

DOI:10.12119/j.yhj.201903010

t-BAMBP/磺化煤油体系萃取溶液中微量铯

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

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 青海联宇钾肥有限公司; 4. 重庆师范大学化学学院, 重庆 410331)

摘要:铯作为一种化学性质活泼的碱金属, 具有优异的光电性能, 在催化、光电、磁流体发电和医药等很多领域应用广泛。本文使用 t-BAMBP/磺化煤油体系对溶液中微量铯进行萃取, 用盐酸进行反萃。主要考察了萃取剂浓度、O/A (萃取剂油相与溶液水相之比)、碱度、萃取时间、振荡强度、萃取温度、反萃酸的浓度和反萃时间等实验条件。发现最佳正萃条件为萃取剂浓度 1 mol/L, O/A 相比 1:1, 碱度 1 mol/L, 萃取时间 2 min, 振荡强度 200 r/min, 萃取温度为 20 °C, 反萃酸 c(HCl) 为 0.1 mol/L, 反萃时间 t_2 为 3 min。

关键词:铯; t-BAMBP; 萃取; 磺化煤油

中图分类号: O658.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2019)03-0075-06

铯作为一种稀有的碱金属, 由其最外层只有一个电子, 所以化学性质十分活泼。铯的物理化学性质与同族的铷和钾比较相似。铯单质银白色, 质软, 熔点较低, 是在常温条件下为液体的 5 种金属元素之一。作为碱金属的铯主要存在碱性岩或盐湖中, 一般与其他碱金属伴生或共存, 在铯榴石、铯钽矿中伴生铯矿、铯钨矿, 也存在于盐湖卤水、气田水、地热泉水中^[1-2]。我国地形地貌丰富, 四川威远发现的气田水中铯的含量可以达到 22 mg/L^[2]; 同时, 在西北地区存在大量的盐湖, 羌塘高原盐湖中贫钾而富含硼、锂、铯等元素^[3], 在其他地区的盐湖中也含有铯, 因此, 提取溶液中微量的铯具有极大的研究价值。铯及其化合物尤其活泼的化学性质和优异的光电性能应用在航空航天、信息、催化、医药、原子钟以及光电领域^[4-9]。

目前, 铯的主要分离方法有 4 种, 分别是分步结晶法 (The fractional crystallization process)、沉淀

法 (Method of precipitation)、溶剂萃取法 (Solvent extraction) 和离子交换法 (Ion-exchange method)^[5]。

分步结晶法是每种化合物之间不同的溶解度, 通过重复的结晶操作而达到分离各种化合物的方法。早在一百年前, 耶鲁大学的 Browning P E 教授^[10]就利用该法从锂云母中分离出铷铯。由于该法操作繁琐, 分离效率较低, 所以目前在铷铯的分离提取中分步结晶法使用较少。

沉淀法是将沉淀剂加入到矿物溶液中, 使沉淀剂与目标粒子结合成大颗粒基团依靠重力作用沉降到底部的一种分离方法。但是由于每种含铯溶液中铯的含量高低不同, 特别如一些盐湖卤水中铯含量较低, 而其他离子含量较高, 导致沉降过程复杂不受控制, 不能达到预定的分离目的。并且沉淀剂大都制造成本较高, 不可循环使用, 故沉淀法在铯的分离提取上应用受到了一定的限制^[11]。

收稿日期: 2017-08-18; 修回日期: 2017-10-10

基金项目: 青海省海西州科技局企业技术创新计划项目 (2016-Q02); 重庆市教委科技项目 (项目编号: KJ130650); 青海省科技厅项目 (2017-GX-102); 中国科学院“百人计划”基金资助项目 (项目编号: Y410021011), 国家自然科学基金项目 (项目编号: 21267018)

作者简介: 刘泽宇 (1993-), 男, 汉, 内蒙人, 在读硕士, 主要方向为盐湖中稀散元素的分离提取。E-mail: bikerlyz@163.com

通信作者: 郑红, 联系电话: 09716303126; E-mail: zhenghong 670@163.com

溶剂萃取法在近年以来得到了迅速的发展。该法是使用互不相溶的两种溶剂,依靠分离目标粒子在各种溶剂中的溶解度和分配系数的差别,使目标粒子从一种溶剂中转移到另一种溶剂中,从而达到萃取分离的目的。该方法具有操作简便,反应萃取量大,应用广等优点。目前,酚醇类萃取剂在对铯的分离提取中有较好的效果。1992年,北京有色金属研究总院的陈正炎^[12]等人就利用 t-BAMBP-二乙苯+磺化煤油体系从锂云母-石灰石烧结法的提钾母液中对铷铯进行分离萃取,但是在他的实验中并有完全对 t-BAMBP 萃取铯的影响因素进行较全面的、单独的考察。

离子交换法是目前分离科学中比较前沿的分离方法。该法特别适用对含量较低的铯的溶液进行提取和分离。它是交换剂与液相中的离子发生互相交换而达到提取分离目的的固液分离提取方式,具有选择性优异,分离率高,应用广操作方便及处理量大等优点。但是目前还没有对铯的分离

提取效果特别优异的材料出现,相信随着科研的不断深入,一定会出现对铯具有优异选择吸附性能的铯的离子交换剂。

实验中所用萃取剂 4-叔丁基-2-(α -甲基)苯酚结构式如图 1, t-BAMBP 萃取液相中的 Cs^+ 实际上是 Cs^+ 替代酚羟基上 H^+ 的过程。在溶剂萃取法中,不一样的稀释剂种类对萃取反应有不一样的影响。其中,惰性溶剂的介电常数较低,如苯、二甲苯、环己烷和正辛烷等溶剂可以预防 t-BAMBP 在溶剂由氢键导致的聚合作用;相反的,介电常数高的溶剂如环己酮等由于分子极性比较大,会和 t-BAMBP 的羟基形成氢键,从而影响到萃取剂对铯的萃取^[12]。北京有色金属研究总院的陈正炎、赣州有色冶金研究所的杨玲等人^[12-17]分别考察过磺化煤油、二甲苯和二乙苯等稀释剂对 t-BAMBP 萃取铯的影响,其中磺化煤油具有廉价、毒性低、反应快、选择性强反萃操作方便等优点。

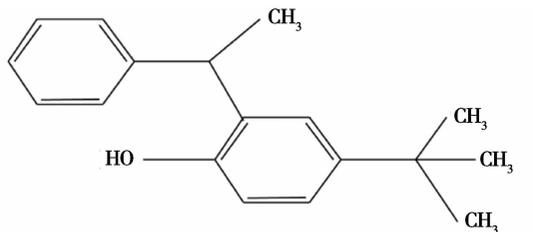


图 1 t-BAMBP 结构式

Fig. 1 The structure of t-BAMBP

本文使用 t-BAMBP/磺化煤油体系进行实验萃取溶液中微量铯,并考察了萃取剂浓度、 O/A (萃取剂油相与水相之比)、碱度 $c(\text{OH}^-)$ 、萃取时间 t_1 、振荡强度 n 、萃取温度 T 、反萃过程盐酸的浓度 $c(\text{HCl})$ 和反萃时间 t_2 等一系列实验条件。对今后 t-BAMBP/磺化煤油体系萃取溶液中的铯提供了理论指导,也为将来该方法的工业化应

用提供了一定的理论依据。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

实验中所使用的试剂如表 1 所示;

表 1 实验试剂

Table 1 Reagent

| 试剂 | 纯度 | 生产单位 |
|---------|------|--------------|
| t-BAMBP | ≥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 |
| 氯化铯 | 光谱纯 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 氢氧化钠 | 分析纯 | 天津市大茂化学试剂厂 |
| 盐酸 | 分析纯 | 四川西陇化工有限公司 |

实验中主要仪器如表2所示。

表2 实验仪器
Table 2 Experimental apparatus

| 名称 | 生产商 |
|-----------------|-----------------|
| 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 恒温振荡器 | 金坛市医疗器械厂 |
| 分液漏斗 | 天津玻璃仪器厂 |

1.2 实验

配制 Cs^+ 浓度为 10 mg/L 的溶液,使用氢氧化钠调节液相的碱度,用稀释剂磺化煤油将 t-BAMBP 按一定步骤稀释到指定浓度。

实验时,将配置好的固定浓度的萃取剂与含铯溶液先放在恒温器中预热到实验所需的温度,然后按照一定相比混合,置于分液漏斗中;将分液漏斗放到恒温振荡器中,在实验所需要的温度、振荡强度、萃取时间下进行萃取反应,实验结束后,正萃的萃余液利用原子吸收光谱仪测试萃余液中 Cs^+ 的浓度,用差减法测得萃取量;反萃将正萃的油相与不同 $c(\text{HCl})$ 的盐酸按体积比 1:1 在一定条件下萃取,然后测试反萃液相中铯的浓度,最后得到萃取率。

2 结果与讨论

2.1 正萃的实验条件研究

2.1.1 碱度的影响

t-BAMBP 萃取溶液中的 Cs^+ 实际上是 Cs^+ 取代酚羟基上 H^+ 的过程,在碱性条件下酚羟基上的 H^+ 容易解离^[18]。萃取固定条件为:萃取剂浓度 $c(\text{t-BAMBP})$ 为 1 mol/L;相比 $O:A=1:1$;萃取时间 2 min;振荡强度 $n=200$ r/min; $T=20$ °C。使用 NaOH 调节溶液的 pH,结果如图 2 所示,可以发现在 $c(\text{OH}^-)$ 为 0.2~0.5 mol/L 时萃取率上升较快, $c(\text{OH}^-)$ 超过 0.5 mol/L 后萃取率上升速度减慢,直到碱度为 $c(\text{OH}^-)=1$ mol/L 时萃取率最大,因此在后面的实验中选取碱度

$c(\text{OH}^-)=1$ mol/L。

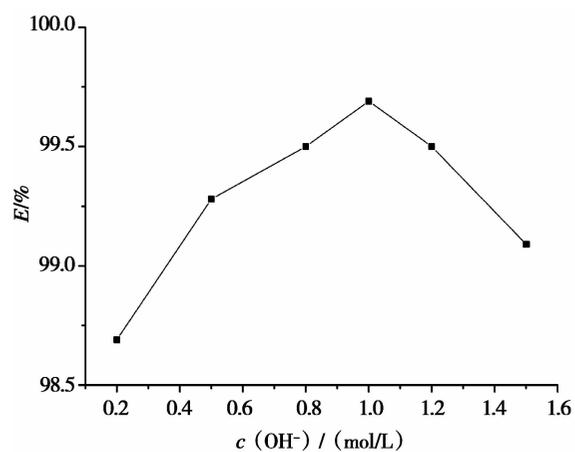


图2 碱度对萃取的影响

Fig. 2 Extraction efficiency of Cs^+ with respect to different $c(\text{OH}^-)$

2.1.2 萃取剂浓度的影响

分别配制浓度为 0.1、0.5、1、1.5、2 mol/L 的

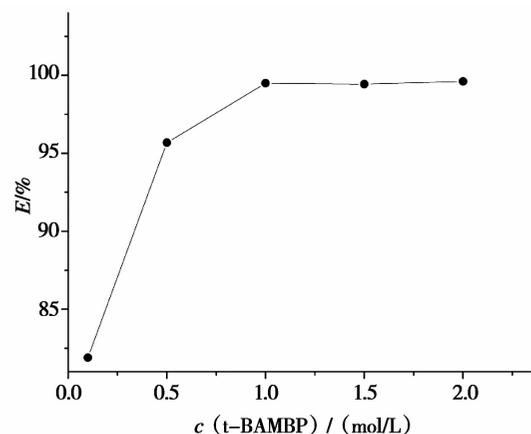


图3 萃取剂浓度对萃取的影响

Fig. 3 Extraction efficiency of Cs^+ with respect to different t-BAMBP concentration

萃取剂,其他实验条件为:碱度 $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$;相比 $O:A = 1:1$;萃取时间 2 min ;振荡强度 $n = 200 \text{ r/min}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。通过图 3 可以发现当 $c(\text{t-BAMBP})/(\text{mol/L})$ 为 1 mol/L 时萃取率达到最大,增大萃取剂浓度萃取率不会继续提高,但是当萃取剂浓度过大时,其粘度较大会对萃取时的分相过程产生较大的影响。

2.1.3 正萃取时间的影响

进行萃取时,理论上在达到萃取平衡之前,萃取率随着萃取反应时间的增加而变大,但实际上当萃取时间过大时,油水两相会发生严重的乳化现象,从而影响萃取。固定实验条件为:碱度 $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$;萃取剂浓度 1 mol/L ;振荡强度 $n = 200 \text{ r/min}$;相比 $O:A = 1:1$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。正萃取时间 t_1 分别为 $1, 2, 3, 4, 5$ 分钟。通过图 4 可知,当 t_1 为 2 分钟时萃取率增长到最大值,随着时间 t_1 的延长,萃取剂与溶液会出现混相现象,造成油水两相分离困难,因而萃取率 E 降低。

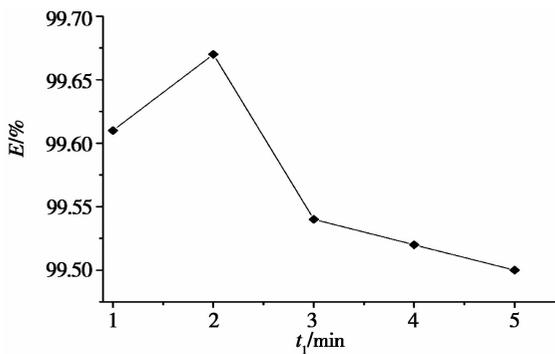


图 4 正萃取时间对萃取的影响

Fig. 4 Extraction efficiency of Cs^+ with respect to different extraction time

2.1.4 振荡强度对萃取的影响

选定实验条件为:碱度 $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$;萃取剂浓度 1 mol/L ;萃取时间 2 min ;相比 $O:A = 1:1$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。调节振荡器振荡强度 n 分别为 $50, 100, 150, 180, 200, 220, 250 \text{ r/min}$ 。图 5 表明,当 $n = 200 \text{ r/min}$ 时萃取率达到最高,随着 n 的持续加强,当 n 增大到大于 200 r/min 时会发生混相现象,因此萃取率 E 会下降。由此可知,在萃取过程中,乳化混相现象不但会造成萃取分相困难,而且会导致萃取率的下降。

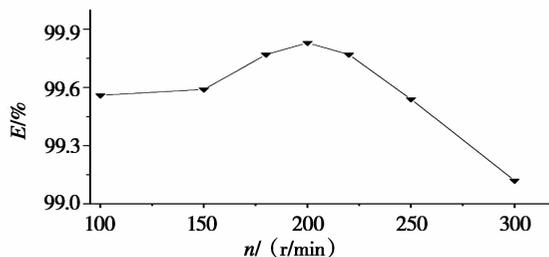


图 5 振荡强度对萃取的影响

Fig. 5 Extraction efficiency of Cs^+ with respect to different shake intensity

2.1.5 相对对萃取的影响

分别将溶液与萃取剂按照相比 $O:A = 1:4, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1$ 置于分液漏斗中,其他条件固定为:碱度 $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$;萃取剂浓度 1 mol/L ;萃取时间 2 min ;振荡强度 $n = 200 \text{ r/min}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在图 6 中可以看到,当相比 $O:A$ 小于 1 时,随着相比 $O:A$ 的增大萃取率也迅速增大,在相比 $O:A$ 为 $1 \sim 2$ 时萃取率的增速变缓,当萃取率 E 上升到一定值后保持稳定,到达平台期。考虑到萃取的经济性和物料的充分利用,萃取相比 $O:A$ 应选定为 $O:A = 1:1$ 。

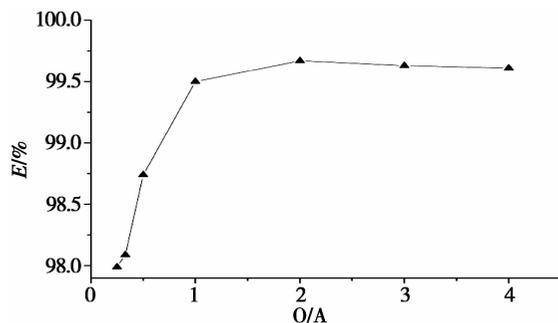


图 6 相对对萃取的影响

Fig. 6 Extraction efficiency of Cs^+ with respect to different O/A

2.1.6 温度对萃取的影响

在萃取反应中,温度 T 对萃取反应的进行有直接的影响,固定实验条件为:碱度 $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$;萃取剂浓度 1 mol/L ;萃取时间 2 min ;振荡强度 $n = 200 \text{ r/min}$;相比 $O/A = 1:1$ 。分别在 $T = 0, 10, 20, 30, 40, 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时进行萃取,以温度对萃取率作图,在图 7 中,通过曲线走势可以发现随着 T 的升高萃取率降低,因此降低实验中的温度 T

有利于提高萃取率,并且 t-BAMBP 对 Cs^+ 的正萃取反应可能为放热反应。由于低温条件与正常室温相比起来操作复杂,消耗更多能源,并且 0°C 与 20°C 比起来萃取率相差不大,故萃取时温度选择在 20°C 即可。

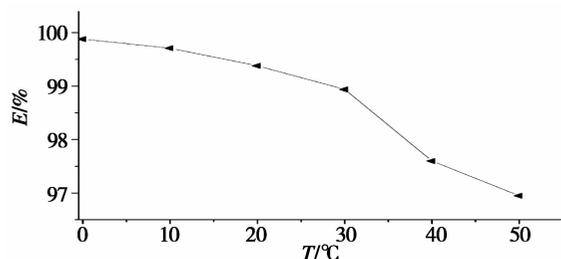


图7 温度对萃取的影响

Fig. 7 Extraction efficiency of Cs^+ with respect to different temperature

2.2 反萃的实验条件研究

2.2.1 反萃过程中 $c(\text{OH}^-)$ 对萃取的影响

本实验中使用 HCl 对油相中的 Cs^+ 反萃,反萃后通过测得数据得到反萃过程的萃取率。当正萃条件为:碱度 $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$;萃取剂浓度 1 mol/L ;萃取时间 2 min ;振荡强度 $n = 200 \text{ r/min}$;相比 $O/A = 1:1$;萃取温度 $T = 20^\circ\text{C}$ 。反萃时间 $t_2 = 2 \text{ min}$ 。试验中 $c(\text{HCl})$ 浓度分别为 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 、 1 、 2 mol/L 。以反萃酸浓度 $c(\text{HCl})$ 对反萃萃取率 E 作图,从图 8 中可得,反萃过程中的萃取率 E 会随着反萃酸 $c(\text{HCl})$ 的增大而降低,因此当 $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 为最适酸度。

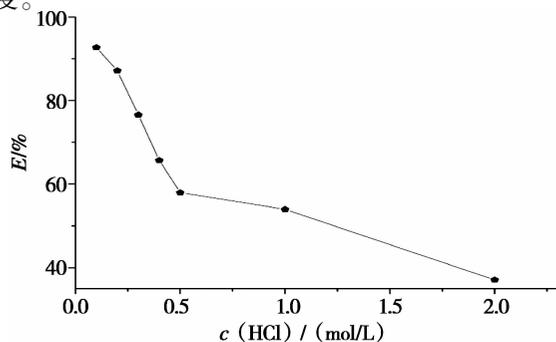


图8 反萃酸浓度对反萃的影响

Fig. 8 Baci-extraction efficiency of Cs^+ with respect to different $c(\text{HCl})$

2.2.2 反萃过程中时间 t_2 对萃取的影响

设定正萃实验为:碱度 $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/L}$;萃取剂浓度 1 mol/L ;萃取时间 2 min ;振荡强度 $n = 200 \text{ r/min}$;相比 $O/A = 1:1$;萃取温度 $T = 20^\circ\text{C}$ 。反萃酸度 $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。考察反萃时的 t_2 为 1 、 2 、 3 、 4 、 5 min 时的反萃的萃取率,通过图 9 可知,当反萃时的 t_2 为 3 min 时反萃的萃取率最佳。

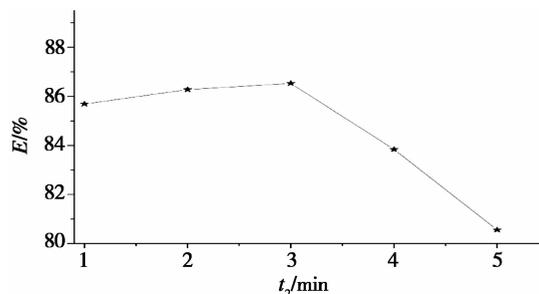


图9 反萃时间对反萃的影响

Fig. 9 Baci-extraction efficiency of Cs^+ with respect to different time

3 结论

本文通过使用磺化煤油作为 t-BAMBP 的稀释剂,并且单独考察了 t-BAMBP 对溶液中微量 Cs^+ 萃取实验中正萃和反萃的多种影响因素。结果证明,当正萃条件为:碱度 $c(\text{OH}^-)$ 为 0.8 mol/L ;萃取剂浓度 1 mol/L ;萃取时间 2 min ;振荡强度 n 为 200 r/min ;相比 O/A 为 $1:1$; 20°C 。反萃条件为:反萃酸浓度 $c(\text{HCl})$ 为 0.1 mol/L ;反萃时的 t_2 为 3 min 时为较佳萃取条件。在进行萃取时,要注意预防乳化混相现象,当出现混相时会严重影响萃取的正常进行。本文为以后对于实际溶液中微量铯的萃取提供了一定的理论依据;同时也为将来 t-BAMBP 利用磺化煤油做稀释剂萃取溶液中铯的工业化提供了一些理论指导。

参考文献:

- [1] 董普,肖荣阁. 铯盐应用及铯(碱金属)矿产资源评价[J]. 中国矿业,2005,14(02):32-36.
- [2] 刘力. 中国铷铯资源、技术现状[J]. 新疆有色金属,2013,36(S1):158-163+165.
- [3] 汪傲,赵元艺,许虹. 青藏高原盐湖资源特点概述[J]. 盐湖

- 研究,2016,24(03):24-29.
- [4] 王颖,张雨山,黄西平.重稀碱金属铯分离提取技术的研究进展[J].化学工业与工程,2010,27(05):457-464.
- [5] 宝阿敏,钱志强,郑红.铷、铯的分离提取方法及其研究进展[J].应用化工,2017(07):1-14.
- [6] 孙海霞,保英莲,曹红翠.青海盐湖卤水铷铯资源及分析方法研究进展[J].广东化工,2012,39(04):11-12.
- [7] Ye Fengjun, Yang Wenqiang, Luo Deying, *et al.* Applications of cesium in the perovskite solar cells[J]. Journal of Semiconductors, 2017, 38 :1-8.
- [8] 王威,曹耀华,高照国.铷、铯分离提取技术研究进展[J].矿产保护与利用,2013(04):54-58.
- [9] 闫明,钟辉,张艳.卤水中分离提取铷、铯的研究进展[J].盐湖研究,2006,14(03):67-72.
- [10] Browning P E, Spencer S R. On the separation of cesium and rubidium by the fractional crystallization of the aluminium and iron alums and its application to the extraction of these elements from their mineral sources [J]. Yamanashi Gakuin Law Review, 1916, 42 (249) :279-281.
- [11] 王颖,张雨山,黄西平.重稀碱金属铯分离提取技术的研究进展[J].化学工业与工程,2010,27(05):457-464.
- [12] 陈正炎,陈富珍. t-BAMBP 萃取铷、铯的相关因素研究[J].稀有金属,1995,19(04):245-247.
- [13] 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,1995,19(05):330-333+351.
- [14] 陈正炎.萃取剂浓度和稀释剂对萃取铷、铯的影响[J].稀有金属,1992(06):405-410.
- [15] 陈正炎,胡莉茵,程步陞. t-BAMBP 萃取分离铷、铯[J].稀有金属,1992(05):331-337.
- [16] 陈正炎,赵炜,王秀香. t-BAMBP 联合萃取铷铯[J].稀有金属,1992(02):81-85.
- [17] 杨玲,王林生,赖华生.不同稀释剂中 t-BAMBP 萃取铷铯的研究[J].稀有金属,2011,35(04):627-632.
- [18] 尤志刚,王舒娅,李吉生.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(01):38-42.

Extraction of Cesium from Simulated Brine with t-BAMBP/Sulfonated Kerosene

LIU Ze-yu^{1,2}, WANG Bin³, YANG Jin-sheng³, FAN Cheng-liang³, BAO A-min^{1,2},
HUANG Dong-fang^{1,2}, WANG Shu-ya¹, LI Bo¹, ZHENG Hong^{4,1*}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

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

3. Qinghai Lianyu Potash Co., Ltd., 816099, China;

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

Abstract: Cesium is the active alkali metal elements in a wide range of applications. In this paper, we had extraction the cesium from simulated brine with t-BAMBP / sulfonated kerosene. The concentration of extractant, *O/A*, basicity, extraction time, oscillation intensity, extraction temperature, extraction acid concentration and stripping time were investigated. The results showed that the best condition of extractant was: $c(\text{t-BAMBP}) = 1 \text{ mol/L}$, $O/A = 1:1$, 0.8 mol/L NaOH , 200 r/min , $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$, 2 min (extraction time) and 3 min (stripping time).

Key words: Cesium; t-BAMBP; Extraction; Sulfonated kerosene