DOI:10.12119/j. yhyj.201904011

苯并 15 - 冠 - 5 - 离子液体体系多级逆流萃取 分离锂同位素研究

王兴权^{1,2,3}, 贾永忠^{1,2}, 姚 颖^{1,2}, 肖 江^{1,2,3}, 王 苏^{1,2,3}, 景 燕^{1,2} (1. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008; 2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心,青海 西宁 810008;3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要:锂的两种天然同位素(⁶Li和⁷Li)在能源、环境和国防安全等领域具有重要应用价值。以氯化锂溶液为原料,选用苯并15-冠-5和咪唑类离子液体体系对其进行了模拟逆流萃取实验,考察了多级逆流萃取过程中锂的萃取率和锂同位素分离系数的变化规律。同时,对锂同位素富集浓度和富集行为进了研究探讨。结果表明,经10级逆流萃取后,锂的萃取率和同位素分离系数有了明显提高,⁶Li富集在有机相,丰度提高了0.2996%。

关键词:锂同位素;多级萃取;离子液体;分离系数

中图分类号:0614.111;0611.7 文献标识码:A

锂是地球上最轻的金属,蕴藏量丰富,我国是 第三大锂资源生产国,其两种稳定的同位素⁶Li 和⁷Li的天然丰度分别为7.42%和92.58%^[1]。 由于⁷Li 的热中子吸收截面仅为0.037 b, 而⁶Li 的 热中子吸收截面高达940 b, ⁶Li 易被中子轰击后 生成氚和氦, 使氚(T) 在反应堆中不断增殖^[2]。 因此⁶Li 是必不可少的核聚变堆原料,重的同位 素⁷Li由于其极小的吸收截面被用来作为核聚变 反应堆的堆心冷却剂和导热的载热剂,⁷Li还可以 作为钍堆熔盐介质^[3]。利用物理性质和化学性 质上的细微差别进行锂同位素分离,其分离方法 大致可分为熔盐电解法、电磁法、激光分离、锂汞 齐法、溶剂萃取、离子交换色层分离等^[4]。其中, 锂汞齐法是唯一在工业上已获得应用的方法。然 而,锂汞齐法因使用大量剧毒汞而导致严重的环 境和安全问题,同时汞资源也有限,因此,各国研 究者们正在积极寻找其他更为安全高效的锂同位 素分离方法。

利用冠醚类萃取剂进行溶剂萃取法分离锂同 位素普遍具有较高的单级分离效应^[5]。最近,顾 志国等^[4]应用难挥发性离子液体代替了常规的 文章编号:1008-858X(2019)04-0070-07

有机试剂,考察了不同的锂盐浓度、pH、温度、锂 盐阴离子等因素对锂同位素分离的影响,在最佳 的条件下,锂同位素的单级 α 可达 1.046 ± 0.002,且分配系数较无离子液体萃取体系得到一 定的提高。俄罗斯科学院 ZHILOV 等^[7]研究了以 苯并 – 15 – 冠 – 5/氯仿为萃取有机相,分别和 LiCl 和 LiBF₄水相萃取分离锂同位素,发现其 α 分别为1.036 和1.030,并在以1H,1H,7H – 十二 氟 – 1 – 庚醇为有机溶剂相,利用萃取色谱进行多 级锂同位素分离系数的测定,可获得富集丰度大 于 30% 的⁶Li 有机相。

从目前报到的锂同位素分离研究中,很多研 究者考察的是不同萃取剂的单级分离效应,在已 搜索得相关文献中,选用 15 - 冠 - 5 作为主体构 架来分离锂同位素,单级普遍能取得较高的分离 系数,但是多级萃取后该萃取剂的分离效果鲜有 报道。串级实验是模拟逆流萃取的试验方法,对 于新的萃取体系,串级实验是验证萃取流程的必 要手段之一。本课题组^[8-12]利用冠醚化合物来 分离锂同位素已开展了大量的研究工作,应用具 有较高的稳定性和安全性的离子液体代替了常规

收稿日期:2017-11-28;修回日期:2018-01-18

基金项目:国家自然科学盐湖专项基金(U1407117)

作者简介:王兴权(1988 -),男,博士研究生,主要研究方向为盐湖锂资源的开发利用。Email:wxq408520@163.com。

通信作者:景 燕(1968-),女,研究员,主要从事盐湖资源分离提取和开发利用研究。Email:jingyan@isl.ac.cn。

的有机试剂并作为液液萃取的协萃剂取得了较好 的试验结果,由此本实验在做了条件优化的基础 上,选用苯并 15 - 冠 - 5(B15C5)为锂同位素萃 取剂,离子液体作为协萃剂,氯仿为溶剂,以单因 素实验所得的最佳分离条件为基础,考察多级逆 流萃取过程中锂的萃取率和锂同位素分离系数的 变化规律,计算锂同位素的富集浓度,探讨⁶Li和⁷ Li 的富集行为。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

苯并15-冠-5(99%,北京百灵威科技有限 公司),1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺 酰)亚胺盐(99%,中国科学院兰州化学物理研究 所),氯仿(99%,国药集团化学试剂有限公司), 氯化锂(99%,阿拉丁生化科技有限公司),原子 吸收光谱仪(AA800,美国 PE 公司),多接收电感 耦合等离子体质谱仪(MC - ICP - MS)(Neptune Plus, Thermo Fisher Scientific,德国)。

1.2 实验步骤

将离子液体和氯仿按体积比1:1混合均匀, 加入一定量的苯并15-冠-5,使冠醚浓度达到 0.2 mol/L,制备成萃取有机相。称取一定质量的 氯化锂,配置成含锂 0.5 mol/L 的水相溶液,然后 按 10级逆流萃取实验设计图(图 2),以相比 *R*(O/A) = 1进行操作。萃取反应过程在震荡器 上进行,萃取震荡时间为 1 h,得到的样品在转速 为 7 000 r/min 离心机上分相 10 min,每排有机相 和水相各取出 2 mL 进行下级实验,萃取试验结束 后,用原子吸收光谱法测定水相中萃取前后锂离 子浓度变化,计算出锂的萃取率,然后用浓硝酸和 高氯酸按体积比为 4:1混合对萃取后有机相进行 消解后,用高分辨电感耦合等离子体质谱仪测定 同位素的丰度,并按以下公式计算体系的萃取率、 分配比和分离系数。

71

$$E(\%) = \frac{C_0 \times V - C_e \times V}{C_0 \times V} \times 100 = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$
(1)
$$D = \frac{C_0 \times V - C_e \times V}{C_e \times V} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$
(2)

式中,*C*₀和 *C*_e分别表示萃取前后水相中锂离子的浓度;*V*_{aq}和 *V*_{org}分别代表液 - 液萃取时水相和有机相的体积。

$$\alpha = \frac{(^{7}Li/^{6}Li)_{aq}}{(^{7}Li/^{6}Li)_{org}}$$
(3)

图 1 为 10 级逆流萃取流程示意图,有机相和 水相两相逆流流动,每一相都和另外一相接触 10 次流出,其中有。是新鲜有机相,水。料液,按照本 图下脚标编码依次逆流接触。



图 1 10级逆流萃取流程示意图 Fig. 1 Process schematic of 10 - stage countercurrent extraction

图 2 为 10 级逆流萃取串级模拟实验图。圆 圈表示每次实验接触,圈内数数字表示级数,圈外 数字表示实验排数。当排数是级数的 3 倍减 2 时,串级实验从形式上刚刚开始模拟逆流萃取流 程,在排数为28排时,才模拟完整个10级逆流萃 取流程,由此,取萃取平衡后的29排至36排的水 相和有机相进行测定。



图 2 10 级逆流萃取串级模拟实验图解 Fig. 2 Simulation of cascade simulation of 10 - stage countercurrent extraction

2 结果与讨论

2.1 萃取率

将萃取平衡后的35排按从左到右的列数顺序 取出水1、水3、水5、水7和水9,各样品分别代表1级、 3级、5级、7级和9级萃取后的水相,在将萃取平衡 后的36排按从左到右列数顺序取出水₀、水₂、水₄、 水₆、水₈和水₁₀,各样品分别为0级,2级,4级,6级, 8级和10级萃取后的水相,然后取出萃取平衡后 30排,32排,34排,36排的水₁₀,为萃取10级达到 平衡以后水相平行样,然后将所有水相稀释一定倍 数后进行测定,结果如表1和图2所示。

Table 1 Changes of lithium salt concentration, extraction rate and partition coefficient during countercurrent extraction						
水相	Li ⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹)	E 萃取率/%	D分配比			
水。	3. 548	0	0			
水	3. 348	5.64	0.0597			
水2	3. 338	5.92	0.0629			
水,	3. 332	6.09	0.0648			
水4	3.304	6. 88	0.0738			
水5	3.300	6.99	0.0752			
水。	3. 298	7.05	0.0758			
水7	3. 291	7.24	0.0781			
水8	3.268	7.89	0.0857			
水,	3. 163	10. 85	0. 1217			
水10	3.032	14. 54	0. 1702			
水10	3.012	15. 11	0. 1780			
水10	2.975	16. 15	0. 1926			
水10	2.977	16.09	0. 1918			

表1 逆流萃取过程中锂盐浓度、萃取率和分配系数的变化



第4期

图 3 逆流萃取过程中水相中锂浓度萃取率和分配 系数的变化

Fig. 3 Changes of extraction rate and partition coefficient of lithium concentration in water phase during countercurrent extraction

在萃取过程中,两相以逆流方式进行接触传 质,水相中被萃取组分的浓度从1级到10级逐渐 降低,而有机相中被萃组分的浓度则从第1级到 第10级逐渐升高。大量实验表明,一般做到排数 相当于级数的三倍以上,萃取组分浓度就接近稳 定值。由此,从表中可以看出,随着萃取级数的增

加,水相中Li⁺浓度一直在减少,萃取率和分配比 逐渐增大,在达到10级萃取后,随着排数的增加, 4个平衡的水10中锂浓度基本保持不变,萃取率和 分配比液达到最大值,说明此时萃取过程已经趋 于平衡。

从图3中可以看出,随着萃取级数的增加,水 相中Li⁺浓度在第8级后下降较快,萃取率和分 配比也随之增大,这有可能是传质效率增大引起 的。整个萃取过程中,萃取率从1级时的5.64% 增加到最大值 16.15%,说明水相中 Li*不断萃取 进入有机相,有机相中富集的 Li⁺越来越多。

2.2 锂同位素分离系数

将萃取平衡后的36排按从右到左的列数顺 序取出有1、有3、有5、有7、有9,按从左到右的列数 顺序取出水2、水4、水6、水8和水10,再将萃取平衡 后的35排按从右到左的列数顺序取出有,,有4, 有6,有8和有10,按从左到右的列数顺序取出水1、 水3、水5、水7和水9,有机样品为1级至10级萃取 后有机相,水样为1级至10级萃取后水相。然后 取出 29 排、31 排、33 排和 35 排的有10,30 排、32 排、34 排和 36 排的水相,分别为 10 级萃取达到

盐湖研究

平衡以后的有机相和水相。最后用1.0 mol/L的 HCl将有机相反萃5次,将所得的水相蒸干,除去 HCl,再加入少量二次水,待 LiCl 晶体全部溶解 后,吸取一定量水溶液放入离心管中,在 7000 r/min离心机上分离5 min,吸取水相进行测 定,结果如表2和图4所示。

Table 2 Change of separation coefficient in countercurrent extraction					
水相	⁷ Li/ ⁶ Li	有机相	⁷ Li∕ ⁶ Li	分离系数	
水1	12.306	有1	12.078	1.018 9	
水2	12. 276	有2	12.055	1.018 3	
水3	12.280	有3	12.061	1.018 2	
水4	12. 284	有4	12.046	1.019 8	
水5	12. 282	有5	12.032	1.020 8	
水。	12. 293	有。	12.030	1.021 9	
水,	12.303	有7	12.042	1.0217	
水8	12.301	有8	12.005	1.024 7	
水,	12.309	有,	11.973	1.028 1	
水10	12. 338	有10	11.960	1.031 6	
水10	12. 335	有10	11.949	1.032 3	
水10	12. 342	有10	11.952	1.032 6	
水10	12. 338	有10	11. 954	1.032 1	

表2 逆流萃取过程中分离系数的变化 2 Change of separation coefficient in countercurrent extraction

从表中可以看出,水相中⁷Li/⁶Li的比值要比 有机相中大,说明水相中⁷Li多,富集的是⁷Li,而 有机相中富集的是⁶Li。





从图中可以看出,经多级逆流萃取后,水相中⁷Li/⁶Li的值与有机相中⁷Li/⁶Li的比值逐渐增大,分离系数从1级的1.0183增大到达到

1.032 6。说明,水相中富集的⁷Li 数量逐渐增多,同时有机相中⁶Li 的富集浓度也随之增大。

2.3 富集浓度

经10级逆流萃取平衡后,锂的萃取率达到 16.15%,锂同位素分离系数达到1.0326,通过测 试结果,可计算出10级后⁶Li的丰度。

设 10 级后有机相中⁶Li 的百分数为 X,⁷Li 的 百分数为 Y,取达到萃取平衡的水₁₀,取平均值,则 可得出 X + Y = 1, Y/X = 11. 954,从而求出 X =0.077 196,Y = 0. 922 803。由此,经 10 级逆流萃 取后,有机相中⁶Li 的丰度从原来的 7.42% 上升 到 7.719 6%,提高了 0.299 6%,⁷Li 的丰度从原 来的 92.58% 下降到 92.28%,说明该萃取体系和 逆流萃取过程能对⁶Li 和⁷Li 产生较好的分离效 应。

2.4 富集行为

在溶剂萃取分离锂同位素的过程中,同位素 的富集方向与体系中螯合剂与锂离子键合作用相 关。从实验结果可以看出⁶Li 富集在有机相,而

75

⁷Li富集在水相。根据软硬酸理论^[13]和 Beets 等^[14]理论,锂离子属于硬酸,醚键属于硬碱,萃取 过程中同位素交换反应的平衡常数 $K,K=1+k \times$ $|\Delta F|$ 。其中,k为常数, ΔF 是两相络合物中金 属一配位体的键力常数之差。一般而言,分子由 于热运动其中的原子会在平衡位置的附近作往复 运动。从经典力学出发,这类往复运动可看成是 谐振子的振动,其振动频率为公式(4)。

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_b}{\mu}} \tag{4}$$

式中,*k*_b为化学键的键力常数。一般来说,键 长越短,键级越大,表示键越强,*k*_b就越大。*μ*为 双原子的折合质量,见公式(5)。

$$\mu = \frac{m \times m^*}{m + m^*} \tag{5}$$

式中,m*和m分别为重和轻同位素质量。

由于 Li⁺的离子半径很小,电荷密度高,且 2s 和 2p 均为空轨道,因此其极易与水分子络合形成 稳定的四面体配位结构,以[Li(H_2O)₄]⁺结构状 态存在,根据上述经典力学振动模型及公式(4) 和公式(5),则有 $[Li(H,0)_4]^+$ 的振动频率要高 于冠醚与锂离子形成的螯合物体系,即冠醚体系 属于键弱相,有机相中更易富集⁶Li。冠醚中的给 体原子是氧原子,锂同位素分离效应取决于水相 和有机相两相间锂健力之差,重同位素⁷Li 富集于 锂健强的一相,在冠醚分离锂同位素体系中,锂离 子与冠醚中氧原子的相互作用力相较于水溶液与 锂离子的作用力弱,所以°Li 富集冠醚相,这和实 验结果吻合。不过锂同位素富集行为可能受给体 原子、尺寸效应以及溶剂、淋洗剂等多种因素共同 作用的影响,但对于富集机理目前只有推测,还未 见定论。

3 结 论

选用苯并15-冠-5为分离锂同位素的萃取 剂,1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚 胺盐为溶剂和协萃剂,氯仿为稀释剂构建的萃取 体系分离锂同位素,经模拟10级逆流萃取后,锂 的萃取率从5.64%提高到16.15%,锂同位素分 离系数达到1.0326,⁶Li丰度提高了0.2996%, ⁶Li富集于有机相。该萃取体系加入了离子液体, 为绿色分离工艺的探索提供了参考,并且萃取方 法简单易操作,具有良好的研究发展前景。

参考文献:

- Xiang Y, Zhu Z J, Xiang X J. Problems of lithium isotope research in salt lake study[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88 (S1):165-166.
- [2] Wu J Z, Sun B Y, Yang E B, et al. Lithium isotope separation method and single-stage separation factor measurement method thereof:103736395(A)[P].2014-04-23.
- [3] National Research Council (U. S.). Nuclear wastes: technologies for separations and transmutation [M]. Washington, D. C: National Academies Press, 1996.
- [4] 顾志国,李在均,杨杰. 锂同位素分离[J]. 化学进展,2011,
 (9):1892-1905.
- [5] 東玉珍,吴继宗,邓惟勤.冠状化合物在锂同位素分离中的应用[J].核化学和放射化学,2015,37(1):13-17.
- [6] 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' – binaphthyldiyl – 17 – crown – 5 [J]. Journal of Nuclear Science & Technology, 2015, 52(3):332 – 341.
- [7] Demin S V, Zhilov V I, Tsivadze A Y. Lithium and boron isotope effects in extraction systems [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 60(5):633-637.
- [8] 肖江,贾永忠,石成龙,等.化学交换法分离锂同位素研究 [J].化工进展,2017,36(1):29-39.
- [9] 肖江,贾永忠,姚颖,等.溶剂萃取法分离锂同位素研究进展[J].盐湖研究,2016,24(3):62-72.
- [10] Xiao J, Jia Y Z, Shi C L, et al. Liquid-liquid extraction separation of lithium isotopes by using room-temperature ionic liquids-chloroform mixed solvent system contained benzo - 15 crown - 5[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 223:1032 - 1038.
- [11] Xiao J, Jia Y Z, Shi C L, et al. Lithium isotopes separation by using benzo - 15 - crown - 5 in eco - friendly bextraction system[J]. Molecular Liquids, 2017, 241:946-951.
- [12] Shi C L, Jia Y Z, Xiao J, et al. Lithium isotope separation by liquid-liquid extraction using ionic liquid system containing dibenzo - 14 - crown - 4 [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 224:662 - 667.
- [13] 严峰,袁威津,李建新,等.冠醚化学交换分离锂同位素的 影响因素分析及进展[J].化工进展,2014,33(S1):47-56.
- [14] Robert H B, Jan B. A discussion of partial isotope separation by means of solvent extraction[J]. Separation Science & Technology, 1977, 12(6):635-639.

Multi-stage Countercurrent Extraction Separation of Lithium Isotopes Using Benzo – 15 – crown – 5/Ionic Liquid System

WANG Xing-quan^{1,2,3}, JIA Yong-zhong^{1,2}, YAO Ying^{1,2}, XIAO Jiang^{1,2,3}, WANG Su^{1,2,3}, JING Yan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute

of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Engineering and

Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining, 810008, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: The two natural isotopes of lithium, ⁶Li and⁷Li, have important application value in energy, environment, national defense security and so on. In this paper, a simulated reverse counter-current extraction experiment was carried out, in which lithium chloride solution was used as raw material, and benzo – 15 – crown – 5 and ionic liquids were used for extracting lithium ions from the solution. The experiment investigated the change rules of extraction efficiency for lithium ions and separation coefficient of lithium isotopes during the process of multi-stage countercurrent extraction, Moreover, we discussed about enrichment concentration and behavior of lithium isotope. The results showed that the extraction efficiency of lithium ions and separation coefficient of lithium ions and separation coefficient of lithium isotopes are obviously improved. ⁶Li is enriched in the organic phase and its enrichment rate increases by 0. 299 6%.

Key words: Lithium isotope; Extraction; Ionic liquids; Separation coefficient