-7 в растворе при равновесии. Исходя из вида кинетических кривых, сделано предположение, что при 80 °С в течение 10 ч достигается равновесное состояние. Обработка кинетических данных по изотопному обмену проведена в предположении, что процесс изотопного обмена осуществляется за счет двумерной диффузии из ограниченного объема раствора в частицы твердой фазы, описываемые дисками с одним и тем же радиусом r_0 . В этом случае для небольших значений $F(t)$ [14]:

$$F(t) = kD^{1/2}t^{1/2} \quad (2)$$

где $k = 2A/(W\pi^{1/2})$ (A – поверхность тела, W – объем тела). Подставляя значения параметров A и W , получаем: $k = 4/r_0\pi^{1/2}$. Следовательно, $F(t) = (4/r_0\pi^{1/2})D^{1/2}t^{1/2}$ (3)

Анализ графической зависимости $F(t)$ от $t^{1/2}$ свидетельствует о том, что при степени обмена ниже 40 % $F(t)$ приблизительно линейно зависит от $t^{1/2}$. Подставляя в уравнение (3) значения $r_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ см, $t = 3600$ с, получаем, что значения величины D варьируют в пределах $0.3 \cdot 10^{-12}$ – $3.2 \cdot 10^{-12}$ см²/с в зависимости от температуры изотопного обмена. Следует отметить, что найденные значения коэффициента диффузии лития сопоставимы с данными для коэффициента самодиффузии щелочных однозарядных ионов в каркасном алюмосиликате – мордените [15].

Исследование кинетики обмена изотопов лития в системе $\text{LiCl} - [\text{Li}_{0.66}\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.66} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В табл. 1 также приведены данные по изотопному составу растворов хлорида лития

ТАБЛИЦА 1

Кинетика изотопного обмена ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ в системах $\text{LiCl}-[\text{Li}_{0.92}\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.92} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl}-[\text{Li}_{0.66}\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.66} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах

t , ч	$t^{1/2}$, ч	α , ат. %		$T = 50^\circ\text{C}$		$T = 70^\circ\text{C}$		$T = 80^\circ\text{C}$	
		$T = 40^\circ\text{C}$	$F(t)$	$F(t)$	$F(t)$	$F(t)$	$F(t)$	$F(t)$	
$\text{LiCl}-[\text{Li}_{0.92}\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.92} \cdot n\text{H}_2\text{O}$									
0	0			9.4	0	9.4	0	9.4	0
0.5	0.7			13.3	0.12	15.6	0.19	20.8	0.36
1	1.0			14.1	0.15	17.9	0.27	25.0	0.49
2	1.41			16.1	0.21	22.0	0.40	28.9	0.61
4	2.0			17.9	0.27	24.3	0.47	30.9	0.68
6	2.45			19.7	0.32	28.7	0.61	39.8	0.96
10	3.16			–	–	34.7	0.80	41.2	1.0
$\text{LiCl}-[\text{Li}_{0.66}\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.66} \cdot n\text{H}_2\text{O}$									
0		9.4	0	9.4	0	9.4	0	9.4	0
0.5		39.1	0.62	47.7	0.84	51.4	0.88	–	–
1		42.0	0.69	47.7	0.84	51.7	0.89	52.3	0.90
2		48.0	0.81	52.5	0.94	54.7	0.95	54.5	0.95
4		48.0	0.81	54.1	0.98	56.0	0.98	55.5	0.97
6		52.0	0.90	55.0	1.0	56.9	1.0	56.5	1.0

и степени изотопного обмена после взаимодействия водных растворов LiCl с $[\text{Li}_{0.66}\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.66} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах и времени взаимодействия. Степень изотопного обмена для двойного гидроксида, синтезированного из механически активированного гидроксида алюминия, в сопоставимых условиях эксперимента на порядок выше степени обмена для двойного гидроксида, полученного из кристаллического гиббсита. Двойной гидроксид алюминия и лития, синтезированный из механически активированного гидроксида алюминия, состоит из агрегатов микронных размеров, образованных субмикронными частицами [16]. Удельная поверхность двойного гидроксида составляет 5–6 м²/г. Средний размер его частиц определен по формуле

$$D = 6/(\rho S) \quad (4)$$

где ρ – плотность двойного гидроксида; S – удельная поверхность. На основании полученных данных ($D = 0.5$ – 0.6 мкм) можно предположить, что одна из причин различия в степени изотопного обмена это различие в дисперсности двойных гидроксидов. К сожалению,

из полученных данных трудно оценить коэффициент диффузии, так как даже при наиболее низкой температуре обмена (40°C) и минимальном времени эксперимента (0.5 ч) степень обмена уже достаточно велика (более 60 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные по кинетике обмена изотопов лития в системе водный раствор хлорида лития – хлоридная форма двойного гидроксида алюминия и лития позволяют предположить, что скорость процесса при небольших степенях обмена лимитируется диффузией через твердую фазу. Более высокая скорость изотопного обмена, обнаруженная для двойного гидроксида, синтезированного из механически активированного гидроксида алюминия, может быть связана с более высокой дисперсностью этого соединения и определяет перспективность его использования для практического разделения изотопов лития.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы ОХНМ №5.6 (проект №5.6.4.) и СО РАН (ИП № 29, 369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Бродский А. И. Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957, 596 с.
- 2 Цивадзе А. Ю., Жилов В. И., Демин С. В. // Коорд. химия. 1996. Т. 22, № 4. С. 243–251.
- 3 Nishizawa K., Takano T. // Sep. Sci. Technol. 1988. Vol. 23, No. 6–7. P. 751–757.
- 4 Kim D. W., Kim B. K., Park S. R., Lee N. S. and Jeon Y. S. // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 1998. Vol. 232, No. 1–2. P. 257–259.
- 5 Oi T., Kondoh A., Ohno E. // Z. Naturforsch. Sect. A. 1993. Vol. 48. P. 811–818.
- 6 Oi T., Shimizu K., Tayama S., Matsuno Y., Hosoe M. // Sep. Sci. Technol. 1999. Vol. 34. P. 805–816.
- 7 Oi T., Endoh M., Narimoto M., Hosoe M. // Sep. Sci. Technol. 2000. Vol. 35. P. 509–513.
- 8 Ooi K., Feng Q., Kanoh H., Hirotsu T., Oi T. // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30, No. 20. P. 3761–3770.
- 9 Takeuchi H., Oi T., Hosoe M. // Sep. Sci. Technol. 1999. Vol. 34. P. 545–553.
- 10 Пат. 2218205 РФ, 2001.
- 11 Pistiner J., Henderson G.M. // Earth Planet Sci. Lett. 2003. Vol. 214. P. 327–339.
- 12 Исупов В. П. // ЖСХ. 1999. Т. 40, № 5. С. 832–848.
- 13 Исупов В. П., Митрофанова Р. П., Чупахина Л. Э., Ляхов Н. З., Александров А. Б., Белозеров И. М. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 2. С. 183–198.
- 14 Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
- 15 Д. Брек. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
- 16 Исупов В. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 1998. 328 с.