

# t-BAMBP 从铯铷余液中分离提取铷的工艺研究\*

黄鹏<sup>1,2</sup>, 康健<sup>1,2</sup>, 刘爽<sup>1,2</sup>, 李健<sup>1,2</sup>, 林璠<sup>1,2</sup>, 白丁<sup>1,2</sup>

(1. 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034; 2. 稀土稀有稀散矿产勘查及综合利用重点实验室, 湖北 武汉 430034)

**摘要:**采用 t-BAMBP + 二甲苯体系对铯铷余液进行萃取分离提铷试验研究, 考察了料液碱度、萃取剂浓度、萃取相比、萃取时间等因素对萃取提铷效果的影响。结果表明: 在料液碱度为 0.4 mol/L, 有机相中 t-BAMBP 体积分数为 30%, 萃取相比  $V_0/V_A = 3:1$ , 洗涤相比  $V_0/V_A = 4:1$ , 常温萃取 3 min 的条件下, 对铯铷余液进行四级萃取四级洗涤萃取模拟试验, 铷的萃取率达 94.6%。采用多轮萃取可进一步提高反萃液中铷的纯度, 为得到高纯度铷盐提供了技术依据。

**关键词:** 铷; t-BAMBP; 铯铷余液; 萃取; 反萃

**中图分类号:** TF826+.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2018)06-0051-04

**DOI:** 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.06.010

## Study on Extraction and Separation of Rubidium from Cesium Raffinate by using t-BAMBP

HUANG Peng<sup>1,2</sup>, KANG Jian<sup>1,2</sup>, LIU Shuang<sup>1,2</sup>, LI Jian<sup>1,2</sup>, LIN Fan<sup>1,2</sup>, BAI Ding<sup>1,2</sup>

(1. Hubei Geological Experimental Testing Center, Wuhan 430034, China; 2. Rare Mineral Exploration and Utilization Key Laboratory, Wuhan 430034, China)

**Abstract:** T-BAMBP with xylene extraction system was applied to separate rubidium from Cesium Raffinate. The influences of feed liquid alkalinity, the extractant concentration, organic-aqueous phase ratio, extraction time on extraction and separation efficiency were investigated. The results show that extraction rate of rubidium after four staged countercurrent extraction and four staged rinse was 94.6%. The optimum conditions were 30% volume fraction t-BAMBP of organic extractant, 0.4 mol/L feed liquid alkalinity, extraction phase ratio of 3:1, rinse phase ratio of 4:1, extraction time of 3 min. The purity of rubidium in strip liquor can be further improved through multistage extraction. This study was technical basis for obtaining high purity rubidium salt.

**Key words:** rubidium; 4-tert-butyl-2( $\alpha$ -methylbenzyl)phenol; cesium raffinate; extraction; stripping

铷是一种非常活泼的稀有碱金属, 不仅在传统的电子器件、催化剂及特种玻璃等领域应用广泛, 而且在新能源、航空航天等高科技领域显示出极大的应用前景<sup>[1-3]</sup>。铷作为分散元素, 至今仍未发现单纯的铷矿, 而是以伴生状态赋存于锂云母、铯榴石、铯锂云母、光卤石、钾长石、盐湖卤水、地热水及海水

中<sup>[4-5]</sup>。由于没有独立的铷矿可以直接利用, 从浸出液和卤水中回收是获取铷的主要方式。从溶液中分离提纯铷的关键是去除其中性质极为相似的锂、钾、钠元素<sup>[6]</sup>。

目前, 溶剂萃取是从低含量铷溶液中分离富集铷的主要工业方法, 常用的萃取剂为 4-叔丁基-2

\* 收稿日期: 2018-2-26

基金项目: 湖北省地质局科研项目 (KJ2016-7)

作者简介: 黄鹏 (1986-), 男, 汉族, 湖北咸宁人, 工程师, 主要从事稀土稀有矿产资源综合利用技术研究。

-( $\alpha$ -甲苯基)苯酚( $t$ -BAMBP)。 $t$ -BAMBP是一种弱酸性取代苯酚萃取剂,已工业化生产,萃取性能优异,价格较便宜,被广泛用于铷、铯、钾的分离研究<sup>[7-10]</sup>。通城铷矿为一大型稀有金属矿,Rb<sub>2</sub>O品位为0.05%,Cs<sub>2</sub>O品位为0.021%,铷主要赋存在云母和长石中。对该矿采用“氯化焙烧—浸出”工艺提取铷,得到低含量的铷铯浸出液。该浸出液采用 $t$ -BAMBP+二甲苯体系进行萃铯洗铷试验,铯96.82%在有机相中,铷88.27%留在水相中,铷铯得到了较好的分离。本次试验溶液为萃铯洗铷之后的萃余液,该溶液铷含量低,钾钠含量较高,碱度(OH<sup>-</sup>)高,铷与钾钠分离难度大。本次试验以 $t$ -BAMBP+二甲苯的萃取体系,对萃铯余液中的铷进行萃取分离研究。

## 1 试验

### 1.1 原料、试剂及仪器

原料取自通城铷矿萃铯余液,主要化学成分见表1。

表1 萃铯余液主要成分/(g·L<sup>-1</sup>)

Table 1 Main content of cesium raffinate

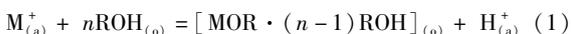
成分	Rb <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
含量	0.41	0.43	0.006	18.99	54.41

试剂: $t$ -BAMBP(纯度大于90%,北京瑞乐康分离科技有限公司);二甲苯(纯度大于99%,天津天力化学试剂有限公司);氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

仪器:250 mL梨形分液漏斗、康氏振荡器。

### 1.2 试验原理

$t$ -BAMBP是一种弱酸性取代苯酚萃取剂,在碱性条件下苯酚上的羟基解离出H<sup>+</sup>与被萃取碱金属离子M<sup>+</sup>以离子形式进行交换,生成疏水性酚酸盐,元素M<sup>+</sup>进入有机相。由于萃取剂 $t$ -BAMBP对碱金属离子的萃取难易程度不同,从而实现铷与其他伴生离子的萃取分离。 $t$ -BAMBP萃取碱金属的先后顺序依次为铯、铷、钾、钠,其反应为<sup>[11-12]</sup>:



### 1.3 试验方法

试验方法:设置好萃取条件,将萃取有机相和被萃水相置于250 mL分液漏斗中,在振荡器上振荡一

定时间,取出静置直至完全分层;待两相分层完全后分相,分析萃余水相中金属离子浓度,用差减法求出有机相中金属离子浓度。金属离子的萃取率和分离系数计算公式分别为<sup>[13]</sup>:

$$E = 100\% - \frac{C_a V_a}{CV} \times 100\% \quad (2)$$

$$\beta_{A/B} = \frac{[C_A]_0/[C_A]_a}{[C_B]_0/[C_B]_a} \quad (3)$$

其中: $C_a$ —水相中金属离子平衡总浓度,g/L; $C_0$ —有机相中金属离子平衡总浓度,g/L; $C$ —萃原液中金属离子浓度,g/L。 $V_a$ —平衡后金属离子水相体积,L; $V$ —萃原液体积,L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 料液碱度对萃取效果的影响

$t$ -BAMBP为弱酸性萃取剂,萃取分离铷、钾需在碱性介质中进行<sup>[14]</sup>。用NaOH调节料液碱度(OH<sup>-</sup>),研究料液碱度对铷钾萃取率和分离系数的影响。有机相中 $t$ -BAMBP的体积分数为30%,萃取相比为 $V_0/V_A = 3/1$ ,萃取时间为3 min。料液碱度试验结果如图1所示。

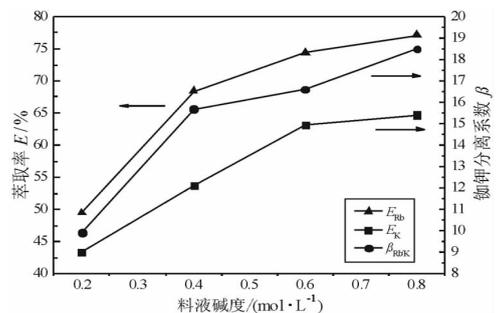


图1 料液碱度对铷钾萃取效果的影响

Fig. 1 Influence of feed alkalinity on rubidium and potassium extraction

从图1可以看出,料液碱度对铷、钾的萃取率有显著的影响,随着料液碱度的提高,铷、钾的萃取率先快速上升,后逐渐趋于平缓。铷的萃取率随着料液碱度的提高而迅速上升;当料液碱度 $C(OH^-) > 0.4$  mol/L后,铷的萃取率逐渐趋于稳定。钾的萃取率随着料液碱度的增加而迅速提高;当料液碱度 $C(OH^-) > 0.6$  mol/L后,钾的萃取率逐渐趋于平缓。铷钾分离系数随着料液碱度的提高而迅速上升,当料液碱度 $C(OH^-) > 0.4$  mol/L后,铷钾分离系数逐渐趋于平缓。因此,从铷钾的分离效果并结

合提高料液碱度所需的成本,选择料液碱度为 0.4 mol/L。

## 2.2 萃取剂浓度对萃取效果的影响

料液碱度为 0.4 mol/L,萃取相比为  $V_0/V_A = 3:1$ ,萃取时间为 3 min,考察 t-BAMBP + 二甲苯体系中萃取剂浓度对铷、钾萃取效果的影响。萃取剂浓度试验结果如图 2 所示。

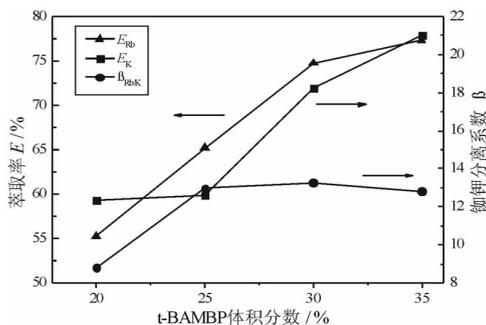


图 2 萃取剂浓度对铷钾萃取效果的影响

Fig. 2 Influence of extractant concentration on rubidium and potassium extraction

从图 2 可以看出,萃取剂浓度对铷、钾的萃取率有显著的影响,随着有机相中 t-BAMBP 体积分数的增大,铷、钾的萃取率迅速提高;当 t-BAMBP 体积分数大于 30%,继续增加萃取剂浓度,铷、钾的萃取率增大趋势趋于平缓。铷钾的分离系数随着萃取剂浓度的增加迅速增大,当 t-BAMBP 体积分数大于 25% 后,铷钾的分离系数增大趋于平缓,而后有小幅度下降。因此,考虑铷、钾的萃取分离效果和萃取剂成本,选择有机相中 t-BAMBP 体积分数为 30%。

## 2.3 萃取时间对萃取效果的影响

调节分液漏斗的振荡时间,考察萃取反应时间对铷钾分离效果的影响。t-BAMBP 体积分数为 30%,料液碱度为 0.4 mol/L,萃取相比为  $V_0/V_A = 3:1$ 。萃取时间试验结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,萃取时间对铷、钾的萃取率影响较小,随着萃取时间的增加,铷、钾的萃取率先小幅增加,后逐渐趋于平缓。当萃取时间小于 3 min 时,铷钾分离系数增加明显,当萃取时间超过 3 min 后,铷钾分离系数不再增加。因此,考虑铷钾分离效果和萃取成本,选择萃取时间为 3 min。

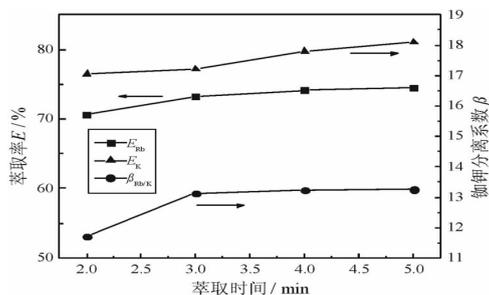


图 3 萃取时间对铷钾萃取效果的影响

Fig. 3 Influence of extraction time on rubidium and potassium extraction

## 2.4 萃取相对萃取效果的影响

控制有机相和水相的体积,得到不同的萃取相比,考察萃取相比的变化对铷钾萃取效果的影响。t-BAMBP 体积分数为 30%,料液碱度为 0.4 mol/L,常温下萃取 3 min。萃取相比试验结果如图 4 所示。

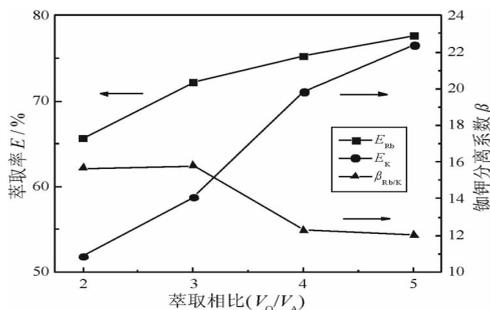


图 4 萃取相对铷钾萃取效果的影响

Fig. 4 Influence of phase ratio on rubidium and potassium extraction

从图 4 可看出,萃取相对铷、钾的萃取率有显著的影响,随着萃取相比的增大,铷、钾的萃取率都是逐渐增加。当萃取相比  $V_0/V_A > 3$  时,铷的萃取率增加趋缓;而此时,钾的萃取率有较大的增长趋势。当萃取相比  $V_0/V_A > 4$  时,钾的萃取率增加趋势变得平缓。铷钾分离系数随着萃取相比的增加逐渐减小,当萃取相比  $V_0/V_A > 3$  时,铷钾分离系数降低明显。当萃取相比  $V_0/V_A = 3$  时,有机相有较高的萃铷能力,且钾的萃取率较低,铷钾分离系数较大。因此,选择萃取相比为  $V_0/V_A = 3$ 。

## 2.5 多级分馏萃取模拟试验

在料液碱度为 0.4 mol/L、有机相中 t-BAMBP 体积分数为 30%、萃取相比  $V_0/V_A = 3:1$ 、洗涤液为 0.1 mol/L NaOH 溶液、洗涤相比  $V_0'/V_A' = 4:1$ 、常温萃取 3 min 的条件下,对料液进行四级萃取四级

洗涤萃取模拟试验,试验萃铷余液中  $Rb^+$  的浓度为 12.6 mg/L,  $Rb$  的萃取率为 94.6%。

表 2 铷萃余液主要成分 /( $g \cdot L^{-1}$ )

Table 2 Main content of rubidium raffinate

成分	$Rb^+$	$Li^+$	$Cs^+$	$K^+$	$Na^+$
含量	0.0126	0.299	0.000 8	11.15	37.27

以 1 mol/L 盐酸溶液为反萃剂,对含铷有机相进行 3 级逆流反萃,有机相与水相的相比为 5 : 1,单级反萃时间为 5 min,逆流反萃试验结果见表 3。

表 3 逆流反萃试验结果 /( $mg \cdot L^{-1}$ )

Table 3 Test results of rubidium counter-current extraction

成分	$Rb^+$	$Li^+$	$Cs^+$	$K^+$	$Na^+$
含量	570.3	0.16	11.11	29.61	144.3

铷有机相用 1 mol/L 盐酸反萃,在相比  $V_0/V_A = 5 : 1$  时,经三级逆流反萃,反萃率为 91.04%。

由于萃铷余液中钾钠含量较高,经过一轮萃取反萃试验后,还有少量的钾钠残留在反萃液中,使铷的纯度降低。铷反萃液进行新一轮的萃取反萃试验,可进一步提高反萃液中铷的浓度,降低杂质离子含量,提高铷盐的纯度。

### 3 结论

(1)在料液碱度为 0.4 mol/L、有机相中 t - BAMB P 体积分数为 30%、萃取相比  $V_0/V_A = 3 : 1$ 、洗涤相比  $V_0/V_A = 4 : 1$ 、常温萃取 3 min 的条件下,对含铷萃铷余液进行四级萃取四级洗涤萃取模拟试验, $Rb$  的萃取率达 94.6%。

(2)铷有机相用 1 mol/L 盐酸反萃,在相比  $V_0/V_A = 5 : 1$  时,经三级逆流反萃,反萃率为 91.04%,铷钾得到了较好的分离。

(3)t - BAMB P + 二甲苯体系对低浓度含铷萃铷余液有较好的萃取分离提铷效果。铷反萃液进行新一轮的萃取反萃试验,可进一步提高反萃液中铷的浓度,降低杂质离子含量,为得到高纯度铷盐提供

了技术依据。

### 参考文献:

- [1] 曹冬梅,张雨山,高春娟,等. 提铷技术研究进展[J]. 盐业与化工,2011,40(5):44-47.
- [2] 廖元双,杨大锦. 铷的资源和应用及提取技术现状[J]. 云南冶金,2012,41(4):27-30.
- [3] 黄东方,郑红,宝阿敏,等. t - BAMB P/磺化煤油萃取体系从盐湖卤水中萃取铷的动力学研究[J]. 盐湖研究,2017,25(1):49-56.
- [4] 曹耀华,高照国,王守敬,等. 从某难选铷矿石中提取铷[J]. 金属矿山,2011,5(12):83-87.
- [5] 刘丹. 花岗岩黑云母中铷的提取工艺研究[D]. 长春:吉林大学,2014.
- [6] Jiawei Wang, Dehua Che, Wei Qin. Extraction of rubidium by t - bambp in cyclohexane[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2015, 23(7):1110-1113.
- [7] 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(4):54-58.
- [8] 蒋颖,胡启阳,李新海,等. 合成副产物对 t - BAMB P 萃取铷铯的影响[J]. 稀有金属,2015,39(4):343-349.
- [9] 杨少华,赖晓晖,王君,等. t - BAMB P 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.
- [10] 尤志刚,王舒娅,李波,等. t - BAMB P 萃取微量铷的基础研究[J]. 化学试剂,2015,37(2):161-164.
- [11] Zheng li, Yoko Pranolo, Zhaowu Zhu, et al. Solvent extraction of cesium and rubidium from brine solutions using 4 - tert - butyl - 2 - (  $\alpha$  - methylbenzyl ) - phenol[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171:1-7.
- [12] LIU Shiming, LIU Hehui, HUANG Yunning, et al. Solvent extraction of rubidium and cesium from salt lake brine with t - bambp - kerosene solution[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 25(1):329-334.
- [13] 黄礼煌. 化学选矿:第 2 版[M]. 北京:冶金工业出版社,2012:156.
- [14] 杨锦瑜,古映莹,钟世安,等. 以 t - BAMB P 萃取分离铷钾的研究[J]. 有色金属,2008,60(2):55-58.

引用格式:黄鹏,康健,刘爽,等. t - BAMB P 从萃铷余液中分离提取铷的工艺研究[J]. 矿产保护与利用,2018(6):51-54.

HUANG Peng, KANG Jian, LIU Shuang, et al. Study on extraction and separation of rubidium from cesium raffinate by using t - BAMB P[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(6):51-54.