



کاربردهای ایزوتوپ های لیتیم و روش های جداسازی آنها

محمد رضا کوثری^{۱*}، محمد اتوکش^۲، سید جواد احمدی^۳، جواد رفیعی^۴، علی امینیان^۵

۱-دانشگاه صنعتی شریف-دانشکده مهندسی انرژی

۲-سازمان انرژی اتمی ایران-پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای

*آدرس پست الکترونیکی مولف رابط: MohammadrezaKosary@gmail.com

لیتیم بطور طبیعی مشکل از ۲ ایزوتوپ پایدار Li^7 و Li^6 است که درصد فراوانی Li^7 برابر ۷.۵۳٪ می باشد. لیتیم و ایزوتوپهای آن دارای کاربردهای متعددی در علوم و صنایع مختلف هستند. از Li^6 برای تولید تریتیم استفاده می شود که به عنوان خوراک در راکتورهای گداخت مرد استفاده قرار می گیرد. از Li^7 برای تنظیم pH سیال خنک کننده در راکتورهای آب سبک و نیز به عنوان ترکیب ضد خوردگی در راکتورهای شکافت بکار می رود. در تحقیق حاضر در ضمن بیان روش های جداسازی ایزوتوپ های لیتیم، جداسازی این ایزوتوپ ها بر روی الکترولیز مورد آزمایش قرار گرفته که در نهایت فاکتور جداسازی بهینه گردیده است.

کلمات کلیدی: ایزوتوپ های لیتیم- جداسازی ایزوتوپی- فاکتور جداسازی- لیتیم

۱. مقدمه

لیتیم دارای ۲ ایزوتوپ پایدار Li^7 و Li^6 است که درصد فراوانی Li^7 برابر ۷.۵۳٪ می باشد [۱]. ایزوتوپهای لیتیم نسبتاً کمیاب هستند و در آب دریا، شورابه ها و برخی انواع صخره ها وجود دارند [۲]. هرچند که غلطت لیتیم پوسته زمین اندک است اما اهمیت آن در فرآیندهای هسته ای، محیطی و زمین شناسی آشکار گردیده است [۳]. در مورد نسبت Li^6/Li^7 ، این ایزوتوپ ها اطلاعات ارزشمندی را در مورد مسیر آب های جاری روی زمین و تغییرات گسترده در سیستم زمینی ارائه می دهند [۴].

منابع قابل توجه و شناخته شده لیتیم بر روی زمین شیلی، آرژانتین، بیلت، چین، ایالت نوادای آمریکا و بولیوی می باشند. اخیراً معدن بزرگی به فرم شورابه ای با ترکیب نوعی لیتیم کلرید در افغانستان نیز یافت شده است. این در حالیست که منابع بولیوی که معدن شناسان میزان ذخایر را برابر با ذخایر افغانستان تخمین می زنند، هنوز مورد بهره برداری واقع نشده اند.

لیتیم نیروی کششی زیادی دارد، بخار وزن سبک خود، گزینه بسیار مناسبی برای باتری های کم وزن و پرانرژی می باشد. لیتیم همراه با سرب آلیاژی را تولید می کند که در ساختن بلبرینگ چرخهای قطار بکار گرفته می شود. لیتیم حتی در صنایع دارو سازی مورد مصرف دارد. آلیاژی از لیتیم و آلمینیوم هم اکنون در صنایع هواپیما سازی بکار گرفته می شود که سبک، قابل انعطاف و همزمان محکم و مقاوم است.

از جمله کاربردهای لیتیم و ترکیب های آن می توان به استفاده در شیشه و سرامیک پایدار در برابر گرما و آلیاژهای دارای مقاومت بالا نسبت به وزن آنها، که در فضای پیماها به کار می روند، اشاره کرد.

لیتیم یکی از اجزاء مهم در باطری های قابل شارژ است که در تلفن های همراه، رایانه های دستی و اتومبیل های برقی مورد استفاده قرار می گیرد. صنایع تولیدی باتری های لیتیم و باتری های لیتیم- یون بیش از نیمی از لیتیم مصرفی صنایع را از آن خود می کنند.

با این همه در مورد مصرف لیتیم هم در صنایع و همچنین در دارو سازی توجه به یک نکته بسیار مهم می باشد، آن هم تذکر این نکته است که مرز میان سودمند بودن این ماده و سمی بودنش برای انسان و محیط زیست بسیار نازک و شکننده است.



لیتیم همچنین یکی از عناصر کاربردی و مهم برای مصرف صنایع هسته ای می باشد به گونه ای که در این صنعت توجه ویژه ای به ایزوتوپ ^6Li معطوف می باشد . سطح مقطع جذب برای ^7Li در ناحیه نوترون های حرارتی در حدود 37 mbarn و برای ^6Li سطح مقطع جذب نوترونی بالا برابر 940 barn درهمین ناحیه است [5]. ترکیبات ^6Li برای تولید تریتیوم در روکش راکتورهای گداخت هسته ای با سوخت دوتربیوم-تریتیوم (DT) به کار می رود[6]. تریتیوم حاصله در تشخیص بیماریهای از جمله تالاسمی استفاده می گردد. ترکیب LiD⁶ به عنوان سوخت در راکتورهای گداخت هسته ای که با روش محصورسازی اینرسی لیزری کار می کنند، کاربرد دارد. لیتیم غنی شده به فرم $^7\text{LiOH}$ برای تنظیم pH سیال خنک گنده در راکتورهای آب سیک و نیز به عنوان ترکیب ضد خوردگی در راکتورهای شکافت بکار می رود . از ^7Li در راکتورهای زینده استفاده می شود . از این جهت تولید و غنی سازی ایزوتوپ های لیتیم خصوصاً ایزوتوپ ^6Li بسیار مهم تلقی می گردد.

2. پارامترهای مهم در جداسازی ایزوتوپی

با توجه به کاربرد ایزوتوپ های لیتیم در صنعت هسته ای و صنایع دیگر، لیتیم به عنوان یک هدف کلی در جداسازی ایزوتوپی مورد بحث می باشد.

مهمنترین پارامترهای موجود در جداسازی ایزوتوپی عبارتند از :

1. فاکتور جداسازی. فاکتور جداسازی نشان دهنده میزان قابلیت غنی سازی یک مرحله می باشد. فاکتور جداسازی برای یک مرحله به

صورت زیر تعریف می شود :

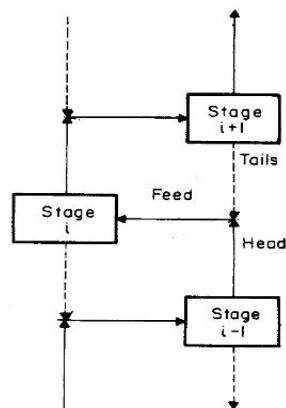
$$\alpha = (\text{Li}^6/\text{Li}^7)_{\text{Enrich}} / (\text{Li}^6/\text{Li}^7)_{\text{Tail}} \quad (1)$$

که در آن صورت کسر نسبت مولی ایزوتوپ لیتیم 6 به لیتیم 7 در محصول غنی شده و مخرج کسر نسبت مولی ایزوتوپ لیتیم 6 به لیتیم 7 در

جزریان تهی شده است و α فاکتور جداسازی می باشد.

2. تعداد مراحل غنی سازی. برای یافتن تعداد مراحل جداسازی، از یک مجموعه ایده آل که آبشار جداسازی² نامیده می شود، استفاده

می کنیم . در شکل 1 شما کلی یک آبشار جداسازی به صورت مقطعي نمایش داده شده است .



شکل 1-آبشار جداسازی

در اغلب فرآیندهای غنی سازی در هر مرحله از جداسازی با توجه به کوچک بودن میزان فاکتور جداسازی تنها تفاوت اندکی در ترکیب

1-Breeding Reactor 2-Separation Cascade



ایزوتوپی بدبست می آید. لذا برای افزایش غنا باستی فرآیند در تعداد مراحل زیادی به صورت آبشاری انجام گیرد. تعداد مراحل غنی سازی یک مجموعه جداسازی در یک آبشار با رابطه زیر داده می شود:

$$N_E = 2 \ln(y_P(1-z_F)/z_F(1-y_P)) / \ln \alpha \quad (2)$$

که در آن N_E تعداد مراحل غنی سازی، z_F ترکیب درصد ایزوتوپی خوراک، y_P ترکیب درصد ایزوتوپی محصول غنی شده و α فاکتور جداسازی می باشد.

3 روش های جداسازی

از جمله روش هایی که برای جداسازی ایزوتوپ های لیتیم به کار می رود می توان به روش های جداسازی الکترومغناطیسی¹، تبادل شیمیایی²، لیزر³، الکترولیز⁴، تقطیر⁵، دیفیوژن حرارتی⁶ و تبادل یونی⁷ اشاره کرد.

1. جداسازی الکترومغناطیسی. در این روش با استفاده از یک میدان مغناطیسی بسیار قوی که معمولاً توسط آهنرباها قوی ایجاد می شود، ایزوتوپهای سبک و سنگین موجود در جریانی از یونهای کم انرژی بر مبنای اختلاف در مسیر شعاعی ایزوتوپ ها – که از اختلاف دانسیته آنها ناشی می شود- از یکدیگر جدا می شوند [7].

2. تبادل شیمیایی. در این روش 2 فاز، یکی محلول خوراک حاوی لیتیم و دیگری سیال جیوه در جهت مخالف همدیگر جریان دارند که Li^+ از فاز خوراک به فاز جیوه وارد شده و درصد ایزوتوپی آن در فاز آمالگام نسبت به خوراک افزایش می یابد. انتقال فاز با احیای الکتروشیمیایی لیتیم روی سطح الکترود و تشکیل آمالگام انجام می گیرد. سپس تبادل بین جیوه و محلول محصول در ستون تبادل ایزوتوپی صورت می گیرد. بهترین سیستمی که عنصر لیتیم در دو فاز، دو فرم اکسیداسیون متفاوت دارد فرایند Colex² است که در آن یکی از فازها به صورت آمالگام لیتیم است [9,8].

3. لیزر. یکی از روش های جدید در جداسازی ایزوتوپی محسوب می شود. مهمترین ویژگی آن دسترسی به گزینش پذیری بالا در یک مرحله است. یکی از رایج ترین روش های جداسازی با لیزر، روش Two-Step Selective Photoionization است [10,11]. از این روش لیزر نیز برای جداسازی ایزوتوپهای لیتیم استفاده شده است.

4. الکترولیز. به طور کلی روش الکترولیز یک روش مناسب برای جداسازی ایزوتوپهای با وزن اتمی پایین می باشد که با افزایش عدد اتمی از کارایی آن کاسته می شود. برای جداسازی ایزوتوپهای لیتیم با استفاده از روش الکترولیز آمالگام، از یک بستر جیوه ای به عنوان کاتد و از آندهایی از جنس تیتانیوم، به طور معمول استفاده می شود. در اثر الکترولیز، یون های Li^+ در سطح کاتد جیوه ای احیا شده و با جیوه تشکیل ملقمه می دهد. ملقمه خروجی از سل الکترولیز، در اثر تماس با آب در دکامپوزر به فرم لیتیم هیدروکسید تبدیل شده که اندکی از Li^+ غنی گردیده است.

5. تقطیر. تقطیر می تواند یکی از روش های موثر در جداسازی ایزوتوپی برخی عناصر باشد [12,13]. در این فرآیند ایزوتوپ های سبکتر سریعتر از ایزوتوپ های سنگین تر تبخیر می شوند و هیچ یک از ترکیبات لیتیم در دمای معمولی نمی تواند به فرم مایع باشد. لذا این روش در محدوده دماهای بالا قابل اجرا است که به دلیل استفاده از دمای بالا این روش چندان مفروض به صرفه نیست.

6. دیفیوژن حرارتی. این روش برای سیستمهای گاز و یا مایع کاربرد دارد. در این روش بر اثر وجود گرادیان دما در یک سیال ایزوتوپ سبک تر تمايل به حضور در نواحی گرمتر و ایزوتوپ سنگین تر در نواحی سرد تر تجمع می یابد [14,15]. در این روش مهمترین محدودیت عملی نرخ پایین تولید محصول در مقابل مصرف انرژی بالای ان است [16].



7. تبادل یونی. یکی از مناسبین راهها برای جداسازی دو ایزوتوپ استفاده از تفاوت آنها در توزیع میان دو فاز مختلف جامد-مایع و یا مایع-مایع (مخلوط نشدنی) می باشد. این فرایند برای عنصرهای سبکتر بواسطه بزرگتر بودن اختلاف مذکور مناسب است. [17,18]. در مورد ایزوتوپهای لیتیم، هنگامی که بین مایع های مخلوط نشدنی توزیع می گردد، به دلیل داشتن تفاوت کمی که در حال حاضر پوشی با یکدیگر دارند، هر یک به دو فاز مختلف گراش دارند. بهترین فاکتور جداسازی در استفاده از پلی کرون اترهای حلقوی گزارش شده است.

روشی که در مقیاس صنعتی برای جداسازی ایزوتوپی لیتیم به کار می رود روش آمالگام می باشد که به دو دسته روش تبادل شیمیایی (Colex) و الکترولیز (Elex) تقسیم می گردد [19]. که روش اول خودش نیازمند استفاده از سیستم الکترولیز اولیه می باشد. از آنجایی که به دلایل اقتصادی و میزان غناسازی، روش های ذکر شده راندمان کمی دارند، از این رو به بررسی دقیق روش الکترولیز می پردازیم و فاز اجرا نیز همین روش در بر می گیرد.

4. روش الکترولیز

این قسمت شامل دو بخش زیر می باشد :

4.1. آزمایش

آزمایش حاضر از 4 بخش تشکیل شده، که عبارتند از :

1. مواد شیمیایی. شامل جیوه ، لیتیم هیدروکسید آبدار (Merck, min. 98%) و نیز سولفوریک اسید برای شستشوی جیوه ، کلریدریک اسید و معرف آبی تیمول برای عملیات غلظت سنجی می باشد.

2. الکترولیز. فرآیند الکترولیز در محدوده وسیعی از پارامترها مورد بررسی قرار گرفت. در هر آزمایش نوسانات کوچکی بر روی ولتاژ 2 سر آند و کاتد وجود داشت. آزمایش ها در دمای آزمایشگاه (25 C) انجام شده اند.

3. آنالیز. آنالیز نمونه ها به دو صورت اندازه گیری غلظت آنالیت (آنالیز شیمیایی) و اندازه گیری نسبت ایزوتوپی آنالیت Li^6/Li^7 (آنالیز ایزوتوپی یا جرمی) انجام می گیرد.

3.1. آنالیز شیمیایی. میزان راندمان به صورت نسبت واقعی لیتیم احیا شده به میزان تثوری آن محاسبه می شود . به وسیله تیتراسیون لیتیم هیدروکسید جریان غنی شده با اسید کلریدریک استاندارد، میزان واقعی لیتیم احیا شده بدست آمده و برای بدست آوردن میزان لیتیم احیا شده به صورت تثوری از قانون فارادی (رابطه 6) استفاده می شود.

$$\text{Yield} = (\text{I} * \text{t} * \text{M}_w) / 96500 \quad (6)$$

که در آن I آمپر جریان، M_w میزان زمان الکترولیز و وزن ملکولی لیتیم می باشد.

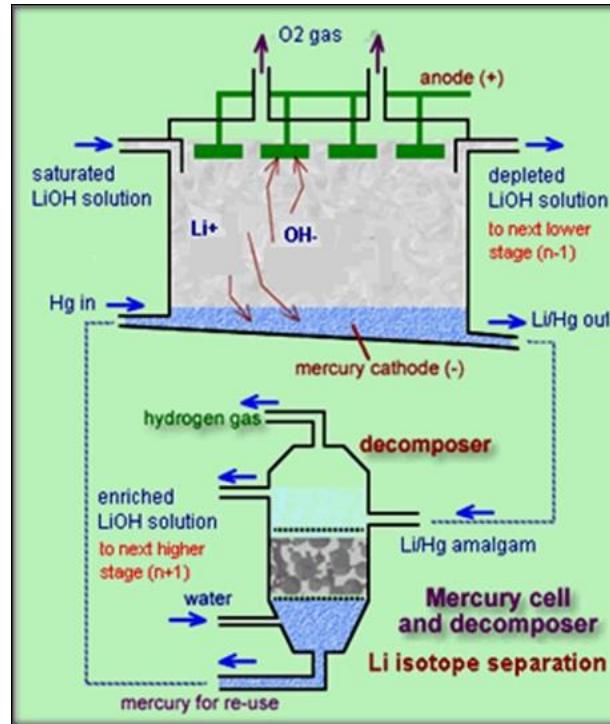
3.2. آنالیز جرمی. برای آنالیز کردن نمونه ها به صورت جرمی و بدست آوردن نسبت ایزوتوپی از آنالیز ICP-MS (پلاسمای جفت شده القایی) استفاده می شود [20].

4.2. فرآیند

در روش الکترولیز آمالگام (ملقمه) از سل الکترولیزی که کاتد آن جیوه بوده و جیوه بصورت پیوسته در حال جریان (ورود و خروج به سل) است، استفاده می شود. در اثر الکترولیز، یون Li^{+} در سطح کاتد (جیوه) احیاء شده و بلا فاصله با جیوه تشکیل ملقمه می دهد. ملقمه حاصل که نسبت به Li^6 غنی شده است از سل الکترولیز خارج شده و در اثر تماس با آب در دکامپوزر به ترکیب LiOH تبدیل شده و گاز H_2 آزاد می گردد، جیوه حاصل نیز توسط پمپ به ورودی سل الکترولیز برگشت داده می شود. محلول LiOH تولید شده سپس وارد سل بعدی می شود و دوباره الکترولیز



شده و غنای ${}^6\text{Li}$ بالاتر می رود. دلیل تمایل بیشتر بون ${}^6\text{Li}^+$ به اجاء را به تحرک (mobility) بالاتر این ایزوتوپ نسبت به ${}^7\text{Li}^+$ و نیز تمایل بالاتر آن به تشکیل ملقمه با جیوه می دانند. شکل 2 شماتیک از این فرآیند را به خوبی نشان می دهد. در شکل 3 شماتیک از یک آیشار غنی سازی آورده شده است.



شکل 2 - فرآیند الکتروولیز

در تحقیق حاضر، با استفاده از روش الکتروولیز آمالگام و استفاده از محلول الکتروولیت لیتیم هیدروکسید و زمان الکتروولیز کوتاه (چند ساعت)

تغییر ایجاد شده در ترکیب ایزوتوپی الکتروولیت ناچیز بوده، که می توان آن را توسط فرمول (۱) بیان کرد.

واکنش کلی در حین فرآیند به صورت زیر است:



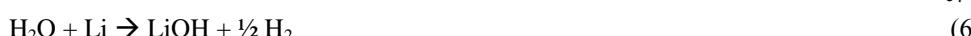
واکنش در کاتد

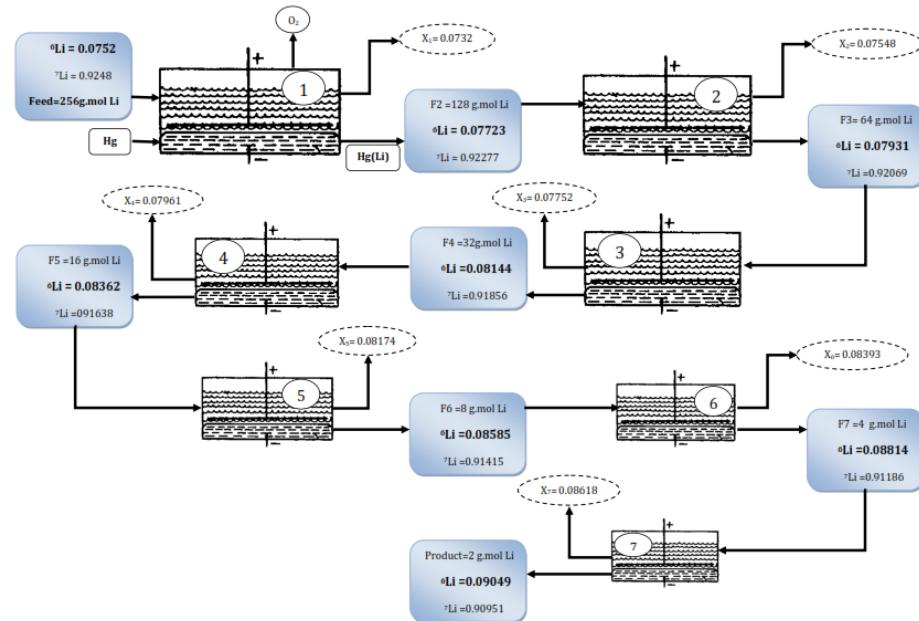


واکنش در آند



واکنش در دکامپوزر





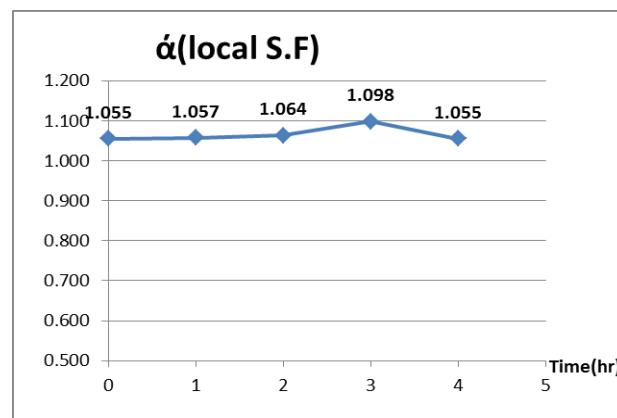
شکل ۳- شماتیکی یک آبشار جداسازی ساده از فرآیند الکتروولیز برای جداسازی ایزوتوپی لیتیم

در این آزمایش فقط یک مرحله از این آبشار مورد بررسی قرار گرفته است.

۵. بحث

فاکتور جداسازی، هر چند که فاکتور جداسازی ایزوتوپی لیتیم دارای یک مقدار ماگزیم ($\alpha < 1$) می باشد و به طراحی دستگاه بستگی دارد ، اگر بتوان با تغییر پارامترهای آزمایش این فاکتور را بهینه کرد و در مقدار ماگزیم نگه داشت می توان انرژی مصرفی یک آبشار غنی سازی را بهینه کرد. برای یک مرحله جداسازی ۳ فاکتور جداسازی تعریف می شود : فاکتور جداسازی (α) ، فاکتور جداسازی بالادست (β) و فاکتور جداسازی پایین دست (γ) .

در شکل ۴ میزان فاکتور جداسازی (α) به صورت تابعی از زمان رسم شده است.

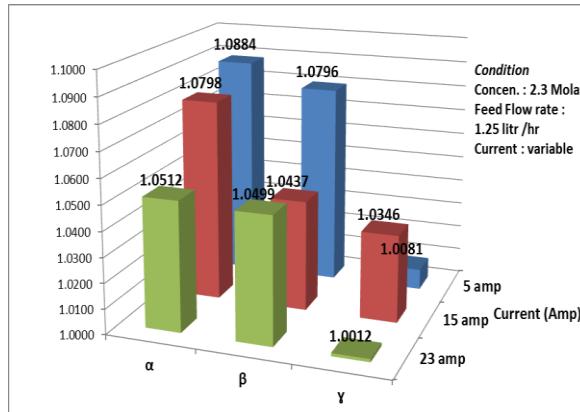


شکل ۴

فاکتور جداسازی محلی بر حسب زمان
شرایط: دبی خوراک: 1.25 لیتر بر ساعت ،
آمپر جریان: 15 ، غلظت خوراک: 2.3 مولار

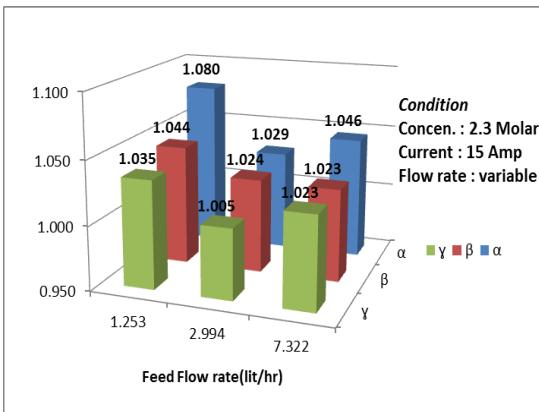


شکل های ۵، ۶ و ۷ میزان فاکتور جداسازی را نسبت به آمپر جریان، دبی خوراک و غلظت خوراک نشان می دهد.



شکل ۵

غلظت خوراک: 2.3 مولار-دبی خوراک: 1.25 لیتر
بر ساعت - آمپر جریان: متغیر

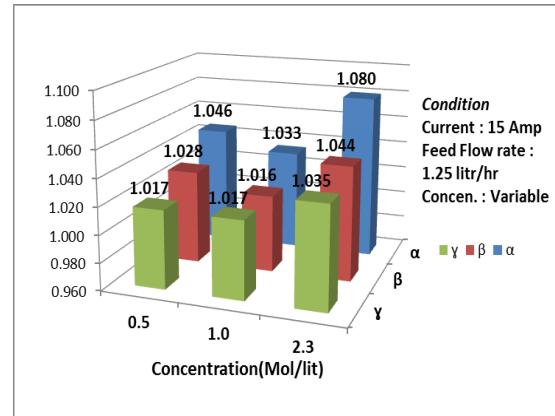


شکل ۶

غلظت خوراک: 2.3 مولار-دبی خوراک: متغیر
- آمپر جریان: 15 آمپر

شکل 7

غلظت خوراک: متغیر-دبی خوراک: 1.25 لیتر
بر ساعت - آمپر جریان: 15 آمپر



نتیجه گیری

با توجه به دلایل ذکر شده، ایزوتوپهای لیتیم خصوصاً ایزوتوپ سبک تر آن، در صنعت هسته ای دارای اهمیت بسزایی هستند. به هر حال کاربرد اصلی Li^6 به عنوان منبع اصلی تولید تریتیم و استفاده در راکتور گداخت هسته ای می باشد. انرژی آزاد شده در فرآیند گداخت هسته ای در شرایط یکسان است. استفاده از این نوع انرژی مقرر شده به صرفه تر خواهد بود زیرا اولاً مقادیر سوختی که در راکتور گداخت استفاده می شود در مقایسه با مقدار سوخت در راکتور های شکافت ناچیز است، ثانیاً محصولات حاصل از گداخت هسته ای رادیو اکتیون بوده و میزان زباله های هسته ای به میزان قابل توجهی در مقایسه با راکتور های شکافت کاهش می یابد و ثالثاً منابع سوخت آن شامل دوتربیوم و لیتیم می باشد که به وفور در طبیعت یافت می شوند.



در آزمایشات میزان فاکتور جداسازی از ۱.۰۲۹ تا ۱.۰۸۴ متغیر بود که نشان دهنده وابستگی فاکتور جداسازی به پارامترهای نظر غلط خوراک، دبی جریان خوراک و آپر جریان الکتریسیته می باشد. روش صنعتی مورد استفاده برای تولید این ایزوتوپ استراتژیک الکترولیز می باشد. زیرا به دلیل وجود محدودیت ها در ساخت و تهیه لیزر با پهنهای باریک، پایین بودن فاکتور جداسازی در روش دیفیوژن حرارتی و اکثر روش های تبادل شیمیابی، مقرنون به صرف نبودن روش تقطیر و از آنجایی که جداکننده های الکترو-مغناطیسی حرمی برای جداسازی تنها در مقیاس کم مناسبند، از این رو روش الکترولیز برای جداسازی ایزوتوپ های لیتیم مقرنون به صرفه خواهد بود.

7. مراجع

- [1] Symons. E. A..(1985). Lithium isotope Separation: A Review of Possible Techniques. *Separation Science and Technology*, 20(9 & lo), pp. 633-651.
- [2] Garrett. D.,(2004). *Handbook of Lithium and Natural Calcium*, Academic Press.
- [3] James. R.H., et al.(2000). The lithium isotope composition of international rock standards, *Chemical Geology* 166, 319–326.
- [4] T.I. Platzner, et al., Selected isotope ratio measurements of light metallic element (Li, Mg, Ca and Cu) by multiple collector ICP-MS, *Analytical and Bioanalytical*
- [5] Benedict. M.,& Pigford. T. H.,& Wolfgang. L.(1981). *Nuclear Chemical Engineering* . McGraw-Hill, Second Edition, p.628.
- [6] Hinterman, K. O.,& Wideroe. R.(1958). Tritium Production and Cycling in a Fusion Reactor with Lithium Blanket." *Proceedings of the Second United Nations Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva*. Vol. 32.
- [7]. Benedict. M.,& Pigford. T. H.,& Wolfgang. L.(1981). *Nuclear Chemical Engineering* . McGraw-Hill, Second Edition, p.634.
- [8]. Betts. R. H.,& Born. J.(1977). A Discussion of Partial Isotope Separation by Means of Solvent Extraction. *Sep. Sci.*, 12,635.
- [9]. Fujine. S.,& Saito. K.,& Naruse. Y.,& Shiba. K.,& Kosuge. M.,& Itoi. T.,& Kitsukawa. T.(1981). The Outline of the Processes for Lithium Isotopen Separation by Ion Exchange Method. *Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai Research Establishment*, Report no.JAERIM-9735. (body of report in Japanese)
- [10]. Cremaschi. P.(1984). A Theoretical Study of the isotope Separation of Liz Using Different Laser Wavelengths for the Excitation and Ionization Processes. *Ibid.*, 106,286.
- [11]. Arisawa. T.,& Maruyama. Y.,& Suzuki. Y.,& Shiba. K.(1982). Lithium Isotope Separation by Laser. *Appl. Phys. B*,28,73.
- [12]. Kistemaker. J.,& Bigeleisen. J.,& Nier. A. O. C.(eds.).(1958). Proceeding of the (first) International Symposium on Isotope Separation. *Interscience*, NewYork.
- [13]. London. H.(ed).(1961). *Separation of Isotopes*. Newne, Londone.
- [14]. Jackson. D. P. et al (1984). Fusion Breeding Blanket Study. Pan I, CFFTP Report F84033, AECL-8631. *Atomic Energy of Canada*, Chalk River, Ontario.
- [15]. Rutherford. W. M.(1982). Separation of Stable Isotopes of Chlorine,Sulfur. and Calcium. in Stable Isotopes. *Elsevier*. Amsterdam.
- [16]. Vasaru. G.(1972). Separation of Isotopes by Thermal Diffusion. Report ERDA-tr-32.Translation of Romanian Report.Techincal Information Center,US. Energy Research and Development Administration.
- [17]. Pederson.C. J.(1967). Cyclic Poly Ethers and Their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*#Y,7017.
- [18]. Melson. G. A.(ed)(1979). *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compound*. V. Plenum,NewYork.
- [19]. Cooper. F. J., & Valley. C., & Krikorian. H. O., & Danville., & Homsy. V. R., (1978). Electrolytic Method For the Production of Lithium Using a Lithium- Amalgam Electrode . *United States Department of Energy*. United States Patent.
- [20]. Thomas. R.(2001). A Beginner's Guide to ICP-MS, Part I. *Spectroscopy TUTORIAL*.