

锂-7 与某些裂变产物和 反应堆腐蚀产物的分离

叶明吕 唐静娟 何阿弟 尹明 许怀忠
刘家瑞 白希清 俞馨福 金忠翊 秦启宗

(复旦大学)

本文分别以放射性核素 ^{137}Cs (I)、 ^{60}Co (II)、 ^{51}Cr (III)和 ^{144}Ce (IV)代表不同价态的裂变产物和反应堆材料腐蚀产物,选用732#强酸性阳离子交换树脂,测定了Li以及这些核素在不同的硝酸浓度下的分配系数与分离系数。研究了 ^7Li 与上述核素的各种分离条件和影响因素。此外,还研究了用无机离子交换剂(磷酸锆)分离提纯 ^7Li 的各种条件。测定了将洗脱液 $\text{LiNO}_3\sim\text{HNO}_3$ 溶液用电渗析法转化为 LiOH 的各种影响因素,并确定了分离和转型的最佳条件,得到了纯化纯的 LiOH 。

引 言

锂-7 是用于原子能工业的价格昂贵的材料。用离子交换法分离碱金属和其他金属离子已得到较多的研究^[1~4],但如何实现锂-7 与某些裂变产物和反应堆金属材料腐蚀产物的分离,并转化成氢氧化锂的形式回收使用,至今未见报道。本文的目的是,研究如何从吸附了锂-7 和某些裂变产物以及反应堆材料腐蚀产物、并达到吸附饱和的离子交换树脂柱上分离和回收锂-7。为此,采用有机离子交换树脂和无机离子交换剂、以硝酸溶液为洗脱剂的离子交换法,并用电渗析法将所提取的 LiNO_3 转化为 LiOH 。

实 验 部 分

一、主要试剂与仪器

1. 732#强酸性阳离子交换树脂: Na^+ 型, 30~40目, 上海树脂厂出品, 经处理转为 H^+ 型。
2. 磷酸锆: 自制, 选用40~75目的颗粒。
3. LiNO_3 及其他化学试剂均系分析纯。
4. 放射性核素: ^{137}Cs 、 ^{60}Co 、 ^{51}Cr 、 ^{144}Ce 等均由中国科学院原子能研究所提供。
5. 离子交换柱: 玻璃制, 高10厘米, 直径0.8厘米。
6. 火焰光度计: 用单色仪、火焰燃烧器, 光电倍增管(GDB 44)和检流计(灵敏度为 10^{-9} 毫安)等部件自己装制。
7. β 测量装置: GM计数管和FH-408百万进位定标器。

8. γ 测量装置：单道脉冲分析器及井型 NaI 晶体探头。

9. 电渗析器：两膜三室。采用磺化聚三氟苯乙烯的阳离子交换膜(SF-1) 和阴离子交换膜(SF-2)。以二氧化钌(金属钛板表面涂 RuCl_3 并在 420°C 下加热而成)为阳极，不锈钢为阴极。膜和极板的有效面积为 7 厘米 \times 7 厘米(0.49 分米²)。

二、分析方法

1. 锂的分析用火焰光度计，波长 6708 Å。

2. ^{137}Cs 、 ^{60}Co 、 ^{144}Ce 的放射性强度测量用 β 测量装置， ^{51}Cr 用 γ 测量装置测量。

三、实验方法

1. Li 的分配系数 K_d 的测定：称取 0.1900~0.2100 克 H^+ 型树脂数份置于 4 个磨口离心试管中，然后分别加入 5.00 毫升 LiNO_3 溶液，该溶液 Li 的浓度为 400 微克/毫升，硝酸浓度分别为 0.30N、0.50N、1.00N、2.00N。振荡 3 小时即达平衡。然后分析溶液中 Li 的浓度，并计算 K_d 值。

$$K_d = \frac{\text{每克树脂中 Li 的量}}{\text{每毫升溶液中 Li 的量}}$$

2. ^{137}Cs (I)、 ^{60}Co (II)、 ^{51}Cr (III) 的分配系数的测定：称取一定量树脂数份，分别与硝酸浓度为 0.30N、0.50N、1.00N、1.50N 的 ^{137}Cs (或 ^{60}Co 、 ^{51}Cr) 溶液振荡平衡。测量平衡前后溶液中的放射性比度，并计算 K_d 值。

$$K_d = \frac{\text{每克树脂中每分钟的放射性计数}}{\text{每毫升溶液中每分钟的放射性计数}}$$

3. Li、Cs、Co 在磷酸锆和 0.5N HNO_3 溶液间的分配系数的测定：方法同上。

4. Li 与 ^{137}Cs 及其他核素的分离：料液中含有 Li 和 ^{137}Cs 或根据分离要求而含有其他核素。其中 Li 的浓度较大(6.9 毫克/毫升)，而 ^{137}Cs 等放射性核素为示踪量，有的核素还含有微量载体。这些核素在溶液中均以阳离子状态存在，即 Li^+ (以天然 Li 代 ^7Li)、 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 、 $^{51}\text{Cr}^{3+}$ 和 $^{144}\text{Ce}^{3+}$ (均以硝酸盐形式加入溶液)。称取 2 克 H^+ 型树脂湿法装柱。将含有 Li 和 ^{137}Cs (或其他核素)的溶液上柱吸附，直至有 ^{137}Cs 穿漏为止。在这个“吸附柱”下面串联一个“分离柱”(H^+ 型树脂)，然后用 0.50N HNO_3 淋洗 Li^+ ，待 Li^+ 全部淋出后，改用 1.0N HNO_3 淋洗 ^{137}Cs 。分析、测量淋出液中 Li 的浓度和放射性强度，绘制淋洗曲线。

5. 用磷酸锆分离 Li-Cs：称取 1.000 克磷酸锆湿法装于高 4.5 厘米、直径 0.62 厘米($H/\phi=7:1$) 的玻璃交换柱中。上柱料液组成为 0.5N HNO_3 -0.3N LiNO_3 -345 微克 Cs/毫升(载体)- ^{137}Cs (指示剂)，流速为 0.6 厘米/分， Li^+ 从柱中流出， Cs^+ 被磷酸锆吸附。这样，Li、Cs 即可分离。在同样实验条件下，用流出曲线法测定磷酸锆对 Cs 的饱和交换容量。用类似的方法还研究了各种因素对磷酸锆工作交换容量的影响。

6. 用电渗析法将 LiNO_3 转化为 LiOH ；电渗析装置示意图见图 1。 LiNO_3 料液以一

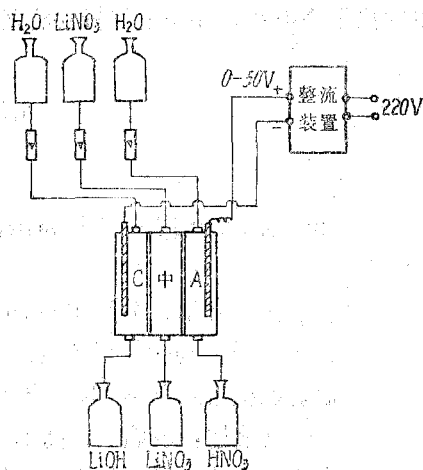


图 1 电渗析装置示意图

定流速注入中间室，同时以一定流速向阳极室和阴极室加入蒸馏水，控制适当的电流密度。阳极室流出液为 HNO_3 ，中间室流出液为剩余的 LiNO_3 (重复使用)，阴极室流出液即为纯的 LiOH 。

结果与讨论

一、用离子交换树脂分离

1. **Li 以及某些核素的分配系数与分离系数** Li和某些核素在 732[#]阳离子交换树脂和不同浓度的硝酸溶液间的分配系数列于表 1，其相应的分离系数列于表 2。

表 1 Li 和某些核素的分配系数

K_d 核素	HNO_3, N				
	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50
Li	9.3	5.8	—	3.4	—
^{137}Cs	53.3	29.2	18.5	9.3	5.5
^{60}Co	244	91	46	25	12
^{51}Cr	2344	775	290	103	34.8

表 2 Li 与某些核素的分离系数

分离系数	HNO_3, N		
	0.30	0.50	1.00
$\alpha_{\text{Cs-Li}}$	5.7	5.0	2.7
$\alpha_{\text{Co-Li}}$	26.2	15.7	7.4
$\alpha_{\text{Cr-Li}}$	252.0	133.6	30.3

从表 2 可见，若用 0.50N 或 0.30N HNO_3 为淋洗液，则 Li-Cs 可得分离。显然，Li 与其他核素就更能得到分离。

2. **酸度对 Li 从树脂上洗脱的影响** 当树脂柱被 Li^+ 吸附饱和后，用不同浓度的硝酸溶液将 Li^+ 完全洗脱所需的淋洗液体积列于表 3。

3. **酸度对 ^{137}Cs 从树脂上洗脱的影响** 当树脂柱吸附 ^{137}Cs 后，用不同浓度的硝酸溶液淋洗，至 ^{137}Cs 刚开始淋出时，所需的淋洗液体积列于表 3。

表 3 酸度对 Li^+ , ^{137}Cs 从树脂上洗脱的影响

淋洗液 硝酸浓度, N	0.30	0.50	0.70
将 Li^+ 完全洗脱所需的淋洗液体积, 柱体积	8	6	5
淋洗至 ^{137}Cs 刚开始淋出时所需的淋洗液体积, 柱体积	16	8	5.5
从 Li^+ 完全洗脱至 ^{137}Cs 开始淋出的淋洗液体积间隔, 柱体积	8	2	0.5

1 个柱体积为 5.0 ml。

从上述 2、3 两点 Li^+ 、 Cs^+ 分别吸附和洗脱的结果可见，若用 0.30N HNO_3 淋洗，虽然从 Li^+ 完全洗脱至 ^{137}Cs 刚开始淋出的体积间隔较大(8 个柱体积)， Li^+ - Cs^+ 可得很好分离，但将 Li^+ 完全洗脱所需的淋洗液体积也较大(8 个柱体积)。如用 0.70N HNO_3 淋洗，则从 Li^+ 完全洗脱至 ^{137}Cs 开始淋出的体积间隔太小(只有 0.5 个柱体积)，因而 Li^+ - Cs^+ 不能很好分离。所以，用 0.50N HNO_3 淋洗 Li^+ 较为合适，只需 6 个柱体积淋洗液即可将

Li^+ 完全洗脱，而且在间隔 2 个柱体积后 ^{137}Cs 才开始被淋出，所以 Li^+-Cs^+ 可分离得很好，这点从表 2 的 Li^+-Cs^+ 分离系数也可看出。

4. $\text{Li}-\text{Cs}$ 的分离 (1)“吸附柱”与“分离柱”的树脂装量为 1:1(均为 2 克 H^+ 型树脂)。 Li^+-Cs^+ 混合上柱吸附后，先用 0.50N HNO_3 淋洗，流速为 1 柱体积/分，将 Li^+ 完全洗脱需 7 柱体积。在 Li^+ 完全洗脱后继续用 4 柱体积 0.50N HNO_3 淋洗， ^{137}Cs 才开始淋出。这时，改用 1.0N HNO_3 淋洗，约用 8 柱体积即可将 ^{137}Cs 完全淋洗下来。淋洗曲线示于图 2。

(2) 若“吸附柱”与“分离柱”的树脂装量为 1:1.5(2 克:3 克)，则 $\text{Li}-\text{Cs}$ 分离的淋洗液体积间隔由 4 柱体积增大至 6 柱体积。见图 3。

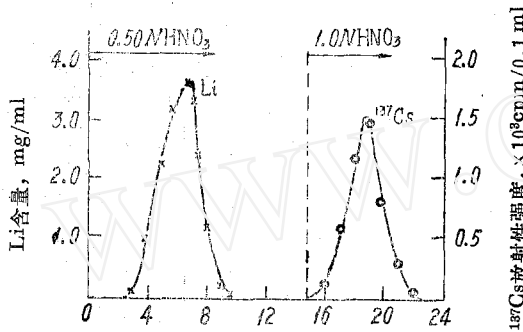


图 2 $\text{Li}-\text{Cs}$ 分离淋洗曲线(1)

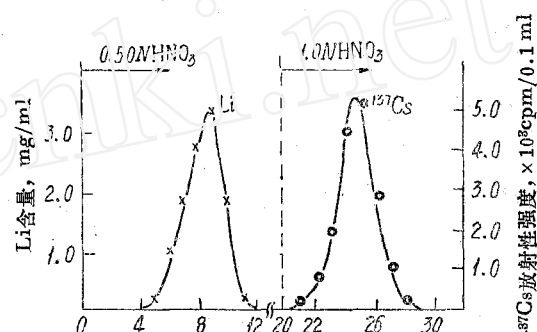


图 3 $\text{Li}-\text{Cs}$ 分离淋洗曲线(2)

5. $\text{Li}-\text{Co}$ 的分离 “吸附柱”与“分离柱”的树脂装量比为 1:0.5(2 克:1 克)。 $\text{Li}^+-\text{Co}^{2+}$ 混合上柱吸附后，用 0.50N HNO_3 淋洗，约用 7 柱体积即可将 Li^+ 完全淋洗下来。接着，继续用 0.50N HNO_3 淋洗 6 柱体积， ^{60}Co 仍不被淋洗出来。可见，用 0.50N HNO_3 淋洗时，二价核素难以洗脱。

6. $\text{Li}-^{137}\text{Cs}-^{60}\text{Co}-^{51}\text{Cr}-^{144}\text{Ce}$ 的分离 “吸附柱”与“分离柱”的树脂装量为 1:1.5。上柱吸附后，分别以 0.50N 、 1.0N 、 1.5N 以及 2.0N 和 3.0N HNO_3 来淋洗 Li^+ 、 $^{137}\text{Cs}^+$ 、 $^{60}\text{Co}^{2+}$ 以及 $^{51}\text{Cr}^{3+}$ 和 $^{144}\text{Ce}^{3+}$ 。从图 4 的淋洗曲线可见， Li 与其他核素能很好地分离。

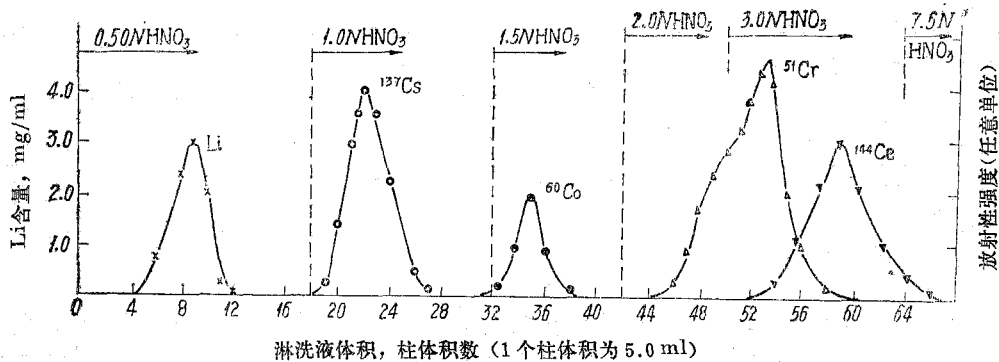


图 4 $\text{Li}-^{137}\text{Cs}-^{60}\text{Co}-^{51}\text{Cr}-^{144}\text{Ce}$ 的分离

7. Li 的回收率 实验测得 RH 型树脂被 Li^+ 吸附饱和后，树脂上 Li^+ 的(交换)容量为 4.7 毫克当量 Li /克干树脂。用 0.50N HNO_3 淋洗，洗脱下来的 Li^+ 的量为 4.60~4.69

毫克当量 Li/克干树脂, 所以 Li 的回收率为 98%。

8. Li 的去污因数 在离子交换分离的“吸附柱”上柱料液(共 40 ml)中, 放射性浓度为 3×10^5 计数/分·毫升。离子交换分离后所得到的 LiNO_3 溶液为 40 ml, 取 25 ml 该溶液蒸干制源后进行测量, 结果测不出放射性。(测量仪器的本底为 18 计数/分)。可见, Li 的去污因数大于 10^5 。

二、用无机离子交换剂分离

当“吸附柱”被一定量的 Li^+ 以及少量 ^{137}Cs 和其他放射性核素吸附饱和后, 用 0.50N HNO_3 将 Li^+ 完全洗脱时, 也有一部分 ^{137}Cs 与 Li^+ 一起被洗脱。这时, 选择合适的条件, 也可用无机离子交换剂磷酸锆(ZP)来分离 Li^+-Cs^+ 。

实验测得 Li 、 ^{137}Cs 、 ^{60}Co 在磷酸锆和 0.50N HNO_3 溶液间的分配系数分别为 0.6、758 和 0.4。Cs-Li 的分离系数为 1264。由此可见, 在 0.5N HNO_3 条件下, 磷酸锆(ZP)对 Cs^+ 具有特殊的吸附选择性, 而 Li^+ 和 Co^{2+} 则很少被吸附。这样, 当含有 Li^+-Cs^+ 的溶液通过 ZP 交换柱时, Cs^+ 将被吸附而 Li^+ 流出, 从而可得很纯的 LiNO_3 溶液。在分离后的 LiNO_3 溶液中测不出放射性。

用流出曲线法测得磷酸锆对 Cs 的饱和交换容量为 0.16 毫克当量(Cs)/克(干 ZP)。见图 5。

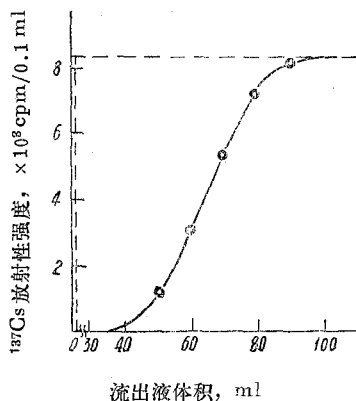


图 5 ZP 对 Cs 的饱和交换容量

为了提高 ZP 交换柱的工作效率, 应使 ZP 对 Cs 的工作交换容量尽可能大些。为此, 测定了各种因素对于 ZP 工作交换容量的影响。在实验中基本条件与上相同。

1. 上柱料液流速的影响

由表 3 可见, 不同流速对 ZP 的工作交换容量影响很大。流速增大, 交换容量显著减小, 反之, 流速小, 工作交换容量大, 但分离所需的时间较长, 所以选择的流速以 $0.6 \sim 1.0$ 厘米/分为宜。

2. 交换柱的高度(H)与直径(ϕ)比的影响

由表 4 实验结果表明, ZP 对 Cs 的工作交换容量是随着 H/ϕ 比的增大而增大, 但不十分明显。

表 3 上柱料液流速对 ZP 工作交换容量的影响

流 速, 厘米/分	0.25	0.4	0.6	1.0	1.5	2.0	2.5
工作交换容量, 毫克当量(Cs)/克(干 ZP)	0.116	0.109	0.09	0.087	0.052	0.047	0.03

表 4 交换柱的 H/ϕ 比对 ZP 工作交换容量的影响

$H:\phi$	3:1	7:1	13:1
工作交换容量, 毫克当量(Cs)/克(干 ZP)	0.08	0.09	0.108

3. 料液中 Cs 浓度的影响 在料液流速为 1.5 厘米/分条件下测得的数据列于表 5。

表 5 Cs 的浓度对 ZP 工作交换容量的影响

料液中 Cs 浓度, 微克/毫升	10	50	100	500
工作交换容量, 毫克当量 (Cs)/克 (干 ZP)	0.015	0.044	0.053	0.12

ZP 对 Cs 的工作交换容量随着料液中 Cs 的浓度增大而增大。

4. 料液酸度的影响 在流速为 1 厘米/分的条件下, 测得的数据列于表 6。

表 6 料液酸度对 ZP 工作交换容量的影响

料液 HNO ₃ 浓度, N	0.50	1.0	1.5	2.0
工作交换容量, 毫克当量 (Cs)/克 (干 ZP)	0.087	0.037	0.014	0.0045

从表可见, 随着料液酸度的增大, ZP 对 Cs 的工作交换容量急剧减少。所以料液的酸度不可太大, 以 0.5N 为宜。

三、用电渗析法将 LiNO₃ 转化为 LiOH

将 LiNO₃ 转化为 LiOH, 若用化学方法十分麻烦, 而且产品纯度较差。本实验采用电渗析法比较简便, 而且可得高纯的 LiOH。电渗析法是一种新的有效的分离技术, 它已广泛地应用于海水淡化、化学工业和废水处理。但有关硝酸体系的电渗析资料尚未查见。在硝酸体系中所用的离子交换膜和电极不仅要耐腐蚀, 而且抗氧化性能要好。

在本实验中研究了离子交换膜、电极材料、电流密度、料液组成和流速等影响因素。实验结果列于表 7。

表 7 Li 的电渗析试验

No.	注入中间室的 料液组成	电极材料		槽电压, 伏	中间室料 液流速, 毫升/分	极板面积, 分米 ²	电流密度, 安培/分米 ²	电流效率, %
		阳 极	阴 极					
1	0.3 N LiNO ₃	不 锈 钢	铁	15	2~5	0.49	6	76
2	3 N LiNO ₃ - 4 N HNO ₃	二氧化钨	不 锈 钢	3~4	0.5~0.8	0.49	10	17
3	3 N LiNO ₃ - 0.6 N HNO ₃	二氧化钨	不 锈 钢	4~5	0.6	0.49	6	77

1. 离子交换膜的选择 离子交换膜是电渗析器的关键部分。经实验, 我们选用磺化聚三氟苯乙烯阳离子交换膜(SF-1)和阴离子交换膜(SF-2)。这种膜的特点是不但选择透过性好, 而且耐腐蚀、抗氧化性也好, 能适应HNO₃体系电渗析的要求。

2. 电极材料的选择 在HNO₃体系中, 电渗析器的阳极材料腐蚀十分严重。曾以下列材料作阳极进行了试验: 钽、钼、铅、镍、各种型号的不锈钢、各种型号的钛合金、高纯石墨、二氧化钨等。实验表明, 钽、钼、铅、镍等腐蚀都较严重, 不能使用。而不锈钢

在 HNO_3 体系中也有一定腐蚀,需经常更换。只有二氧化钨电极在 HNO_3 体系中耐腐蚀性能很好。所以,我们选用这种材料作为阳极。

3. 料液中 LiNO_3 和 HNO_3 浓度的影响 从离子交换柱上淋洗下来的溶液中, LiNO_3 浓度约为 0.3 N , HNO_3 约为 0.5 N 。从表7可看出,若用 0.3 N LiNO_3 溶液进行电渗析,为了使电流密度达到 6 安培/分米²,要加比较高的槽电压(15 伏)。这样对电极和离子交换膜均有很大影响。为了降低槽电压,将原来的离子交换洗脱液浓缩 10 倍后(约为 3 N LiNO_3 - 4 N HNO_3)进行试验,结果表明,槽电压可降为 $3\sim 4$ 伏,但电流效率和 Li 的产率均很低,只有 20% 左右,因为 HNO_3 浓度太大,大部分电流用于电解 HNO_3 。为了提高效率,采用了甲酸脱硝的方法来降低溶液中的 HNO_3 浓度。即在溶液中加入适量甲酸并加热,使硝酸分解,将其浓度降为 0.6 N 。从表7可见,当料液组成为 3 N LiNO_3 - 0.6 N HNO_3 时可得到比较满意的结果。

4. LiOH 产品纯度 取 0.12 克 LiOH 用酚二磺酸比色法测得 NO_3^- 的含量为 0.1 微克。所以, LiOH 中 NO_3^- 的含量低于 1 ppm 。

结 论

1. 研究了离子交换法分离提取 ^7Li 的各种条件,结果表明,用一根阳离子树脂柱作吸附柱,吸附 ^7Li 和其他核素达到饱和后,再用另一根阳离子树脂柱作分离柱与吸附柱串联,树脂装量与吸附柱相等或为吸附柱的 1.5 倍,然后,用约 8 柱体积的 0.50 N HNO_3 即可将 Li 全部淋洗下来,并能很好地与其他核素分离。 Li 的去污因数 $>10^5$ 。 Li 的回收率为 98% 。

2. 若“分离柱”不用阳离子交换树脂,则可用磷酸锆代替,用以分离从“吸附柱”上用 0.5 N HNO_3 洗脱的 Li-Cs 。

3. 用电渗析法可将 LiNO_3 转化为高纯 LiOH 。

本方法具有设备简单、操作方便、易于自控和产品纯度高等优点。

李启东同志参加过部分调研工作。张杏生、郭发坤同志曾参加部分实验工作。本工作曾得到有关单位的大力支持和帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] F. W. E. Strelow et al., *Anal. Chim. Acta*, 43, 465 (1968).
- [2] F. W. E. Strelow et al., *Anal. Chim. Acta*, 71, 123 (1974).
- [3] F. Nelson et al., *J. Chromatography*, 20, 107 (1965).
- [4] F. W. E. Strelow et al., *Anal. Chem.*, 37, 106 (1965).