



Российская Академия Наук

Отделение физических наук

**А.В. Габриелян, Г.А. Мартоян, М.А. Казарян,
М.М. Калугин, А.Г. Мартоян, И.Н. Феофанов**

**Перспектива обогащения лития по
изотопу ${}^7\text{Li}$ методом управляемой
электромиграции ионов**

Москва 2017

УДК 546.34
ББК 31.4
П26

ISBN 978–5–906906–31–1

© Российская академия наук, 2017
© А.В. Gabrielyan, Г.А. Martoyan,
М.А. Kazaryan, М.М. Kalugin,
А.Г. Martoyan, И.Н. Feofanov, 2017

Перспектива обогащения лития по изотопу ${}^7\text{Li}$ методом управляемой электромиграции ионов

А.В. Габриелян¹, Г.А. Мартоян¹, М.А. Казарян², М.М. Калугин³,
А.Г. Мартоян¹, И.Н. Феофанов²

¹ООО НПО «Экоатом», г. Ереван, Армения

²ФИАН, г. Москва, Россия

³ООО НПЦ «ПолиТехнологии», г. Сосновый Бор, Россия

Аннотация. Настоящая работа посвящена новому электромембранному методу обогащения изотопа ${}^7\text{Li}$. Приведены данные о важности и областях использования изотопов ${}^7\text{Li}$, рассмотрены существующие методы и критерии разделения изотопов лития. Кратко описаны принцип новой технологии, режимы экспериментов по обогащению и детали анализа полученных продуктов.

Введение

Литий довольно редкий элемент рассеянный в коре Земли; его добыча, переработка и очистка являются дорогостоящими процессами. Природный литий состоит из двух стабильных изотопов ${}^6\text{Li}$ (7,52%) и ${}^7\text{Li}$ (92,48%). Один из основных первичных сырьевых источников считается карбонат лития (Li_2CO_3). Для промышленного получения $\text{LiOH}\times\text{H}_2\text{O}$ высокой чистоты (5N) из хлорида лития (LiCl) наиболее приемлемым является электродиализный метод.

В последние годы литий получил широкое применение не только в атомной энергетике, для регулирования водно-химического режима, но и в литий-ионных аккумуляторах. Однако нужно заметить, что почти все значимые применения лития связаны с его изотопами, причем требуется высокий уровень обогащения изотопов элемента, вплоть до моно-изотопной чистоты по одному из его стабильных изотопов.

Существующий традиционный промышленный метод разделения изотопов лития, основан на реакции обмена изотопов меж-

ду растворами соединений лития и амальгамой лития [1-8, 13]. При таком методе разделения коэффициенты разделения обычно меняются в интервале (1.02-1.06). Несмотря на высокие значения коэффициента, метод отличается серьезными недостатками: высокая токсичность ртути и большие электрические затраты. Из существующих подходов к решению этой проблемы особый интерес представляют электромембранные методы.

Цель настоящей работы - анализ наиболее известных традиционных, а также относительно новых электромембранных методов по разделению изотопов лития.

Получения металлического лития

Для получения металлического лития его природные минералы или разлагают серной кислотой (кислотный способ), или спекают с CaO или CaCO_3 (щелочной способ), или обрабатывают K_2SO_4 (солевой способ), а затем выщелачивают водой. В любом случае из полученного раствора выделяют плохо растворимый карбонат лития Li_2CO_3 , который затем, для выделения металлического лития электролизным способом, переводят в хлорид LiCl . Электролиз расплава хлорида лития проводят в смеси с KCl или BaCl_2 (эти соли служат для понижения температуры плавления смеси).

В дальнейшем полученный литий очищают методом вакуумной дистилляции

Нетрадиционный электролитический способ получения металлического лития из водного раствора хлорида лития

Электролиз расплава хлорида лития с целью получения металлического лития является энергоемким процессом. Создать экологически чистое, безопасное производство металлического лития с низкой энергоемкостью – актуальная проблема. Перспективным решением этой задачи на наш взгляд может служить электролитический способ получения металлического магния из водных растворов [9].

Преимущества предлагаемой технологии по сравнению с традиционной:

- Отсутствие необходимости обезвоживания хлорида лития, который используется в качестве сырья в традиционных технологиях электролиза.
- Отсутствие высокотемпературного процесса электролиза расплава хлорида лития.
- Непосредственное получение из водного раствора хлорида лития в результате электромембранного технологического процесса в виде порошкового металлического лития, являющегося конечным продуктом.
- Низкое энергопотребление.
- Высокая степень безопасности технологических процессов.
- Высокая экологичность процесса.
- Технология поддается автоматизации, что снижает субъективный фактор риска, связанный с обслуживающим персоналом.
- Производство осуществляется с использованием компактных модулей, чем обеспечивается легкость и гибкость эксплуатации.

Применение изотопов лития

Изотопы ${}^6\text{Li}$ используются:

- Для наработки и пополнения топливного трития ${}^3\text{H}$ в энергетических реакторах УТС (управляемого термоядерного синтеза).
- В промышленном производстве изотопов трития ${}^3\text{H}$ в ядерных реакторах. При облучении природной смеси изотопов лития нейтронами, ядра ${}^6\text{Li}$, захватывая тепловые нейтроны, распадаются на гелий и тритий (${}^6\text{Li} + n \rightarrow {}^4\text{He} + {}^3\text{H} + 4,78 \text{ МэВ}$).

Изотопы ${}^7\text{Li}$ используются:

- В разработках широкого диапазона электрических перезаряжаемых аккумуляторных батарей, в т.ч. для портативных устройств, транспортируемых источников питания электромобилей, а также стационарных систем хранения электричества.
- В ядерной энергетике: добавление ${}^7\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ позволяет корректировать водно-химический баланс теплоносителя (рН-фактор) в 1-м контуре ядерных реакторов – кипящих и с водой под давлением.
- А также: в оборудовании водоподготовки (в составе ионообменных мембран) теплоносителя 1-го контура реакторов PWR типа.\
- В медицине: лекарственные препараты на основе карбоната лития ($\text{Li}_2 \times \text{CO}_3$), обогащенные по изотопу ${}^7\text{Li}$ (реже – по ${}^6\text{Li}$), используются как антидепрессанты/транквилизаторы.

Основные традиционно используемые методы разделения изотопов

- Электромагнитное разделение
- Газовая диффузия
- Жидкостная термодиффузия
- Газовое центрифугирование
- Аэродинамическая сепарация
- AVLIS (испарение с использованием лазера)
- Химическое обогащение
- Дистилляция
- Электролиз

Опишем принципы разделения изотопов лития в некоторых часто используемых методах.

Диффузия в потоке пара (противопоточная масс-диффузия)

Разделение изотопов происходит в цилиндрическом сосуде (колоне), перегородженном вдоль оси диафрагмой. Газообразная изотопная смесь движется навстречу потоку вспомогательного пара. Вследствие градиента (перепада) концентрации газа и пара в поперечном сечении цилиндра и большего коэффициента диффузии для лёгких молекул происходит обогащение лёгким изотопом части газа, прошедшего сквозь пар в левую часть цилиндра.

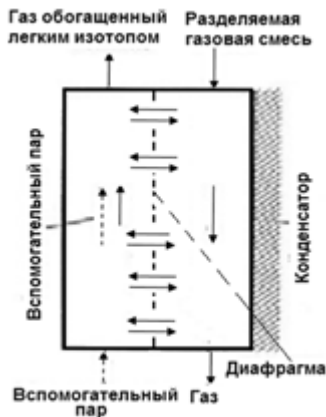


Рис. 1. Схема устройства для разделения изотопов методом противопоточной масс-диффузии.

Обогащённая часть выводится из верхнего конца цилиндра вместе с основным потоком пара, а оставшаяся в правой половине часть газа движется вдоль диафрагмы и отводится из аппарата. Пар, проникший в правую часть, конденсируется.

Термодиффузия

В этом случае опять же, используется различие в скоростях движения молекул. Более легкие из них при существовании разницы температуры имеют свойство оказываться в более нагретой области. Коэффициент разделения зависит

от отношения разницы массы изотопов к общей массе и больший для легких элементов. Термодиффузионный процесс проводят в пустотелых колоннах с охлаждаемыми стенками и с раскаленной проволокой, протянутой в центре вдоль колонны. Такая колонна в зависимости от ее высоты равноценна многим последовательно соединенным ступеням. Прямой и возвратный потоки в колонне обеспечиваются естественными конвекционными токами (вдоль раскаленной проволоки ток направлен вверх, а вдоль стенок – вниз). Между потоками в каждом поперечном сечении протекают термодиффузионные процессы, последовательное наложение которых приводит к накоплению тяжелого изотопа внизу колонны, а более легкого – наверху. Несмотря на свою простоту, в этом методе требуются большие энергозатраты для создания и поддержания нагрева. Поэтому широко не применяется.

Газовое центрифугирование

Компоненты изотопной смеси, заполняют ротор центрифуги, который представляет собой тонкостенный и ограниченный сверху и снизу цилиндр, вращающийся с очень высокой скоростью в вакуумной камере. В центрифуге, вращающейся с большой окружной скоростью (100 м/сек), более тяжёлые молекулы под действием центробежных сил концентрируются у периферии, а лёгкие молекулы – у ротора центрифуги. Поток пара во внешней части с тяжёлым изотопом направлен вниз, а во внутренней с лёгким изотопом – вверх. Соединение нескольких центрифуг в каскад обеспечивает необходимое обогащение изотопов. Большое преимущество центрифугирования состоит в зависимости коэффициента разделения от абсолютной разницы в массе, а не от отношения масс. Центрифуга одинаково хорошо работает и с легкими и с тяжелыми элементами. Поэтому центрифугирование пригодно для разделения изотопов и тяжёлых элементов. Степень разделения пропорциональна квадрату отношения скорости вращения к скорости молекул в газе. Отсюда очень желательное как можно быстрее раскрутить центрифугу.

Типичные линейные скорости вращающихся роторов 250–350 м/с, и до 600 м/с в усовершенствованных центрифугах. Типичный коэффициент сепарации – 1.01 – 1.1. Применяется противоточная газовая центрифуга, в которой смесь циркулирует, двигаясь вверх, вдоль оси вращения в центральной части, и вниз – по периферии. По сравнению с газодиффузионными установками этот метод имеет уменьшенное энергопотребление, большую лег-

кость в наращивании мощности. Недостаток метода – низкая производительность центрифуг и необходимость обеспечения очень больших угловых скоростей (порядка 60000 об/мин).

Химическое обогащение

Химическое обогащение использует разницу в скорости протекания химических реакций с различными изотопами. Лучше всего оно работает при разделении легких элементов, где разница значительна. В промышленном производстве применяются реакции, идущие с двумя реагентами, находящимися в различных фазах (газ/жидкость, жидкость/твердое вещество, несмешивающиеся жидкости). Это позволяет легко разделять обогащенный и обедненный потоки. Используя дополнительно разницу температур между фазами, достигается дополнительный рост коэффициента разделения. На сегодня химическое разделение – самая энергосберегающая технология получения тяжелой воды. Кроме производства дейтерия, оно применяется для извлечения Li-6. Во Франции и Японии разрабатывались методы химического обогащения урана, так и не дошедшие до промышленного освоения.

AVLIS (испарение с использованием лазера).

Различные изотопы поглощают свет с немного различной длиной волны. При помощи точно настроенного лазера можно избирательно ионизировать атомы какого-то определенного изотопа. Получившиеся ионы можно легко отделить магнитным полем. Такая технология имеет чрезвычайную эффективность, однако в промышленных масштабах пока не применяется.

Дистилляция

Дистилляция (фракционная перегонка) использует различие в скорости испарения различных по массе изотопов. Чем меньше масса атома – тем быстрее будет испаряться этот изотоп. Лучше всего это работает опять же, на легких элементах. Дистилляция успешно применяется для производства тяжелой воды. Поскольку, как правило, изотопы имеют различные давления насыщенного пара, например p_1 и p_2 , и различные точки кипения, то возможно разделение изотопов путём фракционной перегонки. Используются фракционирующие колонны с большим числом ступеней разделения; α зависит от отношения p_1/p_2 и его значение уменьшается с ростом молекулярной массы и температуры. Поэтому процесс наиболее эффективен при низких температурах.

Электролиз

При электролизе воды или водных растворов электролитов выделяющийся на катоде водород содержит меньшее количество дейтерия, чем исходная вода. В результате в электролизёре растёт концентрация дейтерия. Метод применялся в промышленных масштабах для получения тяжёлой воды. Разделение других изотопов лёгких элементов (лития, калия) электролизом их хлористых солей производится только в лабораторных количествах.

Изотопный обмен

Изотопный обмен – реакция, единственным результатом которой является перераспределение изотопов какого-либо элемента между реагирующими веществами. При изотопном обмене вещества сохраняют неизменным свой элементный состав и переходят лишь из одних изотопных форм в другие. Такие реакции могут протекать также между различными изотопными формами одного и того же вещества. Возможности проведения реакций изотопного обмена весьма различны: они могут протекать в гомогенных условиях (между растворённым веществом и растворителем, между реагирующими веществами в нейтральном растворителе, в смеси газов и т.п.), а также в гетерогенных условиях (между твёрдым и жидким веществом и нерастворимым газом, между газами на поверхности твёрдого катализатора и т.д.). Равновесие изотопного обмена характеризуют коэффициентом распределения изотопов и константой равновесия реакции. Коэффициентом равновесия называется величина, показывающая, во сколько раз отношение равновесных концентраций изотопов в одном из реагирующих компонентов больше соответствующего отношения в другом. Константа равновесия представляет собой отношение равновесных концентраций конечных и начальных изотопных форм реагирующих компонентов.

В таблице 1. приведены эффективности некоторых методов при обогащении изотопов лития.

Табл. 1. Коэффициенты разделения изотопов лития различными методами.

Метод разделения	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$
Химический изотопный обмен	1.02-1.06
Дистилляция	1.052-1.064
Газовая диффузия	1.01-1.1

Окончание таблицы

Центрифугирование (250м/с)	1.01
Центрифугирование (600м/с)	1.1
Термодиффузия	1.0049±0.0002
Масс-диффузия (диффузия в потоке пара)	-
Электролиз	1.055±0.005
AVLIS	108
Метод амальгамирования	1,049-1,064

Из существующих технологий наиболее часто используемые в производстве изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$

В основе широко распространенного метода промышленного разделения изотопов лития лежит реакция обмена изотопами между растворами соединений лития и ртутно-литиевой амальгамы. Метод не лишен целого ряда недостатков, основные из которых:

- токсичность и большие объемы ртути, участвующей в технологическом процессе,
- тенденция амальгамы к разложению в водных растворах,
- образование опасных ртуть-содержащих отходов,
- высокое потребление электроэнергии.

Технологиями крупномасштабного производства изотопов лития амальгамным методом располагают несколько стран. В России, ${}^7\text{Li}$ (в составе гидроксида моногидрата ${}^7\text{Li}$) производит предприятие ОАО «НЗХК» корпорации ГВЭЛ с изотопной чистотой » 99,95%.

- Гидроксид моногидрат ${}^7\text{Li}$ получают электролизом водных растворов хлорида лития на ртутном растворе (амальгаме). Затем раствор гидроксида лития-7 моногидрата подвергают шагам очистки, кристаллизации, центрифугирования, сушки, отсева и магнитной сепарации. Конечный продукт – кристаллы белого цвета.

- В 2011г. НЗХК достиг объёмов продаж, составивших более 70% мирового потребления ${}^7\text{Li}$ (по изотопному составу).

Китай также располагает необходимым и достаточным аналогичным оборудованием, но его мощности точно неизвестны, по-

сколькx производство изотопов лития связано с государственной ядерной программой страны.

В США, долгое время применялся Процесс COLEX (Колонный Обмен).

В COLEX – изотопы лития частично разделяются, переходя между водным раствором гидроокиси лития и литиево-ртутной амальгамой. Известно, что изотоп ${}^6\text{Li}$ имеет большее сродство к ртути, чем изотоп ${}^7\text{Li}$.

Сначала приготавливаются литиевая и ртутная амальгамы с использованием природного лития. Затем амальгама перемешивается с раствором природной гидроокиси лития. Более редкие изотопы ${}^6\text{Li}$ концентрируются в амальгаме, а изотопы ${}^7\text{Li}$ мигрируют к раствору гидроокиси. Встречные потоки амальгамы и гидроокиси проходят через каскад стадий, пока не будет достигнуто желательное обогащение по ${}^6\text{Li}$. ${}^6\text{Li}$ может быть выделен из амальгамы, а хвостовая фракция ${}^7\text{Li}$ – отделена из водного раствора гидроокиси лития электролизом. Ртуть извлекается и смешивается с новой порцией гидроокиси лития для повторного использования.

Из-за образования огромных количеств высокотоксичной металлической ртути в методе получения ${}^7\text{Li}$, в итоге производство было закрыто в Ок-Риджской Национальной Лаборатории.

В настоящее время в США изотопы ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ не производятся и существует угроза нехватки материала, необходимого для работы ядерных реакторов, что подвергает риску их способность производить электричество. Запасы изотопов лития, накопленные ранее, в настоящее время почти исчерпаны.

Большая часть ${}^7\text{Li}$ для PWR импортируется из России и Китая. По оценке экспертов, для восстановления собственного производства, США потребуются минимум пять лет и десятки млн. долларов.

Для разделения изотопов лития часто используют также процессы ионного обмена, ректификации, электролиза и электромиграции. Однако эти методы не отличаются высокой эффективностью разделения, поэтому поиск и разработка новых, экологически менее опасных методов разделения изотопов лития представляет большой практический интерес.

Главные критерии для оценки перспективности процесса разделения изотопов следующие:

Коэффициент разделения (обогащения) – это отношение относительной концентрации выделяемого изотопа в конечном

продукте (после обогащения) к его относительной концентрации в исходной (сырьевой) смеси изотопов:

$$r = \frac{n'_1/n'_2}{n_1/n_2}$$

где n_1 и n_2 – концентрации изотопов с массами m_1 и m_2 до разделения, а n'_1 и n'_2 соответствующие концентрации после разделения.

Производительность – скорость получения требуемого продукта.

Безопасность – уровень вредного воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

Загрузка – исходное количество вещества, содержащееся в разделительной установке.

Эффективность – коэффициент полезного использования исходного количества сырья.

Пусковой период – время от момента запуска разделительной установки до достижения стационарных условий работы.

Себестоимость – финансовые затраты на получение массовой единицы продукта.

Как уже отмечалось, в настоящее время популярным для **производства изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$** является метод, основанный на изотопном эффекте, возникающем при химическом обмене литием между литиевой амальгамой и водным раствором его соединений (амальгамный метод).

В связи с этим, интересной представляется возможность повышения эффективности изотопного обмена [8], с сопутствующим (одновременным) замедлением скорости реакции разложения амальгамы, вызывающим необходимость её периодической регенерации. Это может быть реализовано, например, приложением разности электрических потенциалов между циркулирующими в противотоке контактирующими жидкими фазами амальгамы лития и гидроксида лития, при условии поддержания высоких значений отношения скоростей межфазного химического обмена литием и разложения амальгамы. Отметим, что такой подход позволяет объединить процессы ионного и химического обмена, электролиза и электромиграции, усиливая их совместное действие.

3. Краткое описание процесса модифицированного амальгамного метода производства изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$

а) Гидроксид лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в составе водного раствора предварительно подвергался тщательной электромембранной очистке от примесей (Na, Al, Mg и др.). Известно, что ионы лития в растворе характеризуются наивысшим электродным потенциалом: $-3,045$ В (из-за их малого размера и высокой степени гидратации). Для сравнения, электродные потенциалы ионов Mg и Na равны ($-2,37$ В) и ($-2,71$ В), соответственно. Это свойство ионов лития позволяет удалять из рабочего отсека электродиализера практически все известные примесные катионы и анионы и получать литий-содержащий раствор очень высокой чистоты – до 4-5(N). Затем очищенный раствор $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ направляется в блок получения амальгамы.

б) В блоке получения амальгамы очищенный раствор $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ подается в рабочий отсек (2) электролитической ячейки, показанной на рис.2. Это известный эффективный электролитический способ получения амальгамы [10], ранее предложенный для извлечения металлов, присутствующих в составе амальгамы, из жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Полученная амальгама направляется в блок разделения изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$.

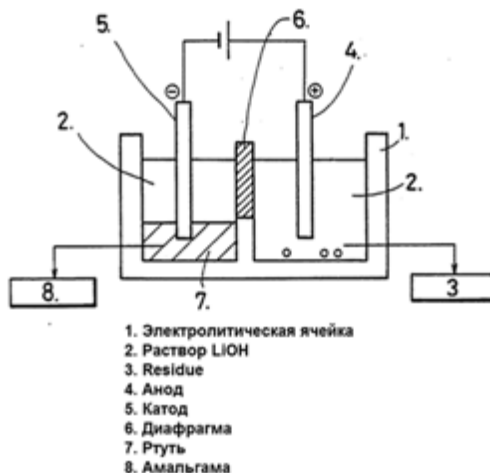


Рис. 2. Электролитический способ получения амальгамы.

в) Эксперименты проводились в блоке разделения в качестве которой служила показанная на рис. 3 электролитическая ячейка [11, 15], с следующими рабочими параметрами: $I=150\text{mA}$, $U=10\text{V}$, $S = 100\text{cm}^2$, $V_{\text{ртути}} = 50\text{cm}^3$, $V_{\text{раствора}} = 300\text{cm}^3$ с содержанием лития 15 грамм. Литий-содержащий раствор прокачивается в замкнутом контуре.

Под действием приложенного к электродам электрического напряжения, катионы изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ электро-мигрируют в растворе с разными скоростями.

Пространственное разделение изотопов в объеме ячейки происходит следующим образом. Более подвижные и легкие ионы ${}^6\text{Li}^+$ быстрее мигрируют через мембраны и связываются в ртутной амальгаме, в то время как основная часть ионов ${}^7\text{Li}^+$ «отстает». Некоторая часть катионов изотопа ${}^7\text{Li}$, успевших мигрировать через мембрану, поднимается на верхнюю поверхность ртутного катода под действием вихревых токов, образующихся на боковой поверхности ртутной амальгамы.

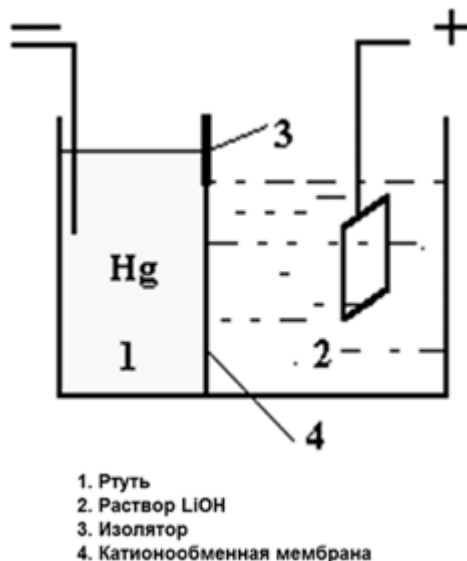


Рис. 3. Схема электролитической ячейки разделения изотопов лития.

Получается, что в этом случае процесс обогащения по изотопам лития контролируется (одновременно и взаимосвязано) тремя различными факторами:

- электромиграцией через ионообменную мембрану – вероятность прохождения изотопов ${}^6\text{Li}$ велика,
- связыванием изотопов в амальгаме – вероятность связывание изотопов ${}^6\text{Li}$ в ртутном катоде велика, и, наконец,
- вихревыми токами – с боковой поверхности ртутного катода на верхнюю поверхность с наибольшей вероятностью выделяютс изотопы ${}^7\text{Li}$.

Полагаем, что обогащение по изотопам ${}^6\text{Li}$ происходит в объеме ртутного катода, а ионы ${}^7\text{Li}$ преимущественно накапливаются на верхней поверхности ртутного катода и в рабочей камере.

После трехчасовой работы отбирались пробы из анодного (рабочего) отсека, из раствора над ртутным катодом и из раствора после разложения амальгамы.

Методика измерений отношения ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$

Анализы соотношения изотопов проводились на масс-спектрометре ИСП-МС ELAN 9000, который дает хорошую возможность определять редкие и рассеянные элементы и их изотопы в широком диапазоне с точностью до нанограмм/л.

В эксперименте использовались стандартные растворы ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ фирмы Perkin Elmer. В качестве матричного служил 2% раствор бидистиллированной азотной кислоты в деионизированной воде, очищенной в установке EasyPure II (18.2 МОм×см). Для плазмообразования и распыления применялся аргон с чистотой 99.998%. Образцы вводились в систему перистальтическим насосом в распылитель поперечным потоком, где происходило их превращение в аэрозоль.

Параметры анализа приведены в таблице 1.

Анализы выполнялись в следующей последовательности: бланк–стандарт–образец, соответственно. Для уменьшения эффекта “памяти” капилляры промывались 3% раствором азотной кислоты, в течение примерно 5-7 минут. Результаты измерений отношения ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ сравнивались с их отношениями в стандартных растворах и в исходном растворе гидроксида лития, соответственно.

Предварительные результаты

Коэффициент разделения по изотопу ${}^7\text{Li}$ в вышеописанном режиме работы электролитической ячейки составляет $r = 1.178$, что подтверждает перспективность описанного подхода к обогащению изотопов лития.

Перспектива обогащения лития по изотопу ${}^7\text{Li}$ методом управляемой электромиграции ионов

Табл. 1. Параметры анализа на масс-спектрометре ИСП-МС ELAN-9000.

Параметр	Значение
Мощность разряда	1400 Ватт
Расход плазмообразующего газа	15л/мин
Расход распыляющего газа	0.86 л/мин
Режим сканирования	Определение по пикам
Репликации (число параллельных замеров)	6
Время интегрирования	5000 мкс
Скорость подачи раствора	1.3-1.4мл/мин
Входные конуса	Никелевые

Эксперименты, моделирующие каскадирование процесса (в которых раствор, обогащенный в первой ячейке по ${}^7\text{Li}$, использовался в качестве исходного), показали, что значения коэффициента разделения могут быть сохранены на указанном, достигнутом в первом каскаде уровне. Это позволило получить конечный раствор $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, обогащенный по ${}^7\text{Li}$ до 99,95%, с массовым количеством изотопов ${}^7\text{Li}$ около 13.9 грамм.

Оценки возможности масштабирования, сделанные на основе проведенных экспериментов, показывают, что данный метод способен обеспечить производительность наработки изотопов ${}^7\text{Li}$ с обогащением 99,95% и выше на уровне 1кг/час в непрерывном режиме. Ориентировочные масс-габаритные параметры раздельной системы при этом составит 500кг на 100м² (с учетом каскадирования), а удельное энергопотребление не больше 150 кВт·ч/кг ${}^7\text{Li}$.

Итак, предлагаемый электромембранный метод разделения изотопов:

- является модифицированным вариантом амальгамного метода обогащения по изотопам лития с широкими новыми возможностями регулирования параметров;
- позволяет ожидать получение обогащенных по изотопам лития или моноизотопных соединений в растворе (гидроксид);
- отличается высокой эффективностью и рентабельностью ввиду малого энергопотребления на разделение изотопов;
- обладает перспективой масштабирования до производства в промышленных объемах;

- более технологичен, экологически более привлекателен, чем существующие методы разделения изотопов лития.

Не содержащие ртути новые подходы Производства Изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$

А. Электродиализный метод в сочетании с ионной жидкостью

Как отметили процесс амальгамирования, использующий ртуть, является единственной технологией обогащения ${}^6\text{Li}$ практически используемой за рубежом. Однако, поскольку ртуть токсична, этот метод не может быть индустриализован в Японии. Другие методы имеют очень низкие эффективности разделения и непригодны для массового производства. Поскольку ${}^6\text{Li}$ трудно импортировать из-за границы, разработка технологии обогащения ${}^6\text{Li}$, уникальной для Японии, является приоритетной проблемой для создания реакторов синтеза.

Ученные из Японии предложили новый и оригинальный процесс, использующий ионную жидкость в сочетании с электродиализом, таким образом основав инновационную технологию разделения изотопов Li [12, 14].

Новый подход демонстрирует превосходные экологические характеристики, поддается массовому производству, и обладает очень низким энергопотреблением (Рис. 4.).

Ионы лития движутся посредством электродиализа между катодом и анодом в литиевых растворах. Поскольку ионная подвижность ${}^6\text{Li}$ ионов выше, чем у ионов ${}^7\text{Li}$, то ионы ${}^6\text{Li}$ могут быть обогащены на катодной стороне ячейки.

В качестве ионной жидкости использовалась PP13-TFSI ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{OF}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$).

${}^6\text{Li}$ имеет более высокую подвижность чем ${}^7\text{Li}$ и обогащается на катодной стороне. Коэффициент разделения изотопов ${}^6\text{Li}$ в этом методе (1.05 – 1.15) – такой же или лучше чем у процесса амальгамирования с использованием ртути (1.06).

В настоящее время, с помощью этого метода, разрабатывается технология извлечения Лития из морской воды и отработанных батарей, а технология находится в центре повышенного внимания индустрии электрических транспортных средств, которая сильно зависит от Литий-ионных батарей.

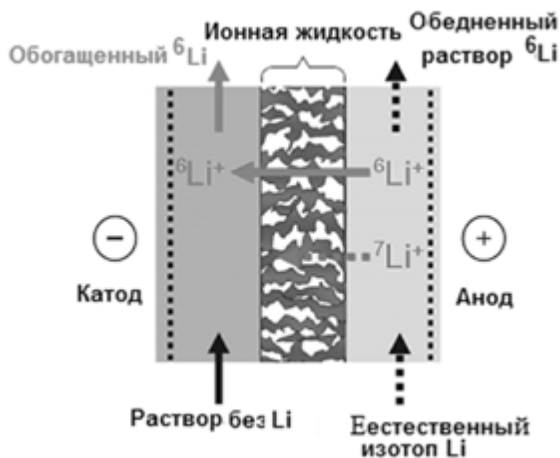


Рис. 4. Новый метод разделения изотопов лития с использованием ионной жидкости.

В. Описание новой электромембранной технологии получения изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$

Краткое описание технологии и процесса разделения.

а) Очищенный раствор $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ направляется в блок разделения и обогащения изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$. При необходимости, он может быть преобразован (в электролизере-концентраторе) в конечный продукт — порошок гидроксида моногидрата лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

б) В блоке разделения, литий-содержащий раствор прокачивается в замкнутой петле. Под действием приложенного к электродам электрического напряжения, катионы изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ электро-мигрируют в растворе с разными скоростями. Более подвижные/легкие ионы ${}^6\text{Li}^+$ концентрируются у катодного электрода, а ионы ${}^7\text{Li}^+$ — “отстают”, т.е. происходит пространственное разделение/сегрегация изотопов в объеме ячейки.

с) Для повышения степени разделения используется ряд согласованных, взаимно-дополняющих приемов, в том числе:

– Усиление эффекта разделения (степени обогащения) путем разбиения рабочего объема на ряд отсеков ионообменными мембранами в качестве перегородок. Мембраны, *во-первых*, увеличивают разность концентраций (контраст разделения) между менее и более подвижными изотопами. *Во-вторых* — не дают смешиваться

ваться раствору, уже обогащенного более подвижными изотопами, с исходным (см. рис. ниже).

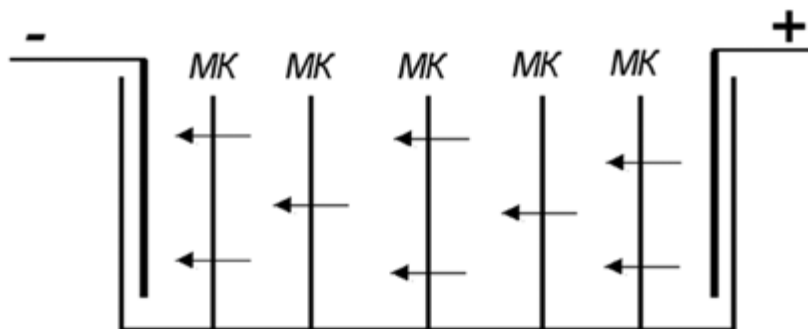


Рис. Упрощенная схема блока ячеек электромембранного разделения изотопов. МК – мембрана катионитная.

– Создание постоянного противотока ионов с зарядом, противоположным катионам разделяемых изотопов. Для этого в прикатодную зону добавляют соответствующее количество кислоты с тем же анионом, что и у исходного литий-содержащего вещества.

– Последовательное повторение циклов разделения такое, что финишный раствор с предыдущего шага служит стартовым – в последующем шаге. Показано, что за счет этого может достигаться фактор разделения (обогащения) на уровне 10-ков.

d) Применение разнообразных средств активного автоматизированного контроля и управления физическими характеристиками и гибкого программирования эксплуатационно-технических режимов процесса, таких как:

- реверс полярности или снятие напряжения с электродов в импульсно-периодическом режиме так, чтобы сквозь мембрану в соседний отсек быстро транспортировались преимущественно ионы более тяжелого (или легкого) изотопа,
- реверс направления прокачки рабочего раствора,
- варьирование скорости прокачки и концентрации раствора и др.

Примечание: Важное средство повышения эффективности разделения изотопов лития является выбор мембран с оптимальными характеристиками, прежде всего следующими: проницаемость, селективность и электрохимическая стабильность.

Итак, предлагаемый электромембранный метод разделения изотопов:

- является модернизированным вариантом процесса электромиграции ионов в растворе (solute electromigration), с новыми широкими возможностями регулирования параметров

- позволяет ожидать получение обогащенных по изотопам лития или моноизотопных соединений в растворе (гидроксид) или в порошковой форме (оксид лития) с производительностью на 1-ом этапе – не менее 10-ков грамм в неделю со следующими показателями качества:

- химическая чистота – 99,95% и выше;
- изотопное обогащение – не менее 99,5%;

- отличается высокой эффективностью и рентабельностью ввиду малого энергопотребления на разделение изотопов;

- применим для разделения стабильных изотопов как легких (Li, Mg), так и средних (Nd, Ba) химических элементов (имеются положительные результаты выполненных тестов);

- обладает перспективой масштабирования до уровня производства промышленного масштаба;

- экологически более привлекателен, более технологичен, чем существующие методы разделения изотопов лития (отсутствуют шаги центрифугирования, отсева и магнитной сепарации).

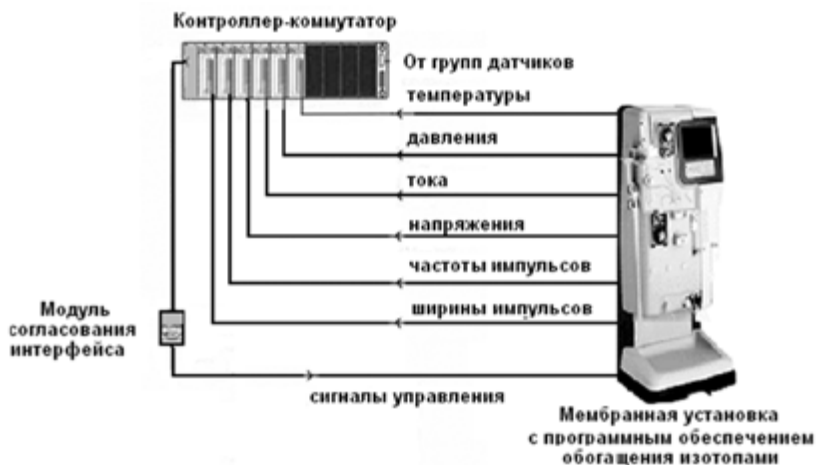


Рис. 5. Система контроля и управления экспериментальной электромембранной установкой разделения изотопов.

На рис. 5. приведена структура обратных связей и управляющих параметров технологическим процессом экспериментальной установки разделения изотопов. Новая технология сделает возможным автоматизацию процесса разделения по заранее заданной программе.

Список литературы

1. Yoshinobu YAMAMURA. Studies on Isotope Separation of lithium by Electromigration in Fused lithium Bromide and Potassium Bromide Mixture, Enrichment of lithium-7. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 6 (12). p. 698–702 (December 1969).
2. *Perle J., Chemla M., Gignoux M.*: Rull. Soc. Chim. France, 1249 (1961).
3. *Klemm A.*: «Molten Salt Chemistry», BLANDER, M. (Ed.), p. 535 (1964), Intersci. Publ. Inc., New York; KAKIHANA, H., TOMITA, I.: «Zoku-Jikkenkaga. ku-Koza», (in Japanese), Vol. 4, SAITCI, N. (Ed.), p. 650 (1966), Maruzen, Tokyo; LJUBIMOV, V., LUNDEN, A.: *Z. Naturforschg.*, 21a, 1592 (1966).
4. Селекция легких изотопов в условиях формирования границы раздела фаз, В.И. Сачков, О.С. Андриенко, М.А. Казарян, Т.Д. Малиновская, С.Т. Кабаев, А.С. Князев, В.С. Мальков. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology* 6 (50) 2007.
5. *Keita Zenzai, Ayaka Yasui, Satoshi Yanase and Takao Oi* a Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioicho, Chiyodaku, Tokyo 102-8554, Japan, Samsung Yokohama Research Institute, 2-7 Sugasawa-cho, Turumi-Ku, Yokohama 230-0027, Japan Lithium Isotope Effect Accompanying Electrochemical Insertion of Lithium into Liquid Gallium
6. *Kim et. al.* «Lithium isotope separation on a monobenzo-15-crown-5 resin.» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 150 (2) (1991). pp. 417–426.
7. *Mouri M, Yanase S, T. Oi.* Observation of lithium isotope effects accompanying electrochemical insertion of lithium into zinc. *J Nucl Sci Technol* 2008; 45:384–389.
8. *Аброськин И.Е.* и др. 2001 Способ и установка обогащения изотопа лития-7 Патент RU 2216391
9. *G.A. Martoyan.* «Extraction of Metals», US Patent Application 20130233720 A1, Sep. 2013.
10. Electrolytic treatment of radioactive liquid waste to remove sodium US Patent No: 4,931,153.
11. *Martoyan G, Intsheyan S, Tonikyan S, Demirchyan M and Guiragosian Z.* 2003 Patent Application WO 2004/005586 Electrolytic Method of the Extraction of Metals.
12. *Hoshino T. et al.* 2011 Basic Technology for 6Li Enrichment Using an Ionic-Liquid Impregnated Organic Membrane, *Journal of Nuclear Materials*, 417, issues 1-3, 696–699.

13. Коэффициенты разделения изотопов лития при химическом изотопном обмене. В.П. Исупов, Р.П. Митрофанова, Л.Э. Чупахина, Н.З. Ляхов, А. Б. Александров, И. М. Белозеров. *Химия в интересах устойчивого развития* 9 (2001) 183–198.

14. *Hoshino T. et al.*, Basic Technology for ${}^6\text{Li}$ Enrichment using an Ionic-Liquid Impregnated Organic Membrane, *Journal of Nuclear Materials*, vol.417, issues 1–3, 2011, p.696–699.

15. *G.A. Martoyan, M.M. Kalugin, A.V. Gabrielyan and H.G. Martoyan.* Prospects of lithium enrichment on ${}^7\text{Li}$ isotope by method of controlled ions electro-migration. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 112 (2016) 012035 doi:10.1088/1757-899X/112/1/012035.

Отделение физических наук

А.В. Габриелян, Г.А. Мартоян, М.А. Казарян,
М.М. Калугин, А.Г. Мартоян, И.Н. Феофанов

**Перспектива обогащения лития по изотопу ${}^7\text{Li}$ методом
управляемой электромиграции ионов**

Формат 60 x 84/16
Гарнитура Таймс
Усл. печ. л. 1,4. Усл. изд. л. 0,8
Тираж 20 экз.

Издатель – Российская академия наук

Подготовлено к печати
Управлением научно-издательской деятельности РАН

Отпечатано на оборудовании Управления делами РАН

Издано в авторской редакции

Издается в соответствии с распоряжением
президиума Российской академии наук
от 24 октября 2017 г. №10106-765,
распространяется бесплатно.