

溶剂萃取法分离锂同位素研究进展

肖江^{1,2}, 贾永忠¹, 姚颖¹, 石成龙¹, 孙进贺¹, 谢绍雷¹, 景燕¹
(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 锂同位素(^6Li 和 ^7Li)在原子能工业中占据着重要的地位。在众多锂同位素的分离方法和体系中, 溶剂萃取法是一种具有较高分离系数, 并最有望实现无毒、高效分离的工业生产方法。阐述了溶剂萃取法分离锂同位素的原理, 综述了醇类与酮类、烷基膦与膦酸脂类、冠醚类及其它溶剂萃取体系在锂同位素分离中的研究现状及趋势, 并展望了溶剂萃取法在锂同位素分离和未来青海、西藏盐湖锂资源高值化利用中的潜在应用前景。

关键词: 锂同位素; 分离; 溶剂萃取

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2016)03-0062-11

1 引言

在当今化石能源日益减少的背景下^[1], 核聚变因具有释放能量更大、无放射性污染及储量充足等特点, 比核裂变作为新能源的前景更加光明。在核聚变反应过程中需要原子氘(D)和原子氚(T), 其反应为 $\text{D} + \text{T} \rightarrow ^4\text{He} + \text{n}$, 氘核可以从海水中获得, 而氚核自然界中不存在, 但可以利用中子束轰击 ^6Li 产生, 其反应为 $^6\text{Li} + \text{n} \rightarrow \text{T} + ^4\text{He}$ 。因此, 锂成为未来能源之一而倍受关注。

锂以 ^6Li 和 ^7Li 两种稳定的同位素存在, 平均相对丰度分别为7.42%和92.58%^[2]。 ^6Li 是未来发展可控热核聚变反应堆必不可少的核聚变燃料, 主要是受热中子轰击后产生氚(T); ^7Li 对核裂变反应的调控和设备的维护有着重要的作用, 如超纯 ^7LiF 可作为新一代熔融盐反应堆冷却剂的重要组分, $^7\text{LiOH}$ 可以用来调节压水堆的pH值, 缓解容器设备的腐蚀问题^[3]。

分离锂同位素的方法有很多种, 如汞齐法、分级结晶法、离子交换色层法、萃取法、电磁法、激光法、分子蒸馏法和电子迁移法等, 其中能工业化分离锂同位素只有汞齐法。基于汞齐法在生产过程中大量使用对环境产生危害的汞, 现阶段其它的分离方法又难以大规模用于分离锂同位素, 而萃取法因具有体系易设计、选择性强、传质快、周期短、便于连续操作、毒性与安全问题易控制和适于不同的规模应用等优点, 已成为最有望实现工业化的方法之一。因此, 开展无汞溶剂萃取体系分离锂同位素的研究具有极其重要的现实意义。

已有学者^[4-7]分别从不同方面综述了锂同位素的分离进展, 本文从实验与理论方面概述了锂同位素的萃取原理, 并着重于不同类型的萃取剂, 主要包括醇类与酮类、烷基膦与膦酸脂类、冠醚类及其它溶剂萃取体系在锂同位素分离中的应用进行总结和评价。最后, 结合近年来新型溶剂萃取体系分离锂同位素方面的进展, 展望其潜在应用前景, 并给出了几点建议。

收稿日期: 2015-05-11; 修回日期: 2015-06-25

基金项目: 国家自然科学基金盐湖专项基金(U140710047)

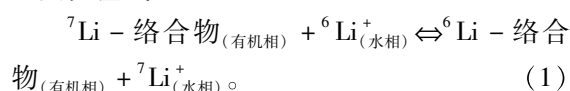
作者简介: 肖江(1987-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为盐湖锂资源的开发利用。Email: xj18997217748@163.com。

通信作者: 景燕。Email: jinyanqh@yahoo.com.cn。

2 溶剂萃取体系分离锂同位素原理及评价标准

溶剂萃取体系分离锂同位素主要是利用了 ^6Li 和 ^7Li 在两溶剂相中的分配系数的差异。一个完整的溶剂萃取分离锂同位素体系包括萃取、交换和反萃3个工艺段,其中交换段环节是实现锂同位素分离与富集的工艺核心环节。

在溶剂萃取法中交换工艺段,如富集 ^6Li 的主要反应式



由溶剂萃取富集 ^6Li 反应式(1)可知,用浓度表示,交换反应的平衡常数 K 为

$$K = \frac{[^6\text{Li}-\text{络合物}^+]_{(\text{有机相})} \cdot [^7\text{Li}^+]_{(\text{水相})}}{[^7\text{Li}-\text{络合物}^+]_{(\text{有机相})} \cdot [^6\text{Li}^+]_{(\text{水相})}} = \frac{[^6\text{Li}-\text{络合物}^+]_{(\text{有机相})} / [^6\text{Li}^+]_{(\text{水相})}}{[^7\text{Li}-\text{络合物}^+]_{(\text{有机相})} / [^7\text{Li}^+]_{(\text{水相})}} = \frac{D_{^6\text{Li}}}{D_{^7\text{Li}}} = \alpha \quad (2)$$

即 α 是此交换反应的平衡常数,也是萃取分离锂同位素效率的评价指标。

除了通过试验数据获得溶剂萃取锂同位素的分离系数,研究者从理论上提出用化学统计力学方法来预测分离系数,即简化配分函数

比^[8],其表达式

$$K = \frac{(s/s^*)f[^7\text{Li}^+ / ^6\text{Li}^+]_{(\text{水相})}}{(s/s^*)f[^7\text{Li}-\text{络合物}^+ / ^6\text{Li}-\text{络合物}^+]_{(\text{有机相})}} \quad (3)$$

Betts^[9]等根据萃取过程中同位素交换反应的平衡常数 K 与配分函数的关系,并利用量子化学的手段进行修正,得到了如式(4)配分函数的简化形式,

$$K = (s/s^*)f = 1 + \frac{(m^* - m) \cdot m}{24m^{*2}} \cdot U^2 \cdot n,$$

$$\text{其中, } U = \frac{hC\omega}{KT}; \quad (4)$$

h 为普朗克常数; C 为光速, K 为玻尔兹曼常数,同时,一般化合物的能量可由原子间的键结合强弱来衡量,将振动频率 ω 与 ΔF 进行关联,得到简化式

$$K = 1 + nK^* \cdot \Delta F \cdot (m^* - m)/T^2 \cdot m^* \cdot m. \quad (5)$$

式中, n 为金属离子的配位数; T 为绝对温度; $K^* = (h/2\pi k)^2/24$; m^* 和 m 分别为重和轻同位素质量; ΔF 是两相络合物中金属—配位体的键力常数之差。就锂而言,一般 $n = 4$, $m^* = 7$ 和 $m = 6$; $T = 300 \text{ K}$ 时, $K = 1 + 0.1573 |\Delta F|$ 。因此,溶剂萃取分离锂同位素分离系数的大小取决于萃取在两相平衡过程中锂络合物的键力常数之差 $|\Delta F|$ 。

表1 醇类与酮类溶剂萃取体系分离锂同位素

Table 1 The lithium isotope separation by the solvent extraction systems of alcohols and ketones

有机相	锂溶剂相	α	参考文献
异戊醇	LiBr	0	[12]
异己酮-2	LiI-I ₂	0	[13]
异戊醇	饱和 LiCl	1.020	[4]
异戊醇	2N LiCl	1.032	[4]
异戊醇	LiCl-30%	1.017	[4]
异戊醇-石油醚	LiCl-30% CH ₃ NH ₂	1.047	[4]
异戊醇	LiCl	1.010	[4]
异戊醇	LiBr	1.006	[4]
异戊醇	LiI	1.004	[4]
异戊醇-饱和烃	LiCl-30% CH ₃ NH ₂	1.016	[4]
异戊醇-苯甲酰基丙酮	苯甲酰基丙酮锂盐	1.012	[4]
异戊醇-乙酰基丙酮	乙酰基丙酮锂盐	1.004	[4]
2-乙基己醇	全氟丁酸锂甲酰胺	0	[4]
2-乙基己醇-碘	碘化锂甲酰胺	0	[4]
丙酮	饱和 LiCl	0	[4]
丙酮	1N LiCl	0	[4]

该理论从实验上得到证明。姜延林等^[10]制备了三氯乙酸盐及冠醚—锂盐两种同位素的络合物,利用实验手段得到的 α 分别是 1.003 8 和 1.042 ~ 1.035,与利用简化配分函数计算得到的交换反应平衡常数分别是 1.003 4 和 1.046,两者相差不大。同时,Deb 等^[11]利用量子化学手段结合配分函数去模拟铯同位素的分离系数,也得到类似的结论,说明可以从理论计算方面来辅助筛选效果更佳的萃取体系。

3 几种常见的锂同位素分离溶剂萃取体系

3.1 醇类和酮类构成溶剂萃取体系

醇类和酮类是最早用于锂同位素分离的体系,它包括中性溶剂萃取体系,络合—中性配位体协萃体系以及非水萃取体系,已报道溶剂萃取体系分离锂同位素分离效应(见表 1)。

Taloy 等^[12]首次以中性溶剂异戊醇作为萃取剂与溴化锂水溶液进行化学交换,但并没有产生锂同位素分离的现象。20 世纪 70 年代,前苏联学者^[4]探讨了异戊醇与丙酮萃取 LiCl 溶液体系,得到 α 分别为 1.020 和 1.027,有机相中富集⁷Li;还有研究者^[4]得到的异戊醇/LiCl 溶液体系中,其 α 为 1.010,有机相中富集⁶Li。

这两者所得数据和锂同位素的富集方向存在质疑,需要进一步验证。Drury 等^[13]研究了异戊酮与 LiI 水溶液的体系,也没有同位素分离效应。此外,前苏联学者^[4]还研究了异戊醇/石油醚、异戊醇/饱和烃及异戊醇与 LiCl—30% 甲胺水溶液形成的萃取体系, α 都比较小。在络合—中性配位体协萃体系中,采用异戊醇/苯甲酰基丙酮和异戊醇/乙酰基丙酮体系,与相对应的有机溶剂含锂水溶液进行化学交换,其 α 分别可达 1.012 和 1.004。而在非水萃取体系 2—乙基己醇/全氟丁酸锂甲酰胺溶液与 2—乙基己醇—碘/碘化锂甲酰胺溶液中,发现 α 为零^[4]。总之,一般利用醇和酮作为主体萃取剂分离锂同位素,所报道的体系的 α 较小,原因可能是该类萃取剂中配位氧原子能力较弱,接近锂离子与水中水分子间的键合力,两者之间的零点振动能差异不明显。

3.2 烷基膦与磷酸脂类构成的溶剂萃取体系

常见的分离锂同位素的烷基膦和磷酸脂类构成的溶剂萃取体系主要包括以下 3 种,都含有强烈的给电子基团 P=O 磷酰氧基化合物:磷酸三丁脂(TBP)、三辛基氧化膦(TOPO)和磷酸二辛酯(DEHPA)。表 2 列出了已有文献报道的该类的溶剂萃取体系分离锂同位素的分离结果。

表 2 烷基膦与磷酸脂类构成的溶剂萃取体系分离锂同位素

Table 2 The lithium isotope separation by solvent extraction systems of alkyl-phosphines and phosphonates

有机相	水 相	α	参考文献
TBP—煤油	LiCNS	0	[14]
二苯甲酰甲烷—TOPO—十二烷	LiOH	1.003	[15]
TBP—煤油	LiX	0	[4]
TBP—煤油	0.15 ~ 3.0N LiCNS	0	[4]
DEHPA—煤油	0.2N LiCl	1.001	[4]
DEHPA—TBP—煤油	0.2N LiCl	1.010	[4]
DEHPA—甲基膦酸二异戊脂—煤油	0.2N LiCl	1.008	[4]
DEHPA—TOPO—煤油	0.2N LiCl	1.005	[4]
20% TBP—30% N ₅₀₃ —煤油	LiFeCl/HCl	—	[16]

自20世纪60年代开始,Martin等^[14]研究TBP/煤油与卤化锂水溶液的萃取体系, α 为零。Lee等^[15]在二苯甲酰甲烷/TOPO/十二烷与LiOH水溶液的萃取体系中,得到其 α 为1.003。前苏联学者^[4]研究了TBP/煤油与LiCNS水溶液的体系,其 α 也为零;后来改进的DEHPA/TBP煤油体系的 α 也很低。许庆仁等^[16]采用20% TBP/30% N_{503} 煤油与LiFeCl/HCl溶液构成的络盐共萃体系,也没有发现锂同位素分离效应。

研究表明,仅采用烷基膦与磷酸脂类构成的溶剂萃取体系来分离锂同位素,由于P=O本身的给电子能力较弱,一般这类螯合剂的分离系数较小,可考虑在体系中加入适当络合剂组成混合体系,以期获得较大的 α 值,更适宜的萃取体系有待深入研究。

3.3 冠醚类构成的溶剂萃取体系

冠醚类体系,主要包括冠醚和穴醚两大体系,是一类包含多个醚基团的大环有机化合物的总称。自1967年Pedersen等^[17]合成出一系列冠醚类化合物,并发现其能与碱/碱土金属离子形成稳定的、易溶于有机相的络合物以来,研究者将目光都聚集到冠醚类萃取体系分离锂同位素上。已报道冠醚类萃取体系分离锂同位素(见表3)。

Jepson等^[18]首次使用穴醚(2,2,1)对锂同位素进行分离,且 α 高达1.041,接近使用锂汞齐法的分离系数1.050。支克正等^[19]不仅验证Jepson利用穴醚(2,2,1)对锂同位素的萃取分离实验,且比较了3种不同络合剂,穴醚(2,1,1),穴醚(2,2,1)和穴醚(2,2,2)对锂同位素的分离系数,结果发现 α 的大小是,穴醚(2,2,1) > 穴醚(2,1,1) > 穴醚(2,2,2),这说明穴醚的空间尺寸及配位原子数的不同对锂同位素的分离效应有影响。此外,他们^[20]同时研究采用冠醚 C_{401} 进行锂同位素的分离,发现其交换速度快,有机相锂浓度高,分离系数可达1.030,具有开发成工业体系的前景。

考虑到穴醚合成相对复杂、价格昂贵及水溶性较强等因素,支克正等^[21]进一步研究了典型单环结构的冠醚,发现环己基-15-冠-5

体系的 α 最大,达到 1.030 ± 0.005 ,并初步归纳了冠醚结构,如孔径大小、冠醚的类型、冠醚主体上取代基等对锂同位素 α 的影响。同时,研究者认为冠醚的空间尺寸应该稍大于锂离子的直径,络合剂的主体结构有取代基可以增加其疏水性,增大其在有机相中的溶解度,从而达到增大对锂同位素的萃取能力和工业上的可操作性。

Nishizawa等^[22]详细考察了苯并-15-冠-5对不同的锂盐的分离效应,得到最高的 α 可达 1.044 ± 0.003 ,但各个体系锂的分配系数均较小。方胜强等^[23]报道了4,4'-二叔丁基二苯并-30-冠-10与LiSCN溶液组成的萃取体系,其单级的 α 可达 1.036 ± 0.004 ,且从生产角度看其具有交换速率快、倒相容易、络合剂的水溶性小的优点。之后,方胜强等^[24]继续探索了4-叔丁基苯并-15-冠-5在溶剂萃取分离锂同位素中的分离效应,在水相为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的LiSCN溶液条件下,其同位素分离系数为1.035,并发现有机相中冠醚的络合度 P 与体系分离系数 α 呈线性关系。

姜延林等^[10]还研究了8种锂盐-冠醚络合物的两相化学交换体系,证明了同位素 α 与两相中锂化合物的键强差相关,并提出 α 的大小与溶剂介电常数相关,最后获得了 α 高达1.042的锂盐与4-甲基-苯并-15-冠-5的交换体系。

Nishizawa等^[25]研究了不同空穴尺寸的冠醚溶剂萃取分离锂同位素,发现锂同位素的分离因子差异显著,其中使用12-冠-4得到的分离因子最高为1.057,苯并-15-冠-5及其衍生物都具有较大的分离系数,并提出计算各交换反应的焓变值得出其分离锂同位素的能力和通过改变溶剂体系来获得更大的分配系数。之后,考察以苯并-15-冠-5为络合剂的有机相,水相不同浓度氯化锂对其 α 影响,结果表明,随着水相锂盐浓度的增大,有机相中络合剂与锂的络合程度也增大, α 可达1.045。

傅立安等^[27]详细研究了多醚溶剂萃取体系中锂同位素的分离效应,重点考察了不同内结构、侧基、浓度冠醚、有机溶剂、锂盐阴离子、锂盐浓度等因素,发现冠醚的侧基、冠醚的浓

度、锂盐的浓度和溶剂改变,不影响 ε_p , 其中 $\varepsilon_p = (\alpha - 1) / [1 + 0.46(1 - P)]$; 并得出单环冠醚腔的直径约为 $2.6 \text{ \AA}$ 时锂同位素 α 最大, 锂盐阴离子对分配系数 D 和 α 都有影响。此外, 方胜强等^[28] 也考察了锂盐的浓盐效应, 发现在苯并 15-冠-5 与氯仿组成的萃取体系中, 当水相 LiBr 溶液浓度大于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, α 随 LiBr 浓度的增大而增大, 这说明在一定体系下增大水相锂盐浓度, 更有利于两相进行化学交换。

方胜强等^[29] 研究了对甲苯氧基联苯桥联双苯并-15-冠-5 分离锂同位素的能力, 并推断证实由单冠醚组成的多冠醚分离锂同位素的能力弱于单冠醚。还发现使用不同组成锂盐的混合可以提高萃取体系的 α , 可能的原因是不同的锂盐可发挥各自其优势, 分离效果在一定程度上叠加^[30]。该课题组又研究了以 4-叔丁基-苯并-15-冠-5 在硝基苯体系中萃取水相中的 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ ^[31], α 可达 1.036, 单次萃取率为 45%, 经过 13 级的萃取, 萃余水相锂浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 具备一定的工业化应用价值。

金建南等^[32] 以开链冠醚 PAIV 作为萃取剂, 在有机相为 40% 正辛醇-60% 磺化煤油体系对锂同位素的分离, 其分离系数最高可达

1.033, 但是分配系数较低。

Davoudi 等^[33] 首次将液液微萃取应用到锂同位素的分离中, 研究了苯并-15-冠-5 与四氯乙烯-丙酮组成的有机相体系, 发现其 α 可达 1.082 ± 0.002 , 是目前公开报道的最高的分离系数。

顾志国等^[34] 研究溶剂萃取分离锂同位素体系中, 应用难挥发性离子液体为溶剂, 并以 2,2'-双萘基-17-冠-5 为萃取剂, 考察不同的锂盐浓度、pH、温度、锂盐阴离子等因素, 锂同位素的单级 α 最高可达 1.046 ± 0.002 , 且分配系数得到提高, 并根据软硬酸碱理论及实验证明, LiCF_3COO 是最适合应用冠醚体系萃取分离锂同位素的锂盐。这种绿色的溶剂萃取体系的提出, 为后续科研提供了借鉴。

冠醚类化合物作为溶剂萃取法分离锂同位素中的萃取剂, 它们普遍具有较高的单级 α , 均具有工业分离锂同位素的前景。随着新的萃取体系的开发, 当冠醚及溶剂的回收循环利用技术趋于成熟, 其价格偏高及合成复杂等问题相对于工业分离锂同位素还是经济可行的, 因此利用冠醚类溶剂萃取体系分离锂同位素是非常具有应用前景的方法之一。

表 3 冠醚类构成的溶剂萃取体系分离锂同位素

Table 3 The lithium isotope separation by solvent extraction systems of the crown ethers

有机相	水 相	α	参考文献
二氧陆环	LiCl	1.026	[4]
穴醚[2,2,1]-氯仿	LiBr	1.026	[18]
穴醚[2,2,1]-氯仿	LiTFA	1.035	[18]
穴醚[2,2,1]-氯仿	LiTFA-HTFA	1.041	[18]
穴醚[2,2,1]-氯仿	2N LiTFA	1.037	[19]
穴醚[2,2,1]-氯仿	2N LiTFA-HTFA	1.035	[19]
穴醚[2,2,1]-氯仿	2N 苦味酸锂	1.028	[19]
穴醚[2,2,1]-氯仿	2N 乙酸锂	1.036	[19]
穴醚[2,2,1]-硝基苯	2N LiTFA-HTFA	1.037	[19]
穴醚[2,2,1]-硝基甲烷	2N LiTFA-HTFA	1.029	[19]
穴醚[2,1,1]-氯仿	2N LiTFA-HTFA	1.022	[19]
穴醚[2,1,1]-氯仿	2N LiTFA-HTFA	1.018	[19]
冠醚 C ₄₀₁	4mol · L ⁻¹ 含 Li 溶液 Li	1.030	[20]
15-冠-5-硝基苯	2N LiTFA-HTFA	1.025	[21]
环己基 15-冠-5-硝基苯	2N LiTFA-HTFA	1.030 ± 0.005	[21]

续表3-1:

有机相	水相	α	参考文献
叔丁基环己基-15-冠-5-硝基苯	2N LiTFA—HTFA	1.028 ± 0.004	[21]
氢化八甲基四氧 quaterene(油)-氯仿	2N LiTFA—HTFA	1.017	[21]
氢化八甲基四氧 quaterene(固)-氯仿	2N LiTFA—HTFA	1.016 ± 0.002	[21]
三甘酐双二苯胺-硝基苯	2N LiTFA—HTFA	1.012	[21]
三甘酐双二苯胺-硝基苯	2N LiTFA—HTFA	1.013	[21]
三甘酐双苯胺-硝基苯	2N LiTFA—HTFA	1.012	[21]
苯并-15-冠-5-氯仿	LiCl	1.012 ± 0.002	[22]
苯并-15-冠-5-氯仿	LiBr	1.014 ± 0.002	[22]
苯并-15-冠-5-氯仿	LiI	1.026 ± 0.002	[22]
苯并-15-冠-5-氯仿	LiSCN	1.032 ± 0.002	[22]
苯并-15-冠-5-氯仿	LiTFA	1.035 ± 0.002	[22]
苯并-15-冠-5-氯仿	LiDFA	1.023 ± 0.001	[22]
苯并-15-冠-5-氯仿	LiCH ₃ COO	—	[22]
4-4'-叔丁基二苯并30-冠-10	LiSCN	1.036 ± 0.004	[23]
4-叔丁基苯并-15-冠-5	1M LiSCN	1.035	[24]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-氯仿	LiBr	1.012	[24]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-氯仿	LiI	1.024	[24]
穴醚[2,2,1]-氯仿	LiTFA	1.042	[24]
苯并-12-冠-4-氯仿	LiCH ₃ COO	1.014	[10]
4-甲基-苯并-15-冠-5-氯仿	LiCCl ₃ COO	1.036 ± 0.0023	[10]
环己基-15-冠-5-1,1,1-三氯乙烷	LiCCl ₃ COO	1.035	[10]
苯并-15-冠-5-1,1,1-三氯乙烷	LiCCl ₃ COO	1.033	[10]
15-冠-5-1,1,1-三氯乙烷	LiCCl ₃ COO	1.027	[10]
二环己基-24-冠-8-氯仿	LiCCl ₃ COO	1.012 ± 0.005	[10]
二环己基-30-冠-10-氯仿	LiCCl ₃ COO	1.011 ± 0.005	[10]
穴醚[2,2,2]-氯仿	LiCCl ₃ COO	1.027 ± 0.005	[10]
4-甲基-苯并-15-冠-5-氯仿	LiCF ₃ COO	1.042	[10]
4-甲基-苯并-15-冠-5-1,1,2-三氯乙烷	LiCCl ₃ COO	1.036	[10]
4-甲基-苯并-15-冠-5-1,2-二氯乙烷	LiCCl ₃ COO	1.038	[10]
4-甲基-苯并-15-冠-5-甲基叔丁基酮	LiCCl ₃ COO	1.035	[10]
4-甲基-苯并-15-冠-5-甲基异丁基酮	LiCCl ₃ COO	1.041	[10]
4-甲基-苯并-15-冠-5-正十二烷	LiCCl ₃ COO	—	[10]
12-冠-4-氯仿	LiI	1.057	[25]
苯并-15-冠-5-氯仿	LiI	1.042	[25]
月桂氧甲基-15-冠-5-氯仿	LiI	1.04	[25]
甲苯氧基甲基-15-冠-5-氯仿	LiI	1.043	[25]
二环己基-15-冠-5-氯仿	LiI	1.028	[25]
苯并-15-冠-5-氯仿	>10M LiCl	1.045	[26]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiSCN	$1.026 \sim 1.028 \pm 0.003$	[27]
4-羟甲基-苯并-15-冠-5-硝基苯	LiSCN	1.030	[27]

续表 3-2:

有机相	水 相	α	参考文献
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiClO ₄	1.022 ± 0.002	[27]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-溴苯	LiSCN	1.022 ± 0.004	[27]
苯并-15-冠-5-氯仿	LiBr	1.012—1.032	[28]
4-甲基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiSCN	1.036—1.039	[28]
4-甲基-苯并-15-冠-5-碘苯-硝基苯	LiSCN	1.023—1.025	[28]
4-甲基-苯并-15-冠-5-溴苯-硝基苯	LiSCN	1.023—1.024	[28]
4-甲基-苯并-15-冠-5-氯仿	LiI	1.041—1.043	[28]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-硝基苯	LiClO ₄	1.027—1.046	[28]
对甲苯氧基联苯桥联双苯并-15-冠-5-氯仿	LiSCN	1.024	[29]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiSCN	1.023 ± 0.003	[30]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiSCN/LiNO ₃	1.029 ± 0.002	[30]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiSCN	1.029 ± 0.001	[30]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiSCN/LiNO ₃	1.034 ± 0.003	[30]
4-甲基-苯并-15-冠-5-氯仿	LiSCN	1.023 ± 0.002	[30]
4-甲基-苯并-15-冠-5-氯仿	LiSCN/LiNO ₃	1.026 ± 0.002	[30]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiClO ₄	1.024 ± 0.001	[30]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiClO ₄ /LiNO ₃	1.037 ± 0.001	[30]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiClO ₄	1.027 ± 0.003	[30]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-碘苯	LiClO ₄ /Li-EDTA	1.033 ± 0.003	[30]
4-叔丁基-苯并-15-冠-5-硝基苯	LiClO ₄	1.035	[31]
PAIV-40%正辛醇-60%磺化煤油	LiCl/HCl	1.021	[32]
PAIV-40%正辛醇-60%磺化煤油	LiBr/HBr	1.023	[32]
PAIV-40%正辛醇-60%磺化煤油	LiI/HI	1.033	[32]
PAIV-40%正辛醇-60%磺化煤油	LiTClA/HTClA	1.023	[32]
苯并-15-冠-5-四氯乙烯/丙酮	LiCl	1.082 ± 0.002 1	[33]
BN-17-5-C ₈ mimNTf ₂	LiTFA	1.046 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimNTf ₂	LiSCN	1.042 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimNTf ₂	LiI	1.039 ± 0.003	[34]
BN-17-5-C ₈ mimNTf ₂	LiBr	1.026 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimNTf ₂	LiCl	1.019 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimNTf ₂	LiDFA	1.024 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimNTf ₂	CH ₃ COOLi	1.001 ± 0.001	[34]
BN-17-5-C ₈ mimNTf ₂	LiNO ₃	1.022 ± 0.003	[34]
BN-17-5-C ₈ mimPF ₆	LiTFA	1.042 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimPF ₆	LiSCN	1.041 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimPF ₆	LiI	1.040 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimPF ₆	LiBr	1.024 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimPF ₆	LiCl	1.015 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimPF ₆	LiDFA	1.025 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimPF ₆	CH ₃ COOLi	1.001 5 ± 0.001	[34]
BN-17-5-C ₈ mimPF ₆	LiNO ₃	1.019 ± 0.003	[34]
BN-17-5-C ₈ mimBF ₄	LiTFA	1.041 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimBF ₄	LiSCN	1.039 ± 0.001	[34]
BN-17-5-C ₈ mimBF ₄	LiI	1.039 ± 0.001	[34]

续表 3-3:

有机相	水相	α	参考文献
BN-17-5-C ₈ mimBF ₄	LiBr	1.026 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimBF ₄	LiCl	1.011 ± 0.003	[34]
BN-17-5-C ₈ mimBF ₄	LiDFA	1.018 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimBF ₄	CH ₃ COOLi	1.000 2 ± 0.002	[34]
BN-17-5-C ₈ mimBF ₄	LiNO ₃	1.025 ± 0.002	[34]
BN-17-5-氯仿	LiTFA	1.040 ± 0.001	[34]
BN-17-5-氯仿	LiSCN	1.035 ± 0.002	[34]
BN-17-5-氯仿	LiI	1.034 ± 0.001	[34]
BN-17-5-氯仿	LiBr	1.018 ± 0.003	[34]
BN-17-5-氯仿	LiCl	1.002 ± 0.003	[34]
BN-17-5-氯仿	LiDFA	1.021 ± 0.002	[34]
BN-17-5-氯仿	CH ₃ COOLi	1.000 3 ± 0.002	[34]
BN-17-5-氯仿	LiNO ₃	1.015 ± 0.002	[34]

LiTFA—三氟醋酸锂;LiDFA—二氟甲基醋酸锂;C₈mim⁺—1-辛基-3-甲基咪唑阳离子;NTf₂⁻—双(三氟甲磺酰)亚胺阴离子;PF₆⁻—六氟磷酸根阴离子;BF₄⁻—四氟硼酸根阴离子;BN-17-5—2,2'-双萘基-17-冠-5

3.4 其它溶剂萃取体系

除了上述常见的几类溶剂萃取体系之外,还有一些单醚、酸、酯类、氮杂菲类及金属杂冠醚等萃取剂。已报道的这类锂同位素分离体系见表4。

前苏联科学家^[4]采用乙醚和乙酸戊酯为萃取剂对不同锂盐水溶液进行同位素的分离,结果发现 α 为零;之后,前苏联学者考察了庚酸和己酸在煤油中与有机酸锂溶液萃取体系,发现这两体系的 α 仅有1.003,都比较小。

陈耀焕等^[35-36]研究以萃取剂苏丹I为主体,在不同的协萃剂及稀释剂组成的有机萃取相与含锂碱性水溶液的锂同位素分离效应,发现由苏丹-I/TOPO/二甲苯与含Li水溶液的螯合-中性配位体系其 α 可达1.009。这表明当加入其它协萃剂可以获得更高的锂同位素分离系数,并提出螯合-中性配位体协萃体系的锂同位素分离效应与螯合剂及中性协萃剂的螯合及配位能力有关,且结构效应也颇有影响。

Grote等^[37]采用金属冠醚12-冠-3金属

络合物来分离锂同位素,最初没有发现分离效应,但通过调整取代基上的官能团,改变空间尺寸及位阻效应,具有了一定的锂同位素分离效应。

李在均等^[38]采用双离子液体溶剂萃取体系分离锂同位素,以4-甲基-10-羟基苯并喹啉为萃取剂,在优化萃取条件下 α 为1.019 ± 0.002。之后,他们^[39]采用以直链醚、联萘酚和7-(4-乙基-1-甲基辛基)8-羟基喹啉3种络合剂体系分离锂同位素,结果发现3个体系的最大单级 α 分别为,1.006 ± 0.002、1.007 ± 0.002和1.003 ± 0.002,均较小。此外,中国科学院上海有机化学研究所^[40]公开了一种分离锂同位素的方法,萃取效率高,适用于单级和多级萃取工艺,其萃取剂是一种苯并喹啉类化合物,与锂离子形成萃取剂-锂螯合物,其分离系数在1.023左右。

总体而言,上述萃取剂大多合成相对容易,价格相对便宜,单级同位素 α 较高。从长远角度考虑,这将为锂同位素的萃取分离开拓出新的道路,有其现实意义。

表 4 其它溶剂萃取体系分离锂同位素

Table 4 The lithium isotope separation by the other solvent extraction systems

有机相	水 相	α	参考文献
乙醚	$\text{LiNO}_3 - \text{HNO}_3$	0	[4]
乙酸戊酯	饱和或 2N $\text{LiCl} - 10\text{NHCl}$	0	[4]
乙醚—二特戊酰基甲烷	LiOH	1.003	[4]
庚酸—煤油	0.49N 庚酸锂	1.003	[4]
己酸—煤油	己酸锂	1.003	[4]
苏丹 I—TOPO—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.009	[35]
苏丹 I—TBP—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.045	[35]
苏丹 I—DBBP—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.006	[35]
苏丹 I—BDBP—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.007	[35]
苏丹 I—P350—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.007	[35]
苏丹 I—PBBP—邻二氯苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.008	[35]
苏丹 I—S—TOP—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.009	[35]
苏丹 I—N—HBPT—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.004	[35]
苏丹 I—TBP—四氯化碳	含 Li^+ 碱性溶液	1.005	[35]
苏丹 I—DBBP—环己烷	含 Li^+ 碱性溶液	1.006	[35]
苏丹 I—DBBP—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.007	[35]
苏丹 I—TOPO—甲基环己酮	含 Li^+ 碱性溶液	1.008	[35]
苏丹 I—异戊醇—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.006	[35]
苏丹 I—二异丁醇	含 Li^+ 碱性溶液	1.005	[35]
苏丹 I—邻甲基环己酮	含 Li^+ 碱性溶液	1.006	[35]
苏丹 I—正丙醚	含 Li^+ 碱性溶液	1.011	[35]
苏丹 I—三辛基氧化胺—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.008	[35]
苏丹 I—喹啉—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.005	[35]
苏丹 I—甲撑—双磷酸四丁酯—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.010	[35]
苏丹 I—甲撑—二己基氧化磷—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.008	[35]
苏丹 I—苯甲酰基甲基磷酸二丁酯—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.009	[35]
苏丹 I—2,3 丁二酮单肟—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.006	[35]
苏丹 I—1-硝基-2-萘胺—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.008	[35]
苏丹 I—1,10-菲罗啉—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.005	[35]
苏丹 I—2,4-戊二酮缩苯胺—二甲苯	含 Li^+ 碱性溶液	1.007	[35]
12-金属杂冠-3 络合物—氯仿	LiCl	0.958 ± 0.009	[37]
4-甲基-10-羟基苯并喹啉— $\text{D}(\text{i}-\text{C}_8)\text{IM}][\text{PF}_6]$	$\text{HCl} - \text{LiCl}$	1.023 ± 0.002	[38]
直链醚	LiCF_3COO	1.006 ± 0.002	[39]
联萘酚—煤油	LiCF_3COO	1.007 ± 0.002	[39]
7-(4-乙基-1-甲基辛基)8-羟基喹啉	LiCF_3COO	1.003 ± 0.002	[39]

DBBP—丁基磷酸二丁酯;BDBP—二丁基磷酸丁酯;P350—甲基膦酸二-(1-甲基庚酯); HCl —1-丁基-3-甲基咪唑氯化物; $\text{D}(\text{i}-\text{C}_8)\text{IM}][\text{PF}_6]$ —1,3-二异辛基咪唑六氟磷酸

4 总结与建议

锂作为人类未来能源和国家战略的高能元

素,对其同位素的分离显得尤为迫切。单一的以醇和酮、烷基膦及膦酸酯类为主体的萃取体系的分离系数在工业运用上一般偏小;而冠醚类和氮杂菲这两类络合剂的单级分离效果非常

可观,可通过系统地归纳、分析萃取有机相和水相的实验影响因素,包括萃取剂结构、溶剂性质、锂盐种类及浓度、协萃剂等,尽可能使锂在两相间的键合程度的差值加大。同时,依托盐湖锂产业链的形成,如中国科学院青海盐湖研究所成套的从高镁锂比盐湖卤水中离子选择迁移法提锂技术和溶剂萃取法从盐湖卤水提取千吨级高纯氯化锂的技术攻关课题,通过盐湖提锂技术的集成和产业线的形成,可以为高纯锂盐为原料进行萃取分离锂同位素提供充足的保障。为更快加速无汞分离溶剂萃取体系的开发,提出以下几点建议。

1)从实际生产中溶剂萃取体系的整体工艺的完整性来考虑和优化参数,使体系单级萃取容量增大,同时从分子角度对萃取剂进行设计和筛选。

2)具有满足传统有机溶剂萃取的设备需要进一步开发,或考虑添加对环境稳定的绿色溶剂—离子液体作为稀释剂,达到萃取体系的稳定性和安全性。

3)在溶剂萃取分离锂同位素的理论体系的构建上需要重点关注,如锂同位素在不同的溶液中的富集方向的不同、不同的介电常数溶剂和锂盐阴离子下的 α 及分配系数等不同问题都需要借助计算化学等手段继续研究。

4)组织对锂同位素分离的非汞方法的联合攻关,对青海、西藏的盐湖锂资源进行战略性规划,使锂元素的高值化利用能够率先完成,在未来的热核聚变、裂变的科研、开发领域赢得先机。

参考文献:

- [1] Bradshaw A M, Hamacher T, Fischer U. Is nuclear fusion a sustainable energy form[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2011, 86(9): 2770 – 2773.
- [2] Xiang Y, Zhu Z, Xiang X. Problems of Lithium Isotope Research in Salt Lake Study[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2014, 88(s1): 165 – 166.
- [3] National Research Council (US). Committee on Separations Technology, Transmutation Systems. Nuclear wastes: technologies for separations and transmutation[M]. National Academies Press, 1996.
- [4] 陈耀焕. 溶剂萃取分离锂同位素概况[J]. *稀有金属*, 1983, (4): 79 – 87.
- [5] 李廷伍. 化学交换法分离锂同位素[J]. *原子能科学技术*, 1990: 87 – 90.
- [6] 顾志国, 李在均, 杨杰. 锂同位素分离[J]. *化学进展*, 2011, (9): 1892 – 1905.
- [7] 刘华, 黄祚刚, 文珂, 等. 多齿络合法分离锂同位素的冠醚化学[J]. *有机化学*, 2013, 34(2): 316 – 324.
- [8] Bigeleisen J, Mayer M G. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1947, 15(5): 261 – 267.
- [9] Betts R H, Bron J. A Discussion of Partial Isotope Separation by Means of Solvent Extraction[J]. *Separation Science*, 1977, 12(6): 635 – 639.
- [10] 姜延林, 张心祥, 钱建华, 等. 锂盐—冠醚络合物化学交换体系中的同位素效应[J]. *原子能科学技术*, 1986, (1): 2 – 8.
- [11] Deb A K S, Ali S M, Shenoy K T, et al. Nano Cavity Induced Isotope Separation of Zinc: Density Functional Theoretical Modeling[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(8): 2472 – 2484.
- [12] Taylor T I, Urey H C. On the electrolytic and chemical exchange methods for the separation of the lithium isotopes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1937, 5(7): 597 – 598.
- [13] Drury J S. United States Atomic Energy Commission, 1951, Y – 785.
- [14] Martin F S, Holt R J W. Liquid-liquid extraction in inorganic chemistry[J]. *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1959, 13(4): 327 – 352.
- [15] Lee D A. Isotope Effect in chemistry Processes, *Advance in Chemistry, Series*, 1969, 89, 57.
- [16] 许庆仁. 从氯化镁饱和溶液中萃取锂的研究[J]. *有机化学*, 1979, (1): 13 – 33.
- [17] Pedersen C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(26): 7017 – 7036.
- [18] Jepson B E, Cairns G A. Lithium isotope effects in chemical exchange with (2,2,1) cryptand[R]. Mound Facility, Miamisburg, OH (USA), 1979.
- [19] 支克正, 窦富全, 朱建华, 等. 冠醚分离锂同位素研究 I. 锂盐—穴醚两相交换体系的锂同位素效应[J]. *原子能科学技术*, 1982, (6): 686 – 690.
- [20] 方胜强, 支克正, 傅立安, 等. 用冠醚 C_{401} 分离锂同位素[J]. *兰州大学学报: 自然科学版*, 1982, 18(4): 187.
- [21] 支克正, 窦富全, 杨坤山, 等. 冠醚分离锂同位素研究 II. 锂盐—冠醚两相交换体系的锂同位素效应[J]. *原子能科学技术*, 1983, (3): 347 – 352, 339.
- [22] Nishizawa K, Ishino S, Watanabe H, et al. Lithium isotope separation by liquid-liquid extraction using benzo-15-crown-5[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1984, 21(9): 694 – 701.

- [23] 方胜强,傅立安,张复昇,等. 4,4'-二叔丁基二苯并-30-冠-10 与硫氰酸锂络合过程中锂的同位素效应[J]. 核化学与放射化学,1984,(1):40.
- [24] 方胜强,支克正,傅立安等. 4-叔丁基二苯并-15-冠-5 液-液萃取法分离锂同位素[J]. 核化学与放射化学,1987,(3):142-147.
- [25] Nishizawa K, Takano T, Ikeda I, *et al.* Extractive separation of lithium isotopes by crown ethers[J]. Separation Science and Technology, 1988, 23(4-5):333-345.
- [26] Nishizawa K, Takano T. Extractive separation of lithium isotopes using benzo-15-crown-5. Effect of salt concentration[J]. Separation Science and Technology, 1988, 23(6-7):751-757.
- [27] 傅立安,方胜强,姚钟麒,等. 多醚液-液萃取体系中各种因素对锂的热力学同位素效应的影响[J]. 核化学与放射化学,1989,11(3):142-420.
- [28] 方胜强,傅立安. 多醚萃取体系中锂的同位素效应-盐浓效应[J]. 同位素,1991,(3):166-173.
- [29] 方胜强,高志昌. 对甲苯氧基联苯桥联双苯并-15-冠-5 分离锂同位素的能力[J]. 核化学与放射化学,1992,14(2):111-113.
- [30] 方胜强,傅立安. 冠醚萃取体系中锂的同位素效应-混合锂盐效应[J]. 同位素,1994,(3):168-171.
- [31] Fang S, Fu L. Extractive separation of lithium isotopes by 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 [J]. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 1994, 187(1):25-32.
- [32] 金建南,王全基,孟明礼,等. 用开链冠醚 PAIV 溶剂萃取分离锂同位素[J]. 四川大学学报:自然科学版,1999,(36):903-906.
- [33] Davoudi M, Mallah M H. Enrichment of ^6Li using dispersive liquid-liquid microextraction as a highly efficient technique[J]. Annals of Nuclear Energy, 2013, (62):499-503.
- [34] Sun X L, Zhou W, Gu L., *et al.* Liquid-liquid extraction to lithium isotope separation based on room-temperature ionic liquids containing 2,2'-binaphthyl-17-crown-5 [J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2015, 52(3):332-341.
- [35] 陈耀焕,严金英,吴甫炳,等. 溶剂萃取分离锂同位素研究 I. 苏丹 I-中性配位体协萃体系萃取分离锂同位素效应[J]. 原子能科学技术,1987,(4):433-440.
- [36] 陈耀焕,严金英,李永坤,等. 溶剂萃取分离锂同位素研究 II. 苏丹 I-中性配位体协萃体系萃取分离锂同位素效应探讨[J]. 原子能科学技术,1987,(5):536-544.
- [37] Grote Z, Wizemann H. D, Scopelliti R, *et al.* Lithium Isotope Separation by 12-Metallacrown-3 Complexes[J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2007, 633(5-6):858-864.
- [38] Xu J J, Li Z J, Gu Z G, *et al.* Green and efficient extraction strategy to lithium isotope separation with double ionic liquids as the medium and ionic associated agent[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 295(3):2103-2110.
- [39] 周文. 锂同位素萃取分离新体系的研究[D]. 无锡:江南大学,2014.
- [40] 中国科学院上海有机化学研究所. 一种用于分离锂同位素的萃取剂及其应用:中国. 103801194A [P]. 2014-05-21.

A Review of Separation of Lithium Isotopes by Solvent Extraction

XIAO Jiang^{1,2}, JIA Yong-zhong¹, YAO Ying¹, SHI Cheng-long¹, SUN Jin-he, XIE Shao-lei, JING Yan¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100049, China)

Abstract: The two naturally occurring isotopes of lithium (^6Li and ^7Li) occupy important roles in the atomic energy industry. Among the methods for the separation of lithium isotopes, solvent extraction is a method which not only have a higher isotope separation factor, but also is the most promising method expected to achieve industrial production with nontoxicity and higher efficient. Hence, in this paper, we simply illustrate the method of solvent extraction separation of lithium isotopes, and summarizes the alcohols and ketones, the alkylphosphines and phosphonates, the crown ethers and the other solvent extraction systems in the separation of lithium isotope. We also prospect its potential applications in separation of lithium isotopes and to develop a high-value utilization of lithium resources in salt lakes of Qinghai and Tibet.

Key words: Lithium isotopes; Separation; Solvent extraction