

t-BAMBP/磺化煤油萃取体系从盐湖 卤水中萃取铷的动力学研究

黄东方^{1,2}, 郑红^{1,4,5}, 宝阿敏^{1,2}, 刘泽宇^{1,2}, 段东平^{1,3}, 王舒娅¹,
李波¹, 王斌⁶, 杨晋生⁶, 范承亮⁶

(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. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院过程工程研究所,
北京 100190; 4. 重庆师范大学化学学院, 重庆 410331; 5. 青海师范大学, 青海 西宁 810008;
6. 青海联宇钾肥有限公司, 青海 格尔木 816099)

摘要:采用上升单液滴法, 进行盐湖卤水中萃取铷的动力学研究, 主要考察了比界面积、水相铷浓度和油相(*t*-BAMBP/磺化煤油)浓度对萃取速率的影响。通过比界面积的研究发现, *t*-BAMBP 萃取铷的过程由界面化学反应和相内化学反应共同控制; 通过对实验数据的非线性拟合, 得到了萃取体系的动力学方程, $R = 9.936 \times 10^{-7} [\text{Rb}^+]^{1.134} [t\text{-BAMBP}]^{2.190}$, 萃取速率对铷的反应级数为 $a = 1.134$, 对 *t*-BAMBP 反应级数 $b = 2.190$, 实验值和计算值的均方根误差为 1.735%。

关键词:铷; *t*-BAMBP; 萃取; 动力学

中图分类号: 0616

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2017)01-0049-08

铷作为一种重要的稀贵金属, 在能源、航空、化工催化、医药、军工等领域有着广泛的应用前景^[1-5]。我国青海和西藏等地区的盐湖卤水中含有丰富的铷资源, 其总体储量大, 平均浓度低且钾镁比高^[6]。如将我国丰富的铷资源进行有效高值化的利用, 具有重要的战略意义。近年来学者们对溶剂萃取法^[7-8]分离提取铷的方法研究较多, 而对铷萃取动力学的研究几乎为空白。因萃取动力学过程位于多相体系的物理化学、流体力学及两相间的质量传递的交叉处, 故研究具有一定的困难性和复杂性。进行盐湖卤水中铷萃取动力学研究, 可以为优化铷

的萃取工艺和操作条件提供指导, 为萃取设备选型和设计提供依据。

目前应用于萃取动力学的研究装置主要有恒界面池法、单液滴法、充分混合法和支撑液膜法等^[9-13]。由于上升液滴的装置制作简易、操作方便和易清洗等特点, 受到动力学研究者的青睐。本文采用上升单液滴法研究 *t*-BAMBP/磺化煤油体系^[14]从盐湖卤水中萃取铷的动力学, 主要考察了比界面积、水相铷浓度和有机相 *t*-BAMBP 浓度对铷萃取速率的影响, 求得反应级数和反应速率方程。

收稿日期: 2016-03-16; 修回日期: 2016-04-10

基金项目:青海省科技厅项目(2014-GX-218); 中国科学院“百人计划”基金资助项目(Y410021011); 西宁市科学技术局基金资助项目(2014-G-05); 国家自然科学基金项目(21267018); 重庆市教委科技项目(KJ130650); 青海省海西州科技局企业技术创新计划项目(2016-Q02)

作者简介:黄东方(1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为盐湖中稀贵金属的分离提取。

通信作者:郑红。Email: 365508681@qq.com。

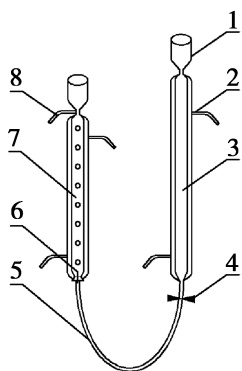
1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

氯化铷(光谱纯,国药集团化学试剂有限公司);*t*-BAMBP(纯度 $\geq 95\%$,北京瑞乐康分离有限公司);磺化煤油(工业级,湖北七八九化工厂);氢氧化钠(分析纯);盐酸(分析纯)。有机相组成为 *t*-BAMBP + 磺化煤油。

GBC-908 原子吸收光谱仪,澳大利亚 GBC 科学仪器公司;AB204-S 分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;SHY-2A 恒温器,金坛市医疗器械厂;移液管;分液漏斗等。

1.2 实验装置及实验方法



1 - 高位槽;2 - 恒温水夹套;3 - 进料柱;
4 - 流量控制阀;5 - 连接软管;6 - 钢针喷嘴;
7 - 萃取柱;8 - 溢流支管

图 1 上升液滴法实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus of rising drop technique

上升液滴法的实验装置如图 1 所示,主要由进料柱、萃取柱、钢针喷嘴和橡胶软管 4 部分组成。实验时,首先从进料槽口处加入有机相使其充满进料柱,通过控制阀排走管路中的气泡,将配好的水相溶液沿萃取柱柱壁流入萃取柱,泵入恒温水使实验在恒温条件下进行。打开流量控制阀,有机相凭借两相高度差在重力作用下从进料柱下端的软管进入萃取柱柱底,经钢针喷嘴逐滴溢出,水相的铷通过液滴发生

萃取反应;液滴到达柱顶形成连续相,并从溢流支管流出,从取样口收集一定量的溢出液,用 1.0 mol/L 的 HCl 按体积比 $\text{O/A} = 1:1$ 反萃,取反萃水相用原子吸收光谱法测定样品中 Rb^+ 含量;酸碱中和滴定法测定 H^+ 浓度。

实验中采用 100、200、300、400、500mm 5 种不同高度的萃取柱,通过改变萃取柱的高度来改变有机相液滴和水相的接触时间。记录液滴上升时间(t)、取样时间内液滴溢出的数目(N),并测定这段时间内液滴的总体积(V_z),可通过公式(3)计算出钢针喷嘴的比界面积。控制液滴的生成速率为 $(33 \pm 2) \text{ 滴/min}$,每次取样后,放出两柱中物料,用乙醇和水清洗各部件并晾干。

2 萃取速率测定和数据处理

设定速率常数 R 为单位时间内通过单位面积进入有机液滴中铷的量(单位 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

$$R = \frac{dm_o}{A dt} \quad (1)$$

因为 $dm_o = dc_o \times V$,所以,

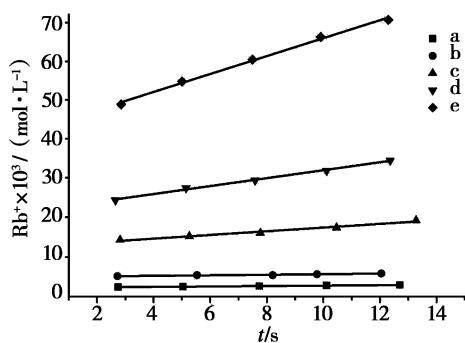
$$R = \frac{V}{A} \frac{dc_o}{dt} \quad (2)$$

其中, $V = \frac{4}{3} \pi r^3$; $A = 4 \pi r^2$; $V_z = V \times N$;故,

$$\frac{V}{A} = \sqrt[3]{\frac{V_z}{36 \pi N}} \quad (3)$$

式中, dm_o 和 dc_o 分别是有机相液滴通过萃取柱前后铷的变化量(mol)和液滴内铷浓度的变化(mol/L); dt 为有机相液滴在水相中的运行时间(s),即液滴从离开钢针喷嘴至柱顶两相界面处消失所用的时间; V 和 A 分别是有机相液滴的体积(mL)和表面积(cm^2); r 为有机相液滴的半径(cm); V_z 为实验过程中收集有机相液滴总体积(mL); N 为收集液滴的总滴数。

在一定的实验条件下,通过改变萃取柱的长度,改变有机相液滴与水相接触的时间,可以获得一组 c_o 和 t 的数据,通过线性拟合得到 dc_o/dt 值,从而计算出萃取速率 R (图2)。单液



- a $[Rb^+] = 0.2718 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 斜率 = 0.061 90;
 b $[Rb^+] = 0.5345 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 斜率 = 0.072 66;
 c $[Rb^+] = 1.230 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 斜率 = 0.571 0;
 d $[Rb^+] = 2.510 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 斜率 = 1.1814;
 e $[Rb^+] = 4.785 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 斜率 = 2.666 8

图2 有机相中铷浓度 $[Rb^+]$ 与时间 t 的关系

Fig. 2 The relationship between $[Rb^+]$ and time

滴法研究动力学的条件是远离萃取平衡, Horne等^[15]已在实验中证实逆向传质速率远远小于正向传质速率,因此本实验所呈现出的反应速率均为正向传质速率实验,忽略了逆向传质过程。此外,本实验中忽略了萃取过程中水相铷浓度的变化,在恒定的两相组成下,铷的萃取速率可以表示如下,

$$R = k[Rb^+]^a[t\text{-BAMBP}]^b \quad (4)$$

式中, k 是反应速率常数; $[Rb^+]$ 和 $[t\text{-BAMBP}]$ 分别是水相铷浓度 (mol/L) 和有机相 $t\text{-BAMBP}$ 浓度 (mol/L); a 和 b 是待定系数。

3 实验结果与讨论

3.1 比界面对萃取速率的影响

为了确定萃取反应速率是由相内化学反应控制, 还是由相界面化学反应控制, 或者二者共同控制, 本实验研究了比界面面积 a (a 为球体的表面积与体积之比) 对萃取速率 R 的影响。若萃取反应发生在相界面处, 则 R 随比界面面积增大而增大; 若反应发生在两相主体, 则萃取速率 R 与比界面面积 a 无明显关系。

固定水相中铷浓度为 $1.230 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,

有机相 $t\text{-BAMBP}$ 浓度为 1.005 mol/L , 通过改变钢针喷嘴的大小来改变液滴比界面积的大小, 以此来测定比界面积对铷萃取速率的影响, 实验结果如表 1 所示。结果表明, 在比界面面积区间为 $17.24 \sim 21.93 \text{ cm}^{-1}$ 时, 随着比界面面积的增大, 铷的萃取速率 R 增大; 在比界面面积区间为 $21.93 \sim 27.26 \text{ cm}^{-1}$ 时, 随着比界面面积的增大铷的萃取速率减小; 在 $17.24 \sim 27.26 \text{ cm}^{-1}$ 整个区间内, dc/dt 随着比界面面积的增大而增大; V/A 为比界面面积的倒数, V/A 随比界面面积的增大而减小, 且在比界面面积区间为 $21.93 \sim 27.26 \text{ cm}^{-1}$ 时, V/A 减小的趋势大于 dc/dt 增大的趋势, 故萃取速率 R 在整个区间内呈现先增大后减小的趋势。因此, 对于所研究的盐湖卤水体系, $t\text{-BAMBP}$ 萃取铷的反应由界面反应和相内化学反应共同控制。

3.2 水相铷浓度对萃取速率的影响

固定比界面面积 a 为 21.93 cm^{-1} , 有机相 $t\text{-BAMBP}$ 浓度为 1.005 mol/L , 在 $0.2718 \sim 4.785 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 范围时, 考察水相铷浓度对萃取速率的影响, 实验结果列于表 2 中。由表 2 可以看出, 在水相铷浓度较低时 ($0.2718 \sim 1.230 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), 萃取速率随水相铷浓度的增加呈缓慢增长趋势; 在水相铷浓度较高时 ($1.230 \sim 4.735 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), 萃取速率随着水相铷浓度的增加呈明显的增长趋势; 在整个浓度区间内, 萃取速率随着水相铷浓度的增加都是呈现增大趋势的。当使用同一铷浓度水相进行动力学实验时, 随着萃取时间的增大, 有机相中铷浓度也增大; 当萃取时间固定时, 随着水相铷浓度的增大, 有机相中铷浓度增大。因此, 当比界面面积 a 基本不变时, 随着水相铷离子浓度的增加, 铷的萃取速率 R 增大。

3.3 有机相 $t\text{-BAMBP}$ 浓度对铷萃取速率的影响

固定比界面面积 a 为 23.75 cm^{-1} , 水相铷浓度为 1.005 mol/L , 有机相 $t\text{-BAMBP}$ 浓度在 $0.1030 \sim 2.023 \text{ mol/L}$ 范围时, 实验结果如表 3 所示。从表 3 看出, 随着有机相 $t\text{-BAMBP}$ 浓度

表 1 比界面积对铷萃取速率的影响

Table 1 Effect of interfacial area on extraction rate

a/cm^{-1}	t/s	$(\text{Rb}^+)_{\text{o}} \times 10^5 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$V/A \times 10^2 / \text{cm}$	$dc/dt \times 10^6 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$R \times 10^7 / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
17.24	4.88	7.196	5.802	2.848	1.652
	9.68	8.231			
	11.02	8.851			
	13.44	9.413			
	17.24	10.71			
20.92	3.70	8.728	4.771	4.800	2.294
	7.44	10.55			
	9.01	11.38			
	10.10	11.71			
	13.49	13.16			
21.93	3.55	9.968	4.560	5.139	2.343
	4.97	11.07			
	7.72	11.89			
	9.30	12.88			
	12.21	14.65			
27.26	2.44	10.37	3.669	5.688	2.087
	4.85	11.68			
	7.54	13.05			
	8.89	13.93			
	10.90	15.28			
45.44	2.43	11.33	2.201	6.896	1.518
	4.69	12.76			
	7.64	13.83			
	8.49	15.15			
	10.90	17.35			

表 2 水相铷浓度对铷萃取速率的影响

Table 2 Effect of concentration of rubidium aqueous phase on extraction rate

$[\text{Rb}^+]_{\text{a}} \times 10^3 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	t/s	$(\text{Rb}^+)_{\text{o}} \times 10^5 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$V/A \times 10^2 / \text{cm}$	$dc/dt \times 10^6 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$R \times 10^7 / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
0.271 8	2.75	2.849	21.93	6.187	1.357
	5.04	2.948			
	7.74	3.147			
	10.12	3.323			
	12.70	3.434			
0.534 5	2.72	6.102	21.91	7.261	1.670
	5.53	6.371			
	8.20	6.543			
	9.78	6.657			
	12.05	6.868			

续表 2:

$[\text{Rb}^+]_a \times 10^3 /$ (mol · L ⁻¹)	t/s	$(\text{Rb}^+)_o \times 10^5 /$ (mol · L ⁻¹)	$V/A \times 10^2 / \text{cm}$	$dc/dt \times 10^6 /$ (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)	$R \times 10^7 /$ (mol · cm ⁻² · s ⁻¹)
1.23 0	2.82	16.86	21.92	57.11	12.53
	5.27	17.96			
	7.77	18.98			
	10.47	20.50			
	13.28	22.72			
2.51 0	2.65	28.69	21.93	181.1	39.72
	5.15	32.36			
	7.58	34.63			
	10.11	37.49			
	12.36	40.53			
4.78 5	2.85	57.21	21.92	266.7	58.46
	5.01	63.98			
	7.49	70.46			
	9.90	77.20			
	12.29	82.32			

的增加, dc/dt 随着有机相 *t*-BAMBP 浓度的增加而快速增大, 萃取速率 R 增大明显。因为在水相 Rb^+ 浓度确定的情况下, 增加有机相中 *t*-BAMBP 浓度可增大有机相和水相 Rb^+ 的结合概率, 使形成萃合物 $\text{RbOR} \cdot 3\text{RbOH}$ 的概率显著增大。

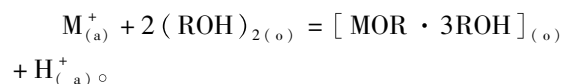
采用 Levenberg-Marquardt 算法, 对各反应物浓度以及此条件下所得的反应速率数据进行非线性回归, 可以得到式(4)的各反应级数 $a = 1.134$, $b = 2.190$, 传质系数 $k = 9.936 \times 10^{-7}$ 。在本实验条件下, 动力学方程可以确定为 $R = 9.936 \times 10^{-7} [\text{Rb}^+]^{1.134} [t\text{-BAMBP}]^{2.190}$ 。将计算值(R_c)和实验值(R_e)列于表 4 中, 由均方根误差 $RMSE$ 来评估两者的离散程度, 计算公式如下,

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^9 (R_c - R_e)^2}{9}} \quad (5)$$

由公式(5)得出本实验萃取速率计算值和实验值的均方根误差为 1.735%。

由萃取速率方程 $R = 9.936 \times 10^{-7} [\text{Rb}^+]^{1.134} [t\text{-BAMBP}]^{2.190}$ 可知, 本实验中水相铷浓度的反应级数 1.134, 近似为一级反应; 而有机相反应级数为 2.190。据文献报

道^[15], 用 *t*-BAMBP 从盐湖卤水中萃取铷时, 主要发生了以下反应:



溶剂萃取法从水相中提取铷的机理是, Rb^+ 与 *t*-BAMBP 上的酚羟基的 H^+ 交换生成络合物, 将水相中的铷转移到有机相中, 对有机相中的铷进行反萃, 以实现铷的分离提取。若认为铷的萃取产物为 $[\text{MOR} \cdot 3\text{ROH}]$, 从理论上分析水相中铷浓度对萃取速率的级数是一级的, 与实验值很接近; 有机相 *t*-BAMBP 对萃取速率的级数应该近似为三级, 而实验值明显偏小。因为萃取反应在远离萃取平衡条件下进行, 部分萃取剂以其它的形式存在而未形成络合产物, 所以有机相的反应级数比理论上偏小。

4 结 论

t-BAMBP/磺化煤油萃取体系从盐湖卤水中萃取铷的动力学研究得出以下结论:

1) 铷的正向萃取速率随着水相铷浓度和油相萃取剂 *t*-BAMBP 浓度的增大而增大, 萃取速率对铷的反应级数为 $a = 1.134$, 对 *t*-BAMBP

表 3 有机相萃取剂 *t*-BAMBP 浓度对铷萃取速率的影响Table 3 Effect of *t*-BAMBP concentration in organic phase on extraction rate

$[t\text{-BAMBP}]_o /$ (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)	t / s	$[\text{Rb}^+]_o \times 10^5 /$ (mol · L ⁻¹)	$V/A \times 10^2$ /cm	$dc/dt \times 10^6 /$ (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)	$R \times 10^7 /$ (mol · cm ⁻² · s ⁻¹)
0.103	3.14	0.498 4	21.93	8.238	1.807
	6.36	0.662 2			
	9.36	0.891 5			
	12.75	1.233			
	15.22	1.474			
0.512	2.85	3.777	21.90	28.42	6.224
	5.75	4.434			
	8.49	5.426			
	11.9	6.161			
	14.29	7.052			
1.005	2.82	16.86	21.89	53.01	11.60
	5.27	18.43			
	7.77	18.98			
	10.47	20.50			
	13.28	22.72			
1.510	2.67	24.32	21.92	65.01	14.25
	5.29	25.97			
	7.86	27.54			
	10.25	28.99			
	12.88	31.06			
2.023	2.54	36.68	21.93	123.3	27.04
	4.89	38.13			
	7.27	39.97			
	9.48	41.22			
	11.85	42.89			

表 4 萃取速率实验值和计算值的比较

Table 4 The comparison of experimental and calculated values of the extraction rate

$[\text{Rb}^+]_a \times 10^3 /$ (mol · L ⁻¹)	$[t\text{-BAMBP}]_o /$ (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)	$R_e \times 10^7 /$ (mol · cm ⁻² · s ⁻¹)	$R_c \times 10^7 /$ (mol · cm ⁻² · s ⁻¹)	RMSE/%
0.2718	1.005	1.357	1.326	1.783
0.5344	1.005	1.670	1.738	
1.230	1.005	12.53	10.83	
2.510	1.005	39.72	37.29	
4.785	1.005	58.46	59.15	
1.230	0.103	1.807	1.774	
1.230	0.512	6.224	6.531	
1.230	1.510	14.25	15.13	
1.230	2.023	27.04	28.25	

反应级数 $b = 2.190$;

2) 20 °C 时, *t*-BAMBP/磺化煤油体系从盐湖卤水中萃取铷的动力学速率方程为, $R = 9.936 \times 10^{-7} [\text{Rb}^+]^{1.134} [t\text{-BAMBP}]^{2.190}$;

3) 通过对萃取速率实验值和计算值的比较可算出两者的均方误差为 1.735%, 本实验对萃取速率的求解是可信的。

参考文献:

- [1] Wang J, Che D, Qin W. Extraction of rubidium by *t*-BAMBP in cyclohexane[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(7):1110–1113.
- [2] 尤志刚,王舒娅,李波,等. *t*-BAMBP 萃取微量铷的基础研究[J]. 化学试剂, 2015, 37(2):161–164.
- [3] 周园,李丽娟,吴志坚,等. 青海盐湖资源开发及综合利用[J]. 化学进展, 2013(10):1613–1624.
- [4] Kordjazy N, Haj-Mirzaian A, Amiri S, *et al.* Elevated level of nitric oxide mediates the anti-depressant effect of rubidium chloride in mice[J]. European Journal of Pharmacology, 2015, 762:411–418.
- [5] Zhang N, Gao D L, Liu M M, *et al.* Rubidium and Cesium Recovery from Brine Resources[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1015:417–420.
- [6] 郑绵平,卜令忠. 盐湖资源的合理开发与综合利用[J]. 矿产保护与利用, 2009(1):17–22.
- [7] Tan X M, Zhang L Z, Zhang X F. Research on Separating Rubidium from Deep Potassium-Rich Old Brine by Solvent Extraction[J]. Applied Mechanics & Materials, 2015, 700:572–575.
- [8] 杨玲,王林生,赖华生,等. 不同稀释剂中 *t*-BAMBP 萃取铷铯的研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(4):627–632.
- [9] 余静,王志刚,邱海浪,等. 萃取净化废水中铈的动力学研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(2):436–440.
- [10] 高灿,刘冬,申龙,等. 中空纤维支撑液膜法提取林可霉素的研究[J]. 现代化工, 2014 34(7):120–123.
- [11] 孙思修,刘桂华. 溶剂萃取动力学研究方法—高速搅拌法[J]. 化学通报, 1994(11):46–49.
- [12] 王琬迪,吕建华,尹波,等. 单液滴法研究溶剂萃取动力学进展[J]. 天津化工, 2012, 26(6):5–9.
- [13] Horner D E, Mallen J C, Thiel S, *et al.* Interphase transfer kinetics of Uranium using the drop method, lewis cell, and kinetics mixer[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals, 1980, V19(1):103–109.
- [14] 尤志刚,王舒娅,李吉生,等. 碱性体系 *t*-BAMBP 萃取微量铷及热力学函数研究[J]. 盐湖研究, 2016, 24(1):38–42.
- [15] 陈正炎,陈富珍. *t*-BAMBP 萃取铷,铯反应机理及热力学函数研究[J]. 稀有金属, 1995(5):330–333.

Extraction Kinetics of Rubidium from the Salt Lake Brine with *t*-BAMBP/Sulfonated Kerosene

HUANG Dong-fang^{1,2}, ZHENG Hong^{1,4,5}, BAO A-min^{1,2}, LIU Ze-yu^{1,2}, DUAN Dong-ping^{1,3},

WANG Shu-ya¹, LI Bo¹, WANG Bin⁶, YANG Jin-sheng⁶, FAN Cheng-liang⁶

(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. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;

3. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China;

4. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing, 410331, China;

5. Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining, 810008, China;

6. Qinghai Lianyu Potash Co., Ltd., 816099, China)

Abstract: The extraction kinetics of rubidium from salt lake brine system with *t*-BAMBP has been investigated through Rising Drop Method. The influence of the interfacial area, concentration of the aqueous phase rubidium and concentration of oil phase (*t*-BAMBP/sulfonated kerosene) on the extraction rate were studied. By studying the effects of different interfacial areas on the extraction rate, it's indicated

that the process of *t*-BAMBP extraction of rubidium by interfacial chemical reaction and phase chemical reaction in the joint control. The rate equation of extracting rubidium determined by non-slope analysis was $R = 9.936 \times 10^{-7} [\text{Rb}^+]^{1.134} [t\text{-BAMBP}]^{2.190}$. Extraction rate of reaction order of $a = 1.134$, *t*-BAMBP reaction order of $b = 2.190$. The root mean square error of the experimental and calculated values of the extraction rate constants was 1.735%.

Key words: Rubidium; *t*-BAMBP; Extraction; Kinetics

(上接第 36 页)

Physicochemical Properties and Species Distribution of Aqueous Rubidium Pentaborate solutions

MIAO Jun-tao^{1,2}, FANG Yan¹, FANG Chun-hui¹, ZHU Fa-yan¹, LIU Hong-yan^{1,2}, ZHOU Yong-quan¹,
GE Hai-wen¹, SUN Peng-chao^{1,2}, ZHAO Xiao-chan^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academic of Sciences, Xinning, 810008, China;*

2. *University of Chinese Academic of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: Hydrated rubidium pentaborate was precipitated via evaporating solution of rubidium carbonate and boric acid in stoichiometric proportions. The chemical composition and structural information about the synthesized compound were achieved using different methods of powder X-ray diffraction, Raman spectroscopy, TG/DTG/DSC and atomic absorption spectroscopy. Physicochemical properties including density, electrical conductivity and pH of aqueous rubidium pentaborate solutions, have been accurately determined at temperature of 298.15 and 333.15 K, respectively. Furthermore, the empirical equations were used to fitting with these experimental data. On the basis of these, the change rules of the physicochemical properties with temperature and concentration were investigated. According to the equilibrium constants reported in literature and experimental pH data, the polyborate anion distribution were given by Newton iteration, besides, the speciation among deferent anions in solution were speculated.

Key words: Rubidium pentaborate; Physicochemical properties; Polyborate distribution; Polyborate anion