

溶剂萃取法从浸出液中分离铷铯试验研究^①

黄鹏^{1,2}, 刘爽^{1,2}, 李健^{1,2}, 康健^{1,2}, 林璠^{1,2}, 白丁^{1,2}

(1.湖北省地质实验测试中心,湖北武汉430034; 2.稀土稀有稀散矿产重点实验室,湖北武汉430034)

摘要:采用t-BAMBP+二甲苯体系对某铷铯浸出液进行了萃取分离铷铯试验研究。结果表明:在t-BAMBP浓度30%、料液碱度(OH⁻)0.2 mol/L、萃取相比V₀/V_A=1、洗涤相比V₀/V_A'=1、室温萃取时间3 min条件下,对浸出液进行6级分馏萃取(2级萃取、4级洗涤)连续试验,有机相中铯萃取率达96.82%,88.27%的铷留在水相中,铷铯得到了较好分离。

关键词: t-BAMBP; 萃取; 分离; 铷; 铯

中图分类号: TF826.4

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2020.01.020

文章编号: 0253-6099(2020)01-0085-03

Experimental Study on Separation of Rubidium and Cesium from Leachate by Solvent Extraction

HUANG Peng^{1,2}, LIU Shuang^{1,2}, LI Jian^{1,2}, KANG Jian^{1,2}, LIN Fan^{1,2}, BAI Ding^{1,2}

(1.Hubei Provincial Geological Experimental Testing Center, Wuhan 430034, Hubei, China; 2.Key Laboratory of Rare Earth and Rare Minerals, Wuhan 430034, Hubei, China)

Abstract: The t-BAMBP+xylene system was used in the test on separating rubidium and cesium from a rubidium-cesium leachate by solvent extraction. In the test, the leaching liquid was subjected to a continuous test consisting of 6-stage fractional extraction (2-stage extraction and 4-stage washing) at room temperature, with the concentration of t-BAMBP at 30%, the basicity of the feed liquid (OH⁻) at 0.2 mol/L, the extraction phase ratio of V₀/V_A = 1, the scrubbing phase ratio of V₀/V_A' = 1, and the extraction time of 3 min, resulting in the extraction rate of cesium from the organic phase up to 96.82%, and 88.27% of rubidium remained in the water phase. It is shown that a better separation between cesium and rubidium has been achieved by this method.

Key words: t-BAMBP; extraction; separation; rubidium; cesium

铷和铯是具有较好光电特性和化学活泼性的稀有碱金属,在国防、医药、新能源、航空航天等领域有广阔应用。铷、铯作为稀有金属元素,分布广泛,常伴生赋存于锂云母、铯榴石、钾长石、盐湖卤水、地热水中^[1-4]。因此,矿石浸出液和卤水是分离提取铷、铯的主要来源。由于溶液中的铷、铯浓度通常较低,且与钾、钠等元素共存,这些离子属同一主族,离子半径相近,物理化学性质极为相似,使得它们的分离富集极为困难^[5-6]。

溶剂萃取法是目前最有应用前景的从溶液中分离提取铷铯的方法,研究最多的酚醇类萃取剂是t-BAMBP[4-叔丁基-2(α-甲苊基)-苯酚]。t-BAMBP对碱金属元素的萃取选择性好,且价格较便宜,反应迅速,可循环使用,因而被广泛用于铯、铷、钾的萃取分

离^[7-8]。湖北某低品位铷铯矿浸出液中Rb⁺、Cs⁺等有价元素含量低,K⁺、Na⁺等杂质含量很高,碱度(OH⁻)高,铷铯分离难度大。本试验以t-BAMBP+二甲苯的萃取体系,对该浸出液进行铷铯萃取分离研究。

1 实 验

1.1 原料、试剂及仪器

实验原料为湖北某铷铯矿浸出液,其化学成分见表1。

表1 铷铯浸出液主要成分/(g·L⁻¹)

Rb ⁺	Cs ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
0.92	0.38	0.88	35.10	39.68	0.018

① 收稿日期: 2019-08-20

基金项目: 湖北省地质局科研项目(KJ2016-7)

作者简介: 黄鹏(1986-),男,湖北咸宁人,硕士研究生,主要从事矿产资源综合利用研究。

试剂:4-叔丁基-2-苯酚(t-BAMBP,纯度大于90%),二甲苯(纯度大于99%),氢氧化钠(纯度大于96%),均为分析纯。

仪器:分液漏斗、康氏振荡器等。

1.2 实验原理

在碱性介质中,t-BAMBP 羟基上解离出 H^+ 与被萃取碱金属离子 M^+ 进行交换,生成的疏水性酚酸盐进入有机相中,从而实现有机相对碱金属离子的萃取^[9]。由于 t-BAMBP 对碱金属离子的萃取选择性取决于离子半径大小,而铯离子半径大于铷离子半径,可以实现 t-BAMBP 对铯、铷的选择性萃取^[10-11]。

1.3 实验方法

按照确定好的萃取条件将料液和有机相置于分液漏斗中,振荡分层^[12];待分相完全后,测定水相中 Rb^+ 、 Cs^+ 浓度,有机相中 Rb^+ 、 Cs^+ 浓度用差减法求得。然后计算铷铯萃取率(E)和分离系数($\beta_{Cs/Rb}$)^[13]。

2 结果与讨论

2.1 料液碱度对铷铯萃取分离的影响

t-BAMBP 为弱酸性取代苯酚萃取剂,需要在碱性条件下解离出 H^+ 与 Rb^+ 、 Cs^+ 进行交换^[4],完成萃取过程。在 t-BAMBP 浓度为 30%、萃取相比 $V_0/V_A = 1$ 、室温萃取 3 min 条件下,采用氢氧化钠调节料液碱度(OH^-),考察料液碱度(OH^-)对铷铯萃取分离的影响,实验结果如图 1 所示。

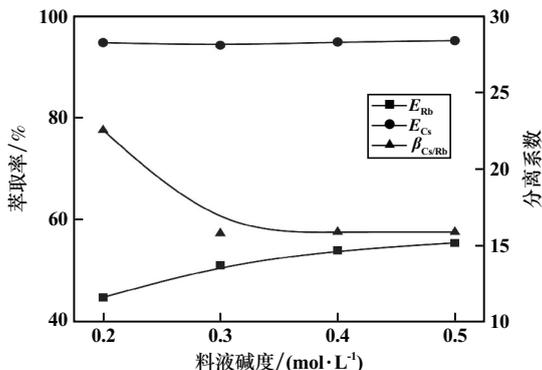


图 1 料液碱度(OH^-)对铷铯萃取效果的影响

从图 1 可以看出,当料液碱度 $C(OH^-) > 0.2$ mol/L 后,铯萃取率增加很少,而此时铷萃取率增加较快^[13]。 $\beta_{Cs/Rb}$ 随着料液碱度的提高而逐渐减小,当料液碱度 $C(OH^-) > 0.2$ mol/L 后, $\beta_{Cs/Rb}$ 快速下降。因此,选择料液碱度为 0.2 mol/L。

2.2 t-BAMBP 浓度对铷铯萃取分离的影响

料液碱度 0.2 mol/L,其他条件不变,t-BAMBP 浓度对铷、铯萃取分离效果的影响如图 2 所示。

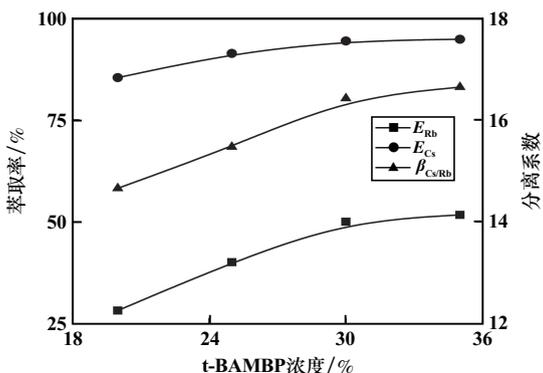


图 2 t-BAMBP 浓度对铷铯萃取效果的影响

从图 2 可以看出,铷铯萃取率随着 t-BAMBP 浓度增大而提高。当 t-BAMBP 浓度大于 25% 后,铯萃取率增加趋于平缓,而铷萃取率还在增加。 $\beta_{Cs/Rb}$ 随着萃取剂浓度增加迅速提高,当 t-BAMBP 浓度大于 30% 后, $\beta_{Cs/Rb}$ 增加很小。随着萃取剂浓度增加,有机相粘度逐渐增大,既增加萃取成本,又影响萃取分层速度。因此,选择有机相中 t-BAMBP 浓度为 30%。

2.3 萃取时间对铷铯萃取分离的影响

有机相中 t-BAMBP 浓度为 30%,其他条件不变,萃取时间对铷铯分离效果的影响如图 3 所示。

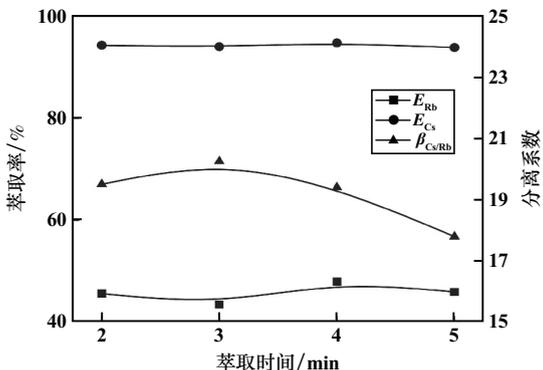


图 3 萃取时间对铷铯萃取效果的影响

从图 3 可以看出,萃取时间对铷、铯萃取率影响较小,随着萃取时间增加,铷、铯萃取率增加很少,表明 t-BAMBP+二甲苯体系萃取铷铯,萃取反应很快达到平衡。当萃取时间小于 3 min 时, $\beta_{Cs/Rb}$ 随萃取时间增加逐渐增大;当萃取时间超过 3 min 后, $\beta_{Cs/Rb}$ 急剧下降。因此,选择萃取时间为 3 min。

2.4 萃取相对铷铯萃取分离的影响

萃取时间 3 min,其他条件不变,萃取相对铷铯萃取分离的影响如图 4 所示。从图 4 看出,萃取相对铷铯萃取率影响显著,而对铯萃取率影响较小。当萃取相比 $V_0/V_A > 1$ 后,铯萃取率增加很少,而铷萃取率快速提高;当萃取相比 $V_0/V_A > 1.5$ 后,铷萃取率增加很少。

$\beta_{Cs/Rb}$ 随着萃取相比增大逐渐增加,当萃取相比 $V_0/V_A > 1$ 后, $\beta_{Cs/Rb}$ 变化不大。因此,选择萃取相比 $V_0/V_A = 1$ 。

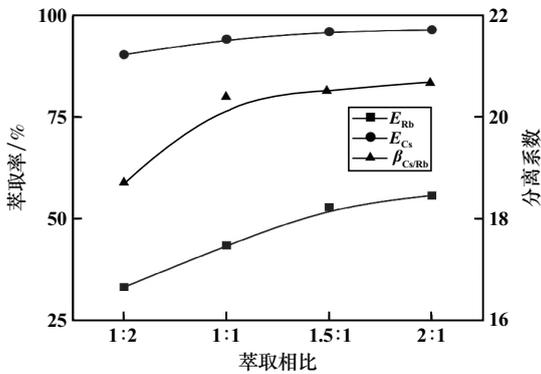


图4 萃取相比对铷铯萃取效果的影响

2.5 分馏萃取连续实验

根据单因素实验,选择在有机相中 t-BAMBP 浓度 30%、料液碱度 (OH^-) 0.2 mol/L、萃取相比 $O/A = 1$ 、洗涤相比 $O'/A' = 1$ 、洗涤液为 4 g/L 氢氧化钠溶液、室温萃取 3 min 条件下,对料液进行 6 级分馏萃取(2 级萃取、4 级洗涤)连续试验,所得萃铯余液主要成分见表 2。由表 2 可知,萃余液中 Rb^+ 浓度为 0.41 g/L, Cs^+ 浓度为 0.006 g/L,铯萃取率达 96.82%,88.27% 的铷留在水相中,铷铯得到了较好分离。

表 2 萃铯余液主要成分/(g · L⁻¹)

Rb^+	Li^+	Cs^+	K^+	Na^+
0.41	0.53	0.006	17.53	19.86

铯有机相用盐酸反萃,可以得到高纯度 CsCl 。含铷萃铯余液采用 t-BAMBP+二甲苯体系进行萃铷洗钾试验,可以进一步分离铷钾,得到高纯度的 RbCl ,从而实现了浸出液中铷铯的综合回收利用。

3 结 论

采用 t-BAMBP+二甲苯体系对某铷铯浸出液中低浓度铷铯进行萃取分离研究,得到最佳分馏萃取工艺

为:有机相中 t-BAMBP 浓度 30%、料液碱度 (OH^-) 0.2 mol/L、萃取相比 $O/A = 1$ 、洗涤相比 $O'/A' = 1$ 、洗涤液为 4 g/L 氢氧化钠溶液、室温萃取 3 min,在该工艺条件下对料液进行 6 级分馏萃取(2 级萃取、4 级洗涤),有机相中铯萃取率达 96.82%,88.27% 的铷留在水相中,铷铯得到了较好分离。

参考文献:

- [1] 王威,曹耀华,高照国,等. 铷、铯分离提取技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2013,33(4):54-58.
- [2] 陈尚清,石健,史振,等. 溶剂萃取法从卤水中提取铷、铯研究进展[J]. 盐科学与化工, 2017,46(6):45-49.
- [3] 陈杜娟,郭海宁,王志丰. 某铷矿中含铷黑云母的选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(5):61-64.
- [4] 魏大为,周清波. 柿竹园多金属尾矿中铷资源综合回收技术研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(5):72-75.
- [5] 宝阿敏. 盐湖卤水中低浓度铷(铯)的分离提取研究[D]. 北京:中国科学院大学青海盐湖研究所, 2018.
- [6] Jiawei Wang, Dehua Che, Wei Qin. Extraction of rubidium by t-bampb in cyclohexane[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(7):1110-1113.
- [7] 杨少华,赖晓晖,王君,等. t-BAMBP 萃取分离高钾钠卤水中的铷工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2015,6(5):17-21.
- [8] LIU Shiming, LIU Hehui, HUANG Yun-ning, et al. Solvent extraction of rubidium and cesium from salt lake brine with t-bampb-kerosene solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015,25(1):329-334.
- [9] Peng Xing, Guodong Wang, Chenyan Wang, et al. Separation of rubidium from potassium in rubidium ore liquor by solvent extraction with t-BAMBP[J]. Minerals Engineering, 2018(121):158-163.
- [10] 冯刚,徐本军,黄彩娟,等. 低浓度铷铯溶液萃取分离试验研究[J]. 矿冶工程, 2016,36(5):73-75.
- [11] Zheng Li, Yoko Pranolo, Zhaowu Zhu, et al. Solvent extraction of cesium and rubidium from brine solutions using 4-tert-butyl-2-(α -methylbenzyl)-phenol[J]. Hydrometallurgy, 2017(171):1-7.
- [12] 黄鹏,康健,刘爽,等. t-BAMBP 从萃铯余液中分离提取铷的工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2018,38(6):57-60.
- [13] 黄礼煌. 化学选矿(第2版)[M]. 北京:冶金工业出版社, 2012.

引用本文:黄鹏,刘爽,李健,等. 溶剂萃取法从浸出液中分离铷铯试验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):85-87.