

卤水中分离提取铷、铯的研究进展

闫明,钟辉\*,张艳  
(成都理工大学材料与化学化工学院,四川成都 610059)

摘要:对采用沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法从卤水中提取铷、铯进行了综述,对所述技术的优缺点进行了探讨,指出离子交换法具有实际的应用价值。  
关键词:铷;铯;卤水;分离  
中图分类号:TQ131 文献标识码:A 文章编号:1008-858X(2006)03-0067-06

铷、铯具有很强的化学活性和优异的光电效应性能,在电子器件、催化剂、特种玻璃、生物化学及医药等传统应用领域中有较大的发展,在磁流体发电、热离子转换发电、离子推进发动机、激光能转换电能装置、铯离子云通讯等新兴应用领域中,也显示了强劲的生命力。

铷、铯工业生产的基本原料主要以铯榴石、锂云母等固态矿为主,其提取过程较复杂,成本高,能耗大。由于卤水中铷铯以离子形式存在,因而其提取铷、铯工艺相对简单,成本低,耗能少,是目前铷铯工业技术发展趋势。

我国藏北高原盐湖、柴达木盆地盐湖卤水和油气田水中铷、铯储量大,但含量低(平均含10.8 mg/L铷、0.034 mg/L铯),且卤水中存在的铷、铯常与钾、钠、锂、钙、镁等元素共生,这些共生元素物理、化学性质都与铷、铯十分接近,因此给分离提取带来一定困难,长期以来,利用盐

湖卤水提取铷、铯并未得到充分重视,造成资源的严重浪费。因此,合理利用盐湖中铷、铯资源具有十分重要的意义,也成为了目前我国盐湖界的研究热点。

目前分离提取方法主要有沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法等。本文将从这三个方面对铷和铯的分离方法进行简要综述。

1 沉淀法

铷、铯离子能与某些沉淀剂(如杂多酸、络合酸盐、卤化物、矾类等)反应产生沉淀,通过控制沉淀剂浓度、酸度等条件可使铷、铯与其他杂质分离,也可使铷和铯分离。盐湖卤水中铷、铯含量低,故利用沉淀法直接在卤水中提取铷、铯的研究并不多,但此法可用于分析目的或粗产品的进一步提纯。各种沉淀剂的应用情况及特点如表1。

表1 提取铷、铯常用沉淀剂的应用及特点  
Table 1 Application and properties of various precipitants for the separation of rubidium and cesium

| 沉淀剂    | 沉淀形式                                               | 应用        | 优点       | 缺点      |
|--------|----------------------------------------------------|-----------|----------|---------|
| 硅钼(钨)酸 | $Rb_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot Cs_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ | 光卤石中提取铷、铯 | 对铷、铯沉淀率高 | 沉淀组成不恒定 |
| 氯铂酸    | $Cs_2(PtCl_6)$                                     | 铯的分析      | 对铯的沉淀率高  | 试剂费用高   |

收稿日期:2005-12-19

作者简介:闫明(1980-),男,硕士,主要从事盐湖资源综合利用研究。

续表:

| 沉淀剂      | 沉淀形式                                                                                                               | 应    用               | 优    点                                    | 缺    点           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------|------------------|
| 四氯化锡     | $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6, \text{Cs}_2\text{SnCl}_6$                                                               | 锂云母中提取铷、铯            | 过程简单                                      | 时间长, 损失大         |
| 三氯化铋     | $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$                                                                                | 铯榴石中提取铯 光卤石中提取铷、铯    | 过程简单                                      | 价格昂贵             |
| 碘铋酸钾 (钠) | $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$                                                                                 | 粗产品提纯铯的分析            | 产品纯度达 99%, 分离效果优于硅钼 (钨) 酸法 <sup>[1]</sup> | 过程复杂, 需用四氯化锡重复提纯 |
| 氯化碘      | $\text{RbICl}_2, \text{CsICl}_2$                                                                                   | 粗产品提纯                | 产品纯度达 99.9%                               | 需数次重结晶           |
| 硫酸铝      | $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 光卤石中提取铷、铯<br>铯榴石中提取铯 | 不污染环境                                     | 过程复杂             |

2 离子交换法

离子交换法是卤水中分离提取铷、铯的重要手段。此法工艺简单, 回收率高, 选择性好, 与其它方法相比有较大优越性。近年来不断有新的具有选择吸附性能的离子交换剂出现, 特别是无机离子交换剂, 具有选择性好, 抗辐射等优点, 进展十分迅速。

2.1 无机离子交换剂

2.1.1 天然(人造)沸石

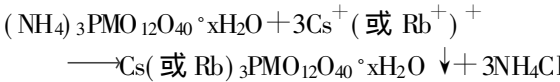
沸石是具有离子交换性能的晶状铝硅酸盐, 化学通式为  $\text{M}_x\text{D}_y[\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_{n-(x+2y)}\text{O}_{2n}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (M 为碱金属或一价阳离子, D 为碱土金属或二价阳离子), 其分子孔道直径通常为 0.3 ~ 1.3 nm。由于其矿物结构有较大的比表面积和孔体积, 因而具有良好的吸附、离子交换性能。其中天然斜发沸石对碱金属离子具有理想的交换顺序即  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。青海盐湖研究所研究了用斜发沸石无机离子吸附剂从盐湖卤水中提取铷、铯的工艺并取得了成功, 工艺流程如图 1<sup>[2]</sup>。

由于沸石资源丰富, 价格低廉, 其对  $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  相对交换量可达 1.023 mmol/g、1.063 mmol/g, 并可从大量稀溶液中分离富集  $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ , 且不需消耗大量能源, 这一特性已受到人们的重视。但  $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  在洗脱溶液中的富集及产品的纯度等问题还有待进一步解决。

2.1.2 杂多酸盐

此类交换剂主要有磷钼酸盐(磷钼酸铵

$\text{AMoP}$ 、磷钼酸锆  $\text{PMoZr}$ )、磷钨酸盐(磷钨酸铵  $\text{APW}$ 、磷钨酸锆  $\text{PWZr}$ )、砷钼酸盐、硅钼酸盐等, 其中对磷钼酸铵  $\text{AMoP}$  的研究比较广泛。磷钼酸铵组成为  $[(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ , 磷原子处于由 4 个氧原子包围的正四面体核心,  $\text{PO}_4^{3-}$  为正四面体居正六面体的中心, 正六面体的 12 个棱的中点被钼原子占据, 每个钼原子实际占有 3 个氧原子, 并排成正八面体。这样  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  形成多孔球状结构, 球体间以内聚力聚集在一起,  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{H}_2\text{O}$  缔合充填于球体间隙中。只有大体积的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  等可在无机酸介质中与  $\text{NH}_4^+$  发生交换作用, 反应式为



自贡化工研究所研究了用磷钼酸铵无机离子交换剂从威远气田水中提取铷、铯的工艺并取得了成功。利用磷钼酸铵提取铷、铯能耗低、分离效率高、工艺简单、工艺流程如图 2<sup>[3]</sup>。

用一般方法制备的磷钼酸铵颗粒太细, 机械强度差, 进行柱操作时液体不易通过。近年来, 用溶胶—凝胶方法制备的球形复合交换剂引起了人们的关注。这种方法可以将交换剂复合到凝胶小球中或凝胶小球的表面上, 使交换剂颗粒变大。秦玉楠<sup>[4]</sup>制备了利用新型磷钼酸铵(粒状, 用微球硅胶载体成形)离子交换剂, 从制盐母液中直接提取出氯化铯和氯化铷。储昭升等<sup>[5]</sup>用溶胶—凝胶的方法制备了磷酸钛—五氧化二锑—磷钼酸铵球形复合无机离子交换剂。臧春梅<sup>[6]</sup>采用溶胶—凝胶方法合成水合二氧化钛微球, 以此为基体合成出水合二氧化钛—

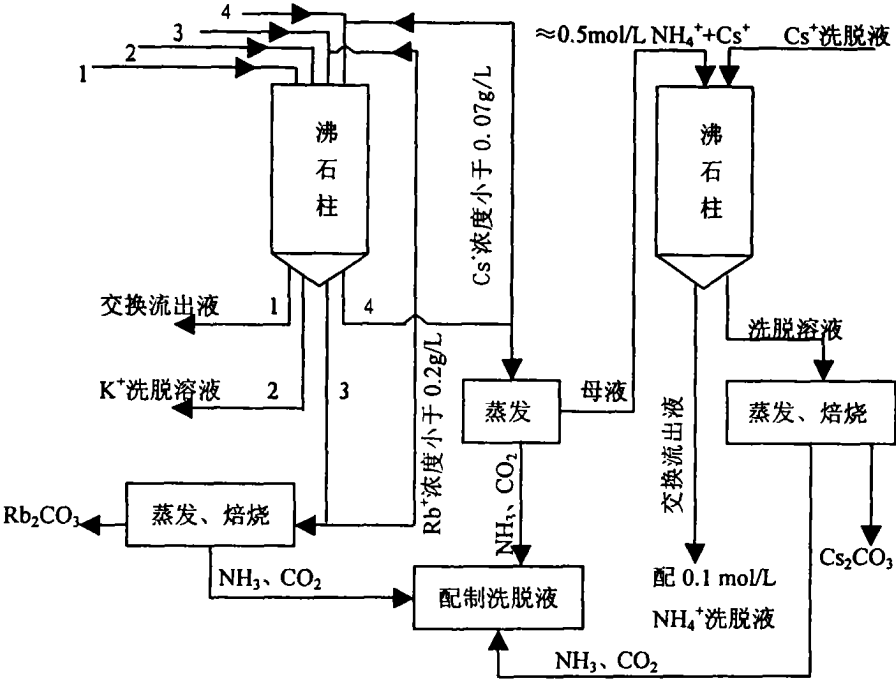


Fig 1 Flowsheet for separation of  $K^+$ ,  $Rb^+$  and  $Cs^+$  from the brines by zeolite

1-交换液; 2-0.1 mol/L  $NH_4^+$  洗  $K^+$  液; 3-1.0 mol/L  $NH_4^+$  洗  $Rb^+$  液; 4-4.0 mol/L  $NH_4^+$  洗  $Cs^+$  液

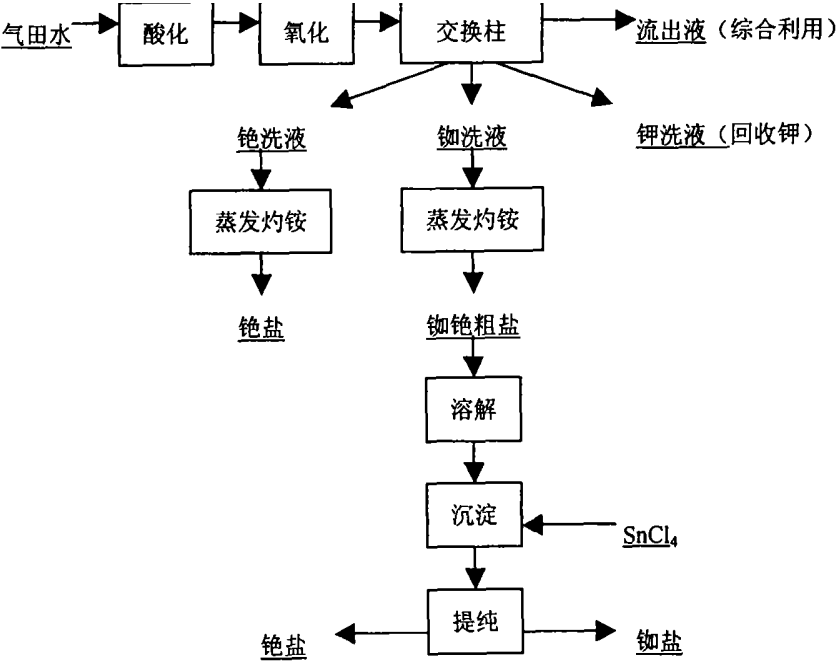


Fig 2 Process for separation of Rb and Cs by use of AMoP

磷钼酸铵球形复合无机离子交换剂,并研究了复合交换剂的组成和稳定性,测定了不同交换条件下其对  $Cs^+$  的交换性能。李玉红<sup>[7]</sup>研究了水合五氧化二锡—磷钼酸铵复合无机离子交换

剂的制备和交换性能,并用 X 射线衍射分析法和 x 射线能谱分析法测定了交换剂的组成和结构。孙兆祥<sup>[8]</sup>研究了衍型复合无机离子交换剂磷铋酸—磷钼酸铵的制备和对 Cs<sup>+</sup> 的交换性能。

复合交换剂成型好且稳定,有良好的选择性和较高的交换容量。但湿凝胶小球干燥时体积收缩很大,一些复合材料的凝胶小球干燥时容易破碎。因而同时具有良好的离子交换性能及机械性能的球形复合无机离子交换剂仍然十分缺乏。

此外,对铷、铯具有选择性的交换剂还有金属亚铁氰化物<sup>[9,10]</sup>、磷酸锆<sup>[11]</sup>、钛硅化合物<sup>[12,13]</sup>等。目前国内对这些离子交换剂的研究主要应用于高放射性废液中除铯。

2.2 有机树脂的离子交换法

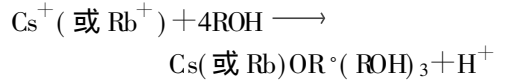
用有机离子交换剂分离铷、铯也进行了一些研究<sup>[14]</sup>,但由于其耐热性差、抗辐射性差、对高价金属离子的交换势大等缺点,在实际生产上应用价值不大。

3 溶剂萃取法

溶剂萃取是近年来研究较多、应用较广、进展较快的一种分离技术。溶剂萃取法分离提取

铷、铯所用的主要试剂包括酚醇类试剂、冠醚、二苦胺及其衍生物等。

酚类试剂中应用最多的是 4—仲丁基—2—(a—甲苄基)苯酚(BAMPB)及 4—叔丁基—2—(a—甲苄基)苯酚(t—BAMPB),常用的稀释剂为磺化煤油。萃取碱金属离子能力顺序依次是 Cs<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup>。铷和铯的萃取机理相同,都是 Cs<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup> 和苯酚上的酸性质子 H<sup>+</sup> 之间的交换过程,萃取反应为:



工艺上有两种萃取方式,一是先将铷和铯同时萃取入有机相,再分别反萃取铷和铯;另一种是从碳酸溶液中优先萃取铯,再从萃取铯的萃余液中萃取铷。江西锂厂利用锂云母提锂后的混合碱母液,采用 t-BAMPB 萃取法从中分离提取铷、铯,并用这种方法提纯铷、铯化合物,以不同无机酸或有机酸进行反萃,制得多种铷、铯化合物。陈正炎等<sup>[15]</sup>考察了稀释剂效应,并对影响萃取的相关因素——碱度、浓度、相比等进行了讨论,为萃取铷、铯提供了较合理的工艺条件。胡莉茵<sup>[16]</sup>以 t—BAMPB 为萃取剂,进行了从提锂、钾母液中萃取铷和铯的工艺研究,工艺流程如图 3。

冠醚对某些金属离子有特效的络合性质,

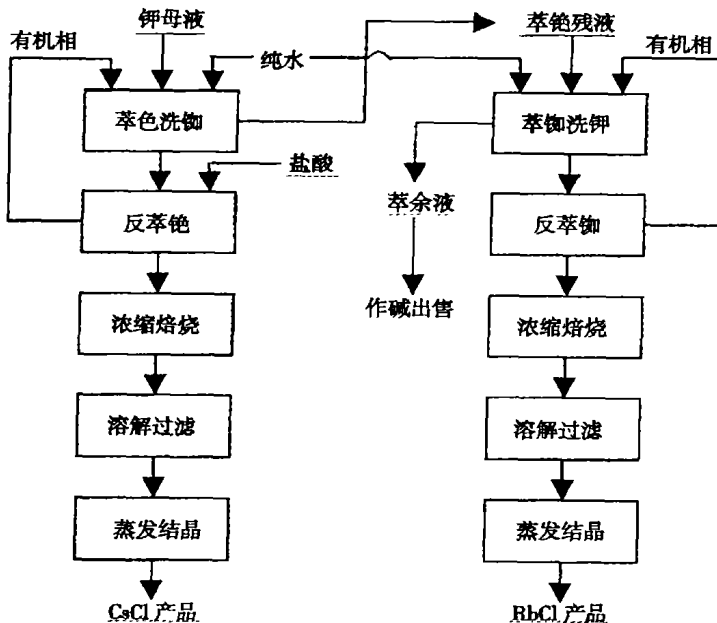


图 3 萃取铷、铯的工艺流程

利用冠醚孔穴的大小和取代基的不同可分离体积不同的阳离子,在  $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  萃取分离中具有较好的应用,已有文献对此进行详细评述<sup>[17]</sup>。但由于此法反萃取困难,在实际生产中应用不适宜,只用于分析目的。

二苦胺(六硝基二苯胺)的硝基苯溶液在碱性条件下可萃取  $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ ,萃取能力是铯>铷>钾>钠。但近年来的应用已很少。

4 结束语

我国青海盐湖拥有极为丰富的铷、铯资源,应充分加以利用,这对于推动当地经济发展,优化产业结构,加速西部大开发进程具有重要的意义。

离子交换法和溶剂萃取法均适用于盐湖卤水中提取铷、铯。而离子交换法工艺简单,回收率高,选择性好,具有实际的应用价值,应加以推广。

参考文献:

[ 1 ] 杨志红,杨磊,等. 沉淀法分离 Cs 和 Rb 的研究[ J ].核化学与放射化学,2004,26( 2 ): 95—98.

[ 2 ] 康定学,陈宪满,等. 用斜发沸石岩分离提取卤水中钾、铷、铯[ J ].化工学报,1983,( 2 ): 173—183.

[ 3 ] 稀有金属手册编辑委员会. 稀有金属手册(下册)[ M ].北京:冶金工业出版社,1995.

[ 4 ] 秦玉楠. 从制盐母液中直接提取铯和铷的新方法[ J ].无机盐工业,2002,34( 4 ): 34—35.

[ 5 ] 储昭升,张利田,等. 球形复合无机离子交换剂的制备及

其对  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Cs}^+$  的去除[ J ].环境化学,2003,22( 1 ): 69—74.

[ 6 ] 臧春梅,张改莲,等. 水合二氧化钛—磷钼酸铵微球复合无机离子交换剂的合成[ J ].离子交换与吸附,2000,16( 5 ): 406—412

[ 7 ] 李玉红,刘正浩,等. 水合五氧化二锡—磷钼酸铵复合交换剂的合成及性能研究[ J ].核化学与放射化学,1999,21( 2 ): 76—81

[ 8 ] 孙兆祥,刘晓东,等. 新型复合无机离子交换剂磷钨酸—磷钼酸铵的合成与性能研究[ J ].离子交换与吸附,1996,12( 1 ): 44—49

[ 9 ] 冯孝贵,景山,等. 采用浅床技术测定亚铁氰化钛钾交换  $\text{Cs}^+$  的传质特性[ J ].离子交换与吸附,2003,19( 5 ): 399—406

[ 10 ] 徐世平,冯孝贵,等. 亚铁氰化钛钾从模拟高放废液中去除 Cs 中试初步研究[ J ].离子交换与吸附,2000,16( 5 ): 454—460.

[ 11 ] A. I. Bortunl, L. N. Bortunl, A. A. Stepin and N. P. Pekhamkina <sup>137</sup>Cs sorption on granular inorganic ion-exchangers based on titanium and zirconium hydroxophosphates[ J ]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1993, 174( 2 ): 279—289.

[ 12 ] 张继荣,鲍卫民,等. 水热法合成钛硅酸盐新型无机离子交换剂[ J ].离子交换与吸附,2000,16( 4 ): 318—323.

[ 13 ] 杜晓燕,高俊杰,等. 无机离子交换材料对废水中铯的吸附研究[ J ].四川环境,2005,24( 2 ): 1—3

[ 14 ] 贾莉英,陈晓青,等. 新型离子交换树脂的合成及其对  $\text{Rb}^+$  的交换性能[ J ].中南工业大学学报,2001,32( 1 ): 54—57.

[ 15 ] 陈正炎,陈富珍. t-bamp 萃取铷、铯的相关因素研究[ J ].稀有金属,1995,19( 4 ): 245—247.

[ 16 ] 胡莉茵,陈正炎,等. 叔-BAMP 萃取分离铷、铯工艺研究[ J ].稀有金属,1988,( 03 ): 38—45

[ 17 ] 邵鲁安. 铷和铯分析分离的新进展[ J ].盐湖研究,1991,( 4 ): 51—54.

## Progress of the Separation of Rb and Cs from Brine

YAN Ming, ZHONG Hui, ZHANG Yan

( College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering,  
Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** A review of the separation of Rb and Cs ions from brine by using the methods of precipitation, ion-exchange, extraction is presented in this paper. Advantages and disadvantages of the techniques has been investigated. The method of ion-exchange is considered to be an ideal method for extracting Rb and Cs from brine.

**Key words:** Rb; Cs; Brine; Separation

## 全国唯一的研究盐湖科学和技术的专业性学术期刊 欢迎订阅《盐湖研究》

《盐湖研究》是国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A4开本, 72页, 每季末月5日出版发行。单价: 8.00元/本, 全年32.00元。刊号: ISSN1008-858X; CN63-1026/P。邮发代号: 56-20。全国各地邮局均可订阅。联系电话: 0971-6301683。