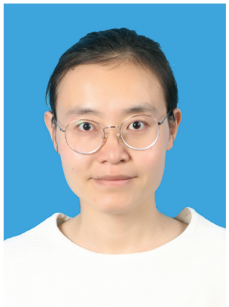
DOI:10.12119/j.yhyj.202203001

察尔汗盐湖铷资源利用——从基础认知到技术创新

高丹丹[1,2,*],李东东[1,3],樊燕飞[4],李　武[1,3]

(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. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心,青海 西宁　810008;
3. 青海省盐湖资源化学重点实验室,青海 西宁　810008;
4. 中南大学化学化工学院,湖南 长沙　410017)



作者简介:高丹丹(1983 -),女,博士,研究员,研究方向:盐湖稀散元素成盐与分离。E - mail:dandan83161@163.com

摘　要:铷是诸多高新技术领域中的关键元素。青海察尔汗盐湖卤水中蕴藏着丰富的铷资源,但由于铷浓度极低,且与大量钠、钾、镁等离子共存,提取难度极大。利用已知技术从察尔汗盐湖卤水中直接提取铷难以满足经济性约束的前提,这成为察尔汗盐湖铷资源难以利用的症结之一。本文从理论和实验两个方面分析了 $NaCl + KCl + RbCl + MgCl_2 + H_2O$ 体系中(K,Rb)Cl 和铷钾光卤石固溶体—水溶液平衡对察尔汗盐湖卤水中铷分布的制约作用,确定了钾光卤石基固溶体是控制卤水中微量铷进入固相的关键矿物,钾光卤石的形成会使卤水中的铷浓度迅速下降至极低水平。用光卤石矿生产氯化钾,铷几乎全部进入氯化钾产品中,这一结论得到了现场盐田样品分析结果的支持。在上述新认知的启发下,我们设计了从察尔汗盐湖氯化钾产品中浓缩铷的工艺流程,并进行了公斤级小试和吨级放大试验,获得了铷浓度为 400 mg/L 的富铷料液,其中镁/铷比和钾/铷比均大幅降低;此外,进一步利用本团队成熟的 t - BAMBP 萃取方法可高效提取氯化铷,其工艺综合成本约为 2 090 元/kg,较好满足了察尔汗盐湖铷资源开发的经济性前提。

关键词:察尔汗盐湖;卤水;铷;浓缩;分离提取

中图分类号:O614.114　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1008 - 858X(2022)03 - 0001 - 11

铷(Rb)是诸多高新技术领域中的关键元素,在原子钟、催化剂、能量转换和量子计算与通信等领域发挥着重要作用。通过搭载高精度铷原子钟,我国北斗系列全球卫星导航系统实现了亚厘米定位,为高精度导航和无人驾驶提供了重要保障[1];铷的掺入能够有效改善钙钛矿型光伏材料的稳定性和使用寿命,有望成为第 3 代太阳能电池产业的关键元素[2];^{85}Rb 和 ^{87}Rb 同位素是构造冷原子井量子计算处理器和量子信息存储器件的关键材料[3,4],有可能成为未来铷的主要消费领域。

地壳中的铷元素并不算“稀有”,全球查明铷资源量约为 341 万吨(以 Rb_2O 计)。然而,迄今并未发现单独含铷矿物的存在,铷主要是作为锂、铯、钾矿床的伴生元素存在,其典型特征是“分散”。锂云母、锂辉石和铯榴石等含锂矿物中均发现了较高品位的铷(>0.5% Rb_2O);钾石盐、光卤石、钾长石等含钾矿物、盐湖卤水和地热水中也普遍有铷的存在且储量很大,但含量较低(<0.05% Rb_2O)。故铷常作为硬岩锂、铯提取过程的副产物。

然而,我国硬岩型铷矿的品质普遍远不如国外。例如,加拿大伯尼克湖—坦科伟晶岩矿床

收稿日期:2022 - 04 - 23;**修回日期**:2022 - 05 - 06

基金项目:国家自然科学基金(U1407131);青海省人民政府柴达木盐湖化工科学研究联合基金(U1407131);中国科学院“西部之光”;青海省应用基础研究(2021 - ZJ - 747)项目。

(Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba)中Rb_2O含量超过1.0%,而我国同类型的江西宜春414矿中却只有约0.22 %[2]。我国铷产品的生产以进口矿石为原料,不仅可以大幅降低工艺成本,还可以成倍的减少原矿处理量和渣量,这是目前我国最为主要的产业模式。然而,随着国际资源竞争的加剧,矿石成本正在逐渐主导产品价格,这一情况在同类的锂盐产品领域已尤为凸显。

我国铷资源储量最大的是锂云母和卤水,占到了总储量的90%左右[5]。然而,从当前铷盐市场价格来看,此两者均不可能经济地单独提取铷盐。锂云母中Rb_2O含量通常较卤水中高,虽有提取率优势,但浸出率低、矿石处理量大、有害固体渣量大等仍是大规模利用的障碍。相较之下,卤水中铷的含量虽较低,但其天然存在于溶液中,不需要矿石处理所需的压煮或煅烧—浸出过程,能耗和利用率方面优势明显;此外,提铷作为卤水资源综合利用的一个环节,也不会涉及固体渣的问题,因此人们普遍认为从卤水中提取铷具有较好的前景。

青海察尔汗盐湖是目前我国探明储量最大的钾镁锂盐矿,也是典型的超大型铷矿,其铷储量高达3.8万吨Rb_2O,占全国总铷资源量的20.65%。十几年来,察尔汗盐湖综合利用水平得到了显著提升,先后在盐湖低品位钾矿溶采、镁、锂资源工业化利用等方面取得了重大技术突破,形成了"钾、钠、镁、锂、氯"协同发展的创新产业集群。从产业深度发展出发,铷的提取利用已成为重点攻关任务之一。

然而,察尔汗盐湖水中的铷浓度极低,仅有5~10 mg/L,且与大量钠、钾、镁等离子共存,提取难度极大。科研人员尽管也尝试了离子交换/吸附和溶剂萃取等技术从卤水中提取铷,但其效果远非理想。沸石类吸附剂对于铷钾的分离能力非常有限(铷钾分离因子$\beta_{Rb/K}$约为2.5),即使是对于K/Rb比只有48的卤水,洗脱液中K/Rb比仍有19[6],该方法几乎无法获得铷盐产品;而察尔汗盐湖卤水中的K/Rb比高达3 000,利用该吸附方法更是不太可能。磷钼(钨)酸铵类吸附剂的铷钾分离能力较沸石强大,$\beta_{Rb/K}$可高达68[7],但对铷的吸附容量却会因钾、铯等共存离子的存在而大幅下降;察尔汗盐湖卤水中极高的K/Rb、Na/Rb和Mg/Rb比均会成为应用该方法的重大挑战。此外,无论是对于沸石吸附法,还是对于磷钼(钨)酸铵吸附法,铷的洗脱均需要用到高浓度含铵溶液,且洗脱液中铷浓度较铵、钾低得多,进一步的浓缩和"烧铵"成本都非常高。即使这样,所得到的铷盐纯度也难以满足产品要求[8-10]。4-叔丁基-2(α-甲苄基)酚(t-BAMBP)是目前应用前景最好的铷萃取剂,其$\beta_{Rb/K}$约为10左右,并已经成功地在锂云母浸出液中获得工业化应用[11];可该萃取过程需要在强碱性条件下进行(或调节水相为强碱性、或用碱液对有机相皂化),在应用于高镁、钙卤水时会导致耗碱量巨大、成本极高;以察尔汗盐湖卤水为例,其Mg/Rb摩尔比为6 900,如直接调碱,氢氧化镁沉淀会大量耗碱,每生产1 kg氯化铷沉镁耗纯碱量约6吨,仅此一项成本就高出1 kg氯化铷市场价格的一倍,因此无论采用哪种已知技术从察尔汗盐湖卤水中直接提取铷,都无法满足经济性约束前提,技术成为制约察尔汗盐湖铷资源利用的关键因素之一。如何尽可能在不影响现有钾、镁、锂盐工业化生产且实现铷的有效富集、及其与钾、镁、钠等共存离子的分离,成为突破这一技术瓶颈的关键。这就需要明确察尔汗盐湖卤水中铷在盐田滩晒和生产过程中的走向和分布规律,并掌握铷走向的关键物理化学规律,从而确定铷提取的最佳切入点,通过新工艺来大幅降低物料处理量和优化技术路线,以降低铷的生产成本。

1 察尔汗盐湖卤水结晶过程中铷走向和分布规律的认识

全流程取样分析是揭示盐湖卤水在生产过程中各元素走向最为直接的方法。有研究已试图采用这种方法认识察尔汗盐湖卤水结晶过程中铷走向和分布规律,但由于盐田走水和车间过程的复杂性,其效果并不理想[12]。由于该类研究的离散性和阶段性,数据之间的一致性常常存在较大出入。例如,察尔汗原卤中能够检测到铷,但在一些滩晒盐田卤水中确无法检测到铷(表1,低于常规方法的检出限);有时一些盐田矿物中可以检测到铷,但取到的样品检测不到铷。这种察尔汗盐田卤水中铷看似"时有时无"的问题,成为铷资源

量评价和开发利用的巨大障碍,且其原因仍不明晰。可见,仅仅是现象式的对铷浓度进行观测显然是不够的,无法了解其背后的科学原理,也无法从根本上解释这些怪异的现象,更谈不上指导铷富集和提取工艺的理性设计。

表 1　察尔汗盐湖盐田和百万吨氯化钾车间关键节点物料组成

Table 1　Composition of raw material during potassium chloride production process in Qarhan Salt Lake　%

物　料	Na	K	Rb	Mg	Cl	K/Rb 质量比	Mg/Rb 质量比
盐田原卤	1.43	1.00	0.000 8	5.38	18.92	1 250	6 725
光卤石池卤水	0.34	0.36	<0.000 05	7.61	23.22	/	/
光卤石分解母液	0.85	1.69	0.004 2	6.39	21.50	402	1 521
车间排出尾卤	0.35	0.31	<0.000 05	7.77	23.49	/	/
氯化钾粗产品	3.51	46.04	0.008 7	0.70	47.90	5 292	80
精制氯化钾产品	0.53	48.47	0.010 0	0.27	45.80	4 847	27

水盐体系相平衡热力学是认识卤水成盐规律最具普适性的理论工具。然而,获得涵盖盐湖卤水全部组分的相图是极其困难且不现实的,一般做法是利用涵盖主组分的简化体系相图对实际问题进行近似指导。具体到察尔汗盐湖,通常利用 $NaCl + KCl + MgCl_2 + H_2O$ 四元水盐体系相图即可获得满意的效果。对于卤水中存在的微量元素,当其溶解度较大时,则认为其在卤水浓缩过程中不会成盐,而始终在卤水中富集,察尔汗盐湖铷的固有认识多是如此。然而,从实际样品分析检测结果所获得的经验认识却与此推断大相径庭。例如,在察尔汗盐湖盐田光卤石池卤水中铷浓度有时极低(表 1),表明铷并未始终在卤水中有效富集;可见,有关卤水微量元素不成盐的经验判断对铷是不适用的,迫切需要开展考虑铷在内的察尔汗盐湖卤水体系的成盐行为。该体系组成虽并不复杂,但由于钾石盐固溶体(K,Rb)Cl 和光卤石固溶体(K,Rb)$MgCl_3 \cdot 6H_2O$ 的存在,使得其研究并不简单。特别是当铷含量极低时,弄清平衡固相中究竟有没有铷、有多少并非易事。

本团队对同时含有(K,Rb)Cl 和(K,Rb)$MgCl_3 \cdot 6H_2O$ 固溶体的 $NaCl + KCl + RbCl + MgCl_2 + H_2O$ 五元体系固—液相平衡进行了较为深入系统的实验和热力学模型研究,认识到(K,Rb)Cl 为连续固溶体,而(K,Rb)$MgCl_3 \cdot 6H_2O$ 则形成非连续固溶体,后者分别以钾光卤石和铷光卤石为母体矿物的两种固溶体相(如图 1)。这就意味着,卤水中铷的浓度低,钾石盐(KCl)和钾光卤石($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$)的结晶都会使铷以固溶的形式进入固相,这一点对理解察尔汗盐湖卤水中铷的走向至关重要,这表明我们不能总是认为所有卤水微量元素都不会以成盐的形式进入固相。为了进一步定量化理解钾石盐、钾光卤石、以及卤水对铷的相对亲和能力,我们设定了铷在钾石盐和卤水间的分配系数 $\beta_{Rb/K}(S-L) = 0.11 \pm 0.10$,铷在钾光卤石和卤水间的分配系数 $\beta_{Rb/K}(C-L) = 2.58 \pm 0.20$。这表明,当析出钾石盐时,铷优先留在卤水中;而当析出钾光卤石时,铷优先进入光卤石固体中,以此解释当卤水盐田滩晒进入光卤石阶段后,卤水中铷的含量会出现下降的现象。应用本团队开发的 ISLEC 复杂卤水体系相平衡模拟软件,对与 RbCl 简单体系相图实验研究结果进行了系统集成,实现了对同时含有(K,Rb)Cl 和(K,Rb)$MgCl_3 \cdot 6H_2O$ 固溶体的 $NaCl + KCl + RbCl + MgCl_2 + H_2O$ 五元体系多温固—液相平衡行为的准确预测,模型的基础理论框架和工作方程参见本团队最新发表的文献[13-15]。

利用构建的热力学模型,我们对察尔汗盐田原卤(组成见表 1)在 25 ℃和 0 ℃下的等温蒸发过程分别进行了定量化模拟预测,且于 2009 和 2016 年某公司盐田收集的现场样品分析结果进行了对比,如图 2 所示。可以发现:①模型预测的

卤水中各离子浓度随蒸发程度(以总 Cl 浓度计)的变化趋势与现场样品分析结果高度一致;②温度的改变会显著影响氯化钠和光卤石的析出节点,0 ℃时这些矿物的析出较 25 ℃时大幅提前,即它们在总 Cl 浓度相对较低的情况下就会析出;③光卤石析出后,卤水中铷浓度显著下降,这与盐田现场样品分析结果的趋势一致;④结果显示,在光卤石析出后期卤水中铷浓度非常低,铷几乎全部进入光卤石固相,且温度的改变会因影响光卤石析出节点而影响卤水中铷的浓度;⑤模拟结果显示,光卤石析出后卤水中铷浓度下降非常迅速,可以低至 0.2 mg/L,而 2009 年现场样品的分析结果为光卤石析出后期卤水中铷浓度始终为(2 ± 2)mg/L,这一差异可能与高镁、钾背景下微量铷的分析有关,在利用原子吸收法(AAS)对这些样品中的铷进行分析时,测量值几乎都处于该方法的检出限附近(~0.03 mg/L),测量结果的可靠性有待商榷;⑥2016 年 11 月某盐田光卤石池卤水样品的分析数据与 0 ℃模型预测结果高度一致,卤水中铷浓度低于 0.5 mg/L;⑦当在光卤石池中取卤水样品进行分析时,由于盐田数量众多、卤水析盐阶段各异,样品会因取样盐田位置、取样深度和取样季节等差异而导致一些样品中能够检测到铷、一些样品中却又检测不到铷的怪异现象;⑧察尔汗盐湖卤水盐田滩晒阶段,卤水中铷浓度始终低于 10 mg/L。

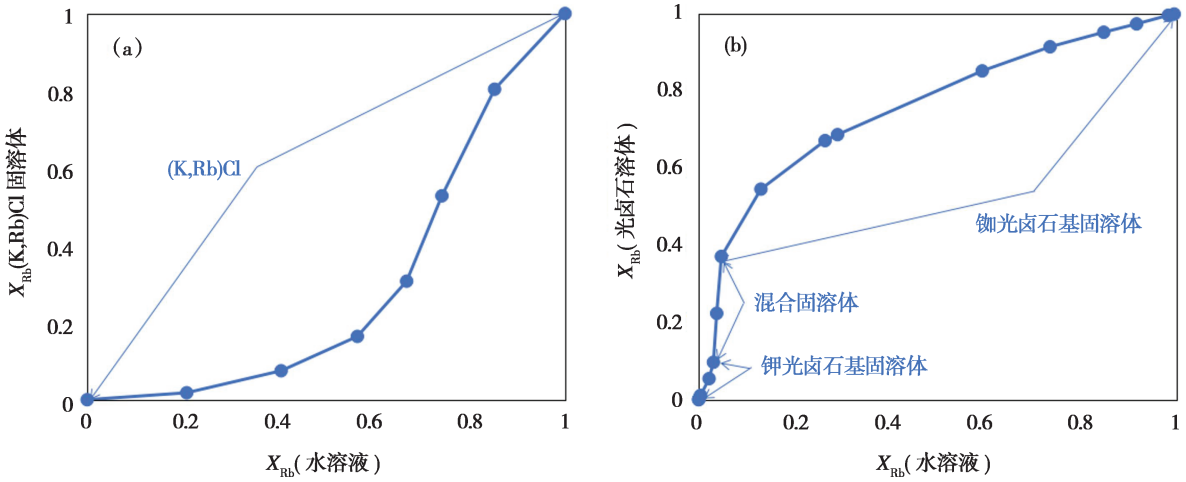


图 1 (K,Rb)Cl 和光卤石固溶体特征及其形成时对铷在固—液两相间分配程度 25℃实验值的 Roozeboom 图[13]

Fig. 1 Effect of (K,Rb)Cl and (K, Rb)$MgCl_3 \cdot 6H_2O$ solid solutions process on the distribution of rubidium and potassium at T = 298.15 K

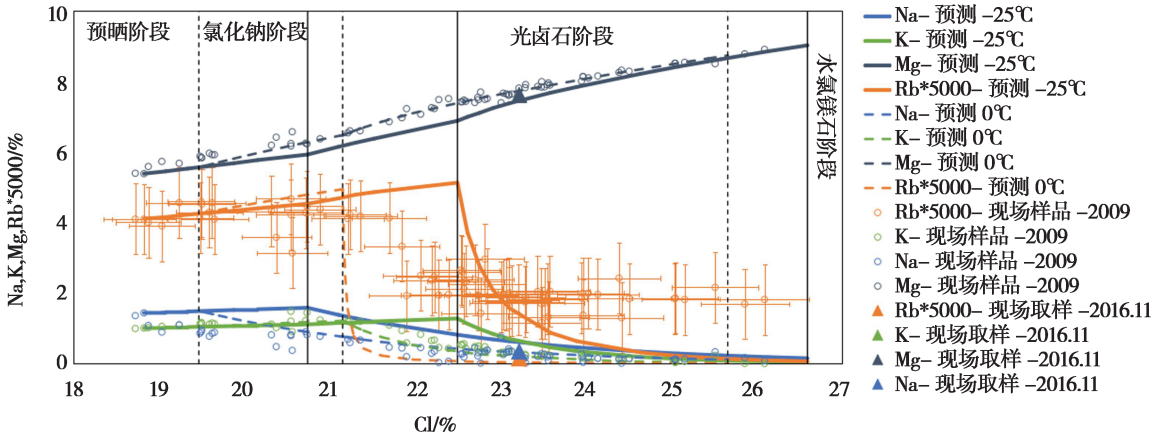


图 2 盐湖卤水 25 ℃和 0 ℃下的等温蒸发过程定量化模拟预测结果与现场盐田样品分析数据对比

Fig. 2 Comparison of the real samples analysis with the simulation prediction results of the composition concentration of brine from Qarhan Salt Lak at 298.15 K and 273.15 K

因铷在盐湖卤水滩晒过程几乎全部进入盐田光卤石矿,而光卤石矿会进一步制备低钠光卤石用于冷分解制取氯化钾,故需弄清铷在氯化钾生产过程中的走向。一般而言可以测定分解母液和氯化钾产品中的铷(表 1),由于物料量难以准确估计,故无法定量化铷在这两种物料中的总量。为了解决这一问题,我们利用热力学模拟方法对低钠光卤石冷分解过程的物料组成和物料平衡进行了模拟预测。如,具有表 1 中“低钠光卤石”组成的矿物在 15℃下加水冷分解为氯化钾粗产品,加水量为恰好使光卤石完全分解所需最小值的 1.2 倍,计算分解平衡后的物料组成,列于表 2。可以看出,预测的氯化钾粗产品和分解母液组成均与表 1 中的现场取样分析结果基本吻合。低钠光卤石分解母液中铷浓度模拟值为 64 mg/L,现场取样分析结果为 53 mg/L;氯化钾粗产品中铷含量模拟值为 0.014%,现场取样分析结果为 0.010%。通过模拟所得物料衡算数据可知,1 000 kg 低钠光卤石中铷总量为 91 g,加水冷分解后,氯化钾粗产品中钾收率约为 80%,且有 26.54 g 铷进入氯化钾粗产品、64.23 g 铷存在于分解母液中。

在氯化钾实际生产中,分解母液并未排出生产过程,而是通过回兑盐田老卤的方式使母液中的钾再次形成光卤石留在结晶罐中,从而获得更高的钾收率。由于生产操作的密闭性,对于该过程的取样难以实现,而采用模拟的方法仍可以定量化理解其对钾和铷走向的影响。表 3 中列出了模拟所得光卤石分解母液于结晶罐内回兑 15 ℃氯化镁饱和溶液后平衡物料组成信息,表明兑卤后结晶罐中析出的光卤石中含有分解母液中总钾的 68.7%,该部分光卤石与反浮选低钠光卤石组成基本相同,进一步在结晶罐内冷分解生产氯化钾,从而使钾总回收率提升至 94%。可见,兑卤操作对于提升钾的总回收率至关重要,且使得分解母液中的铷几乎全部进入兑卤析出的光卤石,并随着冷分解提钾而部分(约 1/3)进入氯化钾产品中(见表 2);生产中的多次类似循环操作在提高钾收率的同时也使得铷最终都会进入氯化钾产品。这一点可从模拟所得车间排出尾卤中的铷含量(~0.23 mg/L)看出,也得到了车间排出尾卤现场取样分析结果(见表 1,Rb 浓度 <0.5 mg/L)的支持。

表 2　模拟所得低钠光卤石加水冷分解平衡后的物料组成信息

Table 2　The simulation prediction results of solid and liquid composition concentration changes in carnallite cold decomposition　%

物　料	物料量/kg	Na	K	Rb	Mg	Cl	H_2O
进料:低钠光卤石	1 000	2.57	11.45	0.009 1	8.01	37.89	40.07
进料:淡水	516.67	0	0	0	0	0	100
出料:氯化钾粗产品	204.17	5.31	45.35	0.013	0	49.32	0
出料:分解母液	1 310.75	1.13	1.67	0.004 9	6.11	21.09	69.99

表 3　模拟所得光卤石分解母液与结晶罐内回兑 15 ℃氯化镁饱和溶液平衡物料组成信息

Table 3　The simulation prediction results of composition concentration changes during the mixing of mother liquor from carnallite decomposition and saturated solution of magnesium chloride　%

物　料	物料量/kg	Na	K	Rb	Mg	Cl	H_2O
进料:分解母液(同表 2)	1 310.75	1.13	1.67	0.004 9	6.11	21.09	69.99
进料:15 ℃氯化镁饱和溶液	3 081.93	0	0	0	8.96	26.14	64.90
出料:析出低钠光卤石	112.15	1.77	13.41	0.056	8.35	39.27	37.14
出料:车间排出尾卤	4 280.53	0.30	0.16	0.000 023	8.10	24.25	67.18

综上所述,我们可以得出结论,氯化钾的开发影响和决定了察尔汗盐湖铷资源的走向,氯化钾

开发殆尽之日即为察尔汗盐湖铷资源枯竭之时。在当前不具备铷的有效开发技术的情况下,对察尔汗盐湖铷资源进行类似锂的就地保护是不现实的。同时,上述研究还表明,在察尔汗盐湖百万吨氯化钾生产线上,低钠光卤石分解母液和氯化钾产品(组成见表 1)是两个较好的提铷切入点,应该引起足够的重视。低钠光卤石分解母液中 Rb 浓度约为 53 mg/L,是盐田和生产过程中 K/Rb 比最低的物料(K/Rb 质量比约为 1 521),但分解母液中除含有一定量 K 和微量 Rb 外,还含有极高浓度的 $MgCl_2$,从该类物料中高效、低成本的提取铷对现有工艺均是极大的挑战,且此处提铷也将影响现行氯化钾的正常生产,需要谨慎考虑。相较而言,氯化钾产品中 Mg 含量低、体系简单,只需关注钾、铷分离即可,且几乎不影响氯化钾的正常生产,因此察尔汗盐湖生产的含铷氯化钾是最为理想的提铷切入点。

2 察尔汗盐湖铷提取的新技术

2.1 流程设计与模拟

针对从察尔汗盐湖氯化钾中提取铷的问题,我们设计了如下流程:1)向氯化钾中加入淡水使其部分溶解同时将铷浸出,获得一级富铷液;2)对一级富铷液进行蒸发浓缩,析出部分氯化钾,进一步浓缩铷,获得二级富铷液;3)对二级富铷液进行调碱处理后萃取提铷。这里我们利用含固溶体 $NaCl + KCl + RbCl + MgCl_2 + H_2O$ 五元体系热力学模型对氯化钾中铷的浸出和浸出液蒸发浓缩过程进行了定量模拟,以确定最佳的操作条件,避免了大量条件实验。

对于氯化钾中铷的浸出,我们以 2 000 g 精制氯化钾产品(组成见表 1)为起点,模拟考察了 25℃下浸铷水量对浸出液组成和铷、钾溶出率的影响,结果如图 3 所示。可以发现,当浸铷温度固定为 25℃时,随着浸铷水量/氯化钾质量比($m_{水}/m_{矿}$)的增加,浸出液中铷的浓度呈现先增加后降低的趋势(图 3(a)),但铷浓度最高时其收率仅 30%(图 3(b)),相对较低;钾在浸出液中的浓度随 $m_{水}/m_{矿}$ 的增加而增加,但当 $m_{水}/m_{矿} > 0.5$ 后幅度趋缓;浸出液中铷和钾收率均随 $m_{水}/m_{矿}$ 的增加而增加,且钾收率的增幅几乎呈线性,而铷收率的增幅在 $m_{水}/m_{矿} < 0.6$ 时较大,超过 0.6 后增幅显著变缓。综合考虑浸出液中铷的收率和后期蒸发所需能耗成本,我们认为 0.6 是较佳的比值。

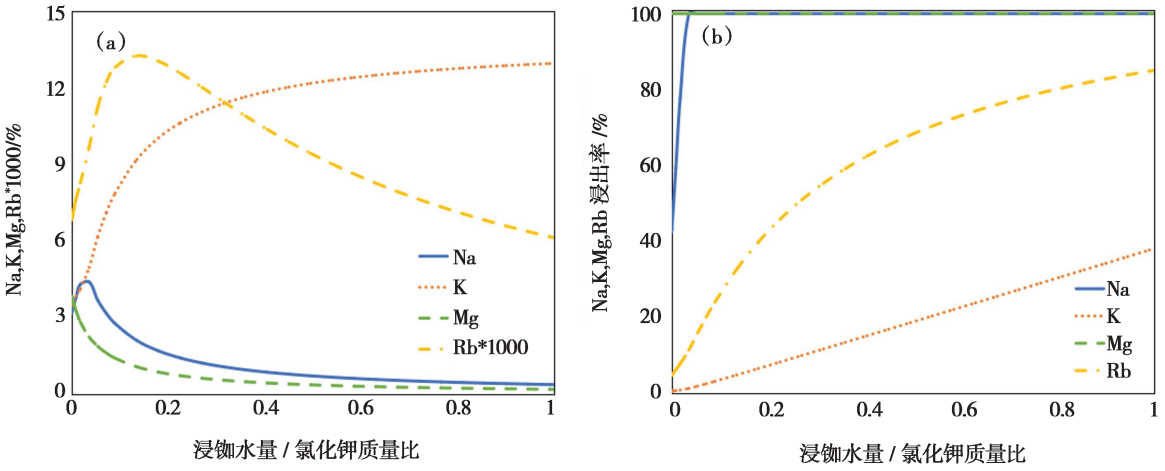


图 3 25 ℃时浸铷水量/氯化钾质量比对浸出液中各离子浓度(a)及浸出率(b)的影响模拟结果

Fig. 3 Influence of $m(H_2O)/m(KCl)$ on the concentration (a) and yield (b) of major ions at 298.15 K

进一步,我们模拟了浸铷水量/氯化钾质量比为 0.6 时,温度对浸出液组成和铷、钾溶出率的影响,结果如图 4 所示。可以发现,随着温度的增加,浸出液中铷、钠、镁的浓度几乎不发生显著变化,而钾浓度显著增加,故钾/铷比也显著增加,同时浸出液中铷和钾的收率也有不同程度的增加。温度由 0 ℃升高至 100 ℃时,铷收率由 67% 增大至 83%,钾收率由 17% 增大至 36%,钾/铷比呈增加趋势。可以看出过高的温度对于浸铷是不利的,常温浸铷是较佳选择,铷收率约为 70%。

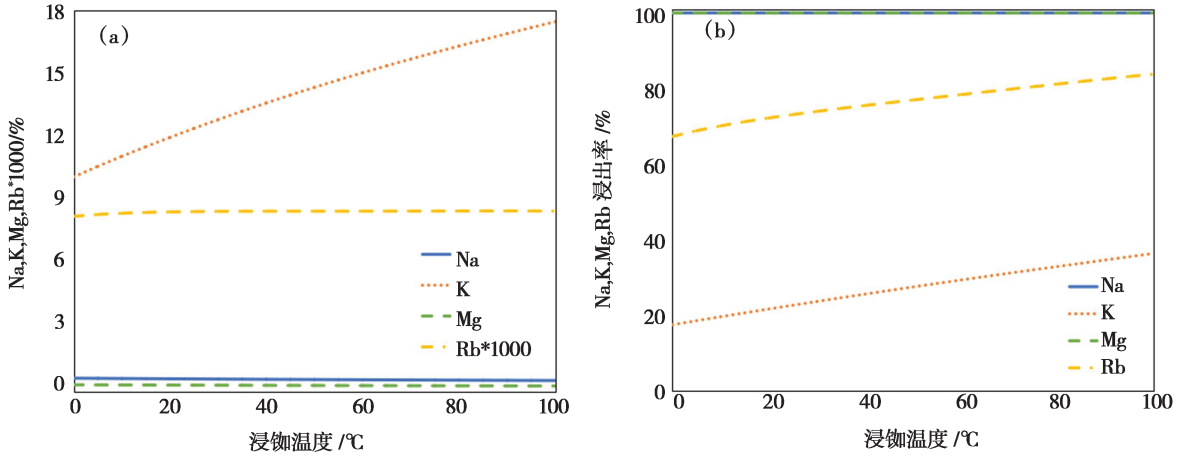


图 4　浸铷水量/氯化钾质量比 0.6 时温度对浸出液中各离子浓度(a)及浸出率(b)的影响模拟结果

Fig. 4　Influence of temperature on the concentration (a) and yield (b) of major ions when $m(H_2O)/m(KCl) = 0.6$

浸铷水量/氯化钾质量比 0.6 时所得平衡浸出液(一级富铷液)进行 25 ℃等温蒸发的模拟,结果如图 5 所示。随着蒸发进行,首先析出大量氯化钾;当蒸失率超过 65% 后开始有氯化钠析出;当蒸失率超过 70.5% 后开始有固溶铷的钾光卤石析出,此时浓缩浸出液中的铷浓度和收率迅速下降,浓度低至 0.000 02%,收率低至 0.002%,表明当光卤石析出后铷不再能有效的富集于浓缩浸出液中;蒸发过程中,浓缩浸出液铷浓度最高可达 0.088 6% (~886 mg/L),一级富铷液中47.5% 的铷仍然保留在浓缩液(二级富铷液)中,此时钾/铷质量比达到最低值 17,镁浓度为 6.72%。该二级富铷液由于铷浓度较高、钾/铷和镁/铷比都较低,可采用本团队成熟的 t-BAMBP 萃取方法高收率(>95%)提取铷[16-18]。综上分析,理论上利用该工艺流程以察尔汗盐湖氯化钾为原料提铷的直接收率约为 31.6% (即 70% * 47.5% * 95%)。该二级富铷液调碱时物料中的镁/铷质量比仅为 75,远远低于原卤中的 6 725 和光卤石分解罐母液中的 1 521。相较从原卤和光卤石分解罐母液中萃取铷,本方法除镁成本大幅降低。

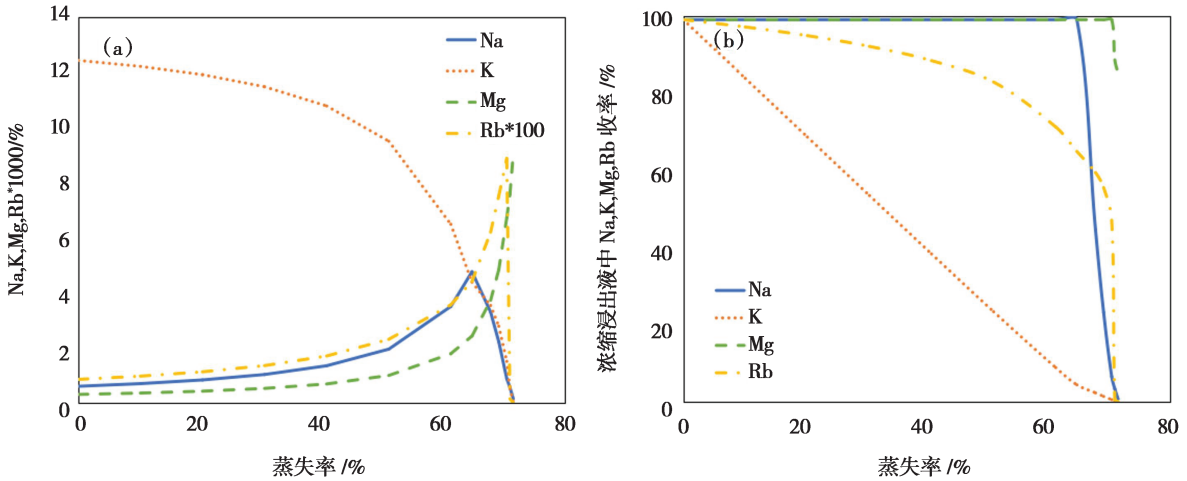


图 5　25 ℃下浸铷水量/氯化钾质量比 0.6 时平衡浸一级富铷出液在 25 ℃下蒸发时浓缩母液中各离子浓度(a)和收率(b)随蒸失率的变化情况模拟结果(蒸失率 = 蒸发水质量/初始总卤水质量 * 100%)

Fig. 5　The simulation prediction results of the concentration (a) and yield (b) of major ions during the evaporation of first grade solution at 298.15 K when $m(H_2O)/m(KCl) = 0.6$

2.2 察尔汗盐湖氯化钾提铷小试

依据流程模拟结果,我们确定了从察尔汗盐湖氯化钾中浸铷和浸出液蒸发浓缩铷的较优操作条件,即在室温下利用氯化钾质量0.6的淡水进行浸铷,对浸出液进行蒸发浓缩,最终可获得铷浓度约为880 mg/L的富铷料液,以供萃取法提铷。然而,铷的浸出率不仅受热力学制约,同时还与溶浸时间有关。模拟结果仅仅是给出了热力学平衡状态下的极限情况,但究竟需要多长时间才能达到该平衡尚不清楚,故我们利用2 000 g察尔汗盐湖氯化钾进行了实验考察,浸铷水量为1 200 g,在室温(23~27 ℃)下连续搅拌,间隔不同时间对浸出液中的铷浓度进行分析,最长时间为35天,结果如图6所示。从结果看,实验测定的极限铷浓度与热力学模拟预测的极限浓度基本一致,但达到该极限值需要接近30天的时间,难以满足工业生产的条件;也可看出,开始时浸出液中的铷浓度增长特别迅速,后期却趋于平缓,溶浸24 h的铷浓度可达到极限值的77%(铷浓度为70 mg/L),结合考虑溶浸过程对设备和能耗的负担,认为溶浸时间为24 h是较为合理的。

采用2 000 g察尔汗盐湖氯化钾,浸铷水量为1 200 g,在室温下(23~27 ℃)进行24 h连续搅拌浸铷,获得小试一级富铷液1 537.5 g,随后进行室温自然蒸发,获得小试二级富铷液115.2 g。小试一级富铷液中铷浓度为0.006%,相当于69 mg/L,同浸铷搅拌试验的结果完全一致,该步浸出液中铷收率为46%。室温(23~27 ℃)蒸发实验过程中液相铷浓度和收率的变化情况如图7所示,铷浓度与镁浓度之间呈线性关系,且在蒸发后期可超过500 mg/L;本次小试获得的二级富铷液中铷浓度为521 mg/L,从原料氯化钾开始计的铷收率为24.6%,与理论模拟结果基本一致。所得二级富铷液的组成列于表4。然而,小试中所得二级富铷液中铷浓度显著低于模拟预期浓度880 mg/L,这主要是由于浸铷阶段的实际铷收率为46%,而非理论预测的平衡值77%。

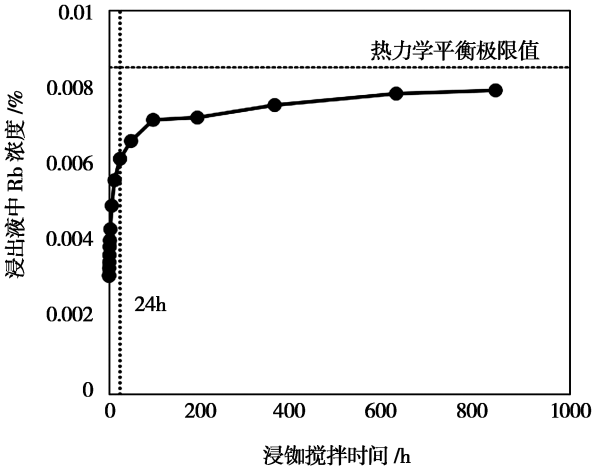


图6 室温下搅拌时间对浸出液中铷浓度影响的实验结果

Fig.6 Influence of mixing time on the rubidium concentration in leaching solution at room temperature

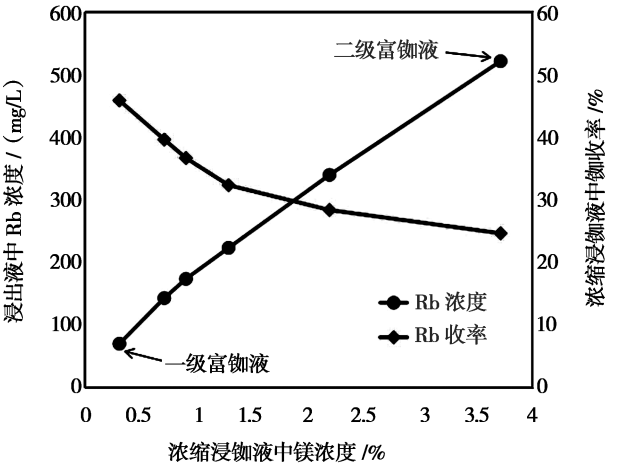


图7 小试一级富铷液室温蒸发时浓缩液中铷浓度和收率与浓缩程度(以Mg浓度计)的关系

Fig.7 The relationship between the concentration and yield of rubidium and concentration of magnesium during the evaporation of first grade solution

表4 察尔汗盐湖氯化钾富集铷小试二级富铷液化学组成

Table 4 The chemical composition of second grade solution from enlarged rubidium extraction experimentation in Qarhan Salt Lake %

物 料	物料量/kg	Na	K	Rb	Mg	Cl	H_2O
小试二级富铷液	0.115 2	2.94	3.287	0.042 7	3.715	19.06	70.67

2.3　察尔汗盐湖氯化钾提铷扩大试验

为了解决物料量对工艺结果的影响,采用与小试工艺完全相同的操作和参数在中国科学院青海盐湖研究所甘河中试基地进行了扩大试验,分 5 次处理 1 000 kg 察尔汗盐湖氯化钾产品,每次氯化钾加料量为 200 kg,自来水加入量为 120 L,于 1 m^3结晶罐中连续搅拌浸铷 24 h,之后卸出料浆,用 80 L 离心机多次固液分离,所得液态物料为扩试一级富铷液,5 次所得一级富铷液组成列于表 5。将所有扩试一级富铷液混匀后于室温(10 ~ 20 ℃)下进行自然蒸发,进行了 3 次固液分离,各阶段浓缩卤水的组成见表 6。第 3 次分离后获得扩试二级富铷液 77.2 kg,其中铷浓度已达 0.0321%(395 mg/L),略微低于小试二级富铷液的 521 mg/L。此时的扩试二级富铷液中镁浓度为 2.61%,如按小试中发现的铷、镁浓度线性相关的情况假定,当扩试二级富铷液中镁浓缩至与小试相同时(3.715%),铷浓度可达 0.0457%(~557 mg/L)。可见,小试的结果在扩大试验中获得了很好的重现,验证了从公斤级到吨级铷浓缩新工艺的稳定性。

表 5　察尔汗盐湖氯化钾提铷扩试一级富铷液化学组成

Table 5　The chemical composition of first grade solutions from enlarged rubidium extraction experimentation in Qarhan Salt Lake　　%

物　料	Na	K	Rb	Mg	Cl	H_2O	Rb/(mg/L)
扩试一级富铷液 - 1	0.59	11.47	0.005 6	0.33	12.27	75.33	64.9
扩试一级富铷液 - 2	0.55	11.85	0.005 6	0.30	12.47	74.82	64.8
扩试一级富铷液 - 3	0.61	12.37	0.005 0	0.28	12.98	73.76	57.5
扩试一级富铷液 - 4	0.61	12.43	0.005 1	0.30	13.09	73.57	58.7
扩试一级富铷液 - 5	0.60	11.97	0.005 3	0.31	12.68	74.43	61.5
扩试一级富铷液 - 平均	0.59	12.02	0.005 3	0.30	12.70	74.38	61.5

表 6　察尔汗盐湖氯化钾提铷扩试一级富铷液蒸发各阶段浓缩卤水组成

Table 6　The liquid composition concentration during the evaporation of first grade solutions from enlarged rubidium extraction experimentation in Qarhan Salt Lake　　%

物　料	Na	K	Rb	Mg	Cl	H_2O	Rb/(mg/L)
扩试一级富铷液—平均	0.59	12.02	0.005 3	0.30	12.70	74.38	61.5
浓缩卤水 - I 段	0.64	11.07	0.010 7	0.66	11.03	76.59	117
浓缩卤水 - II 段	2.06	8.63	0.016 6	0.92	11.01	77.36	194
浓缩卤水 - III 段	4.11	3.45	0.0321	2.61	9.70	80.10	395

2.4　察尔汗盐湖氯化钾提铷工艺成本估算

初步评估了上述察尔汗盐湖氯化钾提铷新工艺的经济性,将各阶段的物料和能源消耗成本列于表 7 以供参考。由于在本工艺中几乎全部的氯化钾(>99%)都能够回收,故不再考虑氯化钾的成本;并且假定该技术与察尔汗盐湖氯化钾生产对接,故也不对运输氯化钾的过程单独计费。经初步估算,提取 1 kg 氯化铷产品(以氯化钾计收率为 25%),在不考虑设备折旧等的情况下,成本约为 2 090 元,大幅低于现行氯化铷 6 000 元/kg 市场价格;用二级富铷液进行萃取提铷时,萃取阶段的成本约为 700 元,占总成本的 1/3;以氯化钾为原料浓缩铷获得二级富铷液阶段的成本约

1 400 元,占总成本的2/3。

表7 本文从察尔汗盐湖氯化钾中提铷工艺的物耗/能耗成本粗算(以生产1 kg氯化铷计)

Table 7 A preliminary cost calculation of 1 kg rubidium extraction from potassium chloride in Qarhan Salt Lake

物耗/能耗项目	耗量	单价	成本/元
淡水物耗	17 吨	2 元/吨	34
蒸发能耗	蒸发12吨水当量能耗	蒸发1吨水能耗50元	600
萃取前沉镁物耗	331 公斤 Na_2CO_3	2 000 元/吨	660
萃取前调碱物耗	12 公斤 NaOH	4 000 元/吨	48
浸铷搅拌动力能耗	搅拌45吨物料24小时当量能耗,相当于耗电约1 080度	0.5 元/度电	540
物料传送和分离能耗	耗电约400度	0.5 元/度电	200
萃取剂物耗	0.013 公斤萃取剂	50 万元/吨	6.5
反萃酸物耗	2 公斤 30% 盐酸	500 元/吨	1.0
反萃液蒸发能耗	蒸发7公斤水当量能耗	蒸发1吨水能耗单价50元	0.35
合 计			2 090

3 结 论

通过对含铷察尔汗盐湖卤水体系 $NaCl + KCl + RbCl + MgCl_2 + H_2O$ 中含固溶体关键子体系的相平衡研究,特别是用于上述体系多温固液相平衡性质预测的热力学模型构建,获得了关于察尔汗盐湖卤水在盐田滩晒过程中铷走向关键制约因素的基本原理认识,明确了钾光卤石基固溶体是制约卤水中微量铷进入固相的关键矿物,当光卤石形成时卤水中的铷浓度会迅速下降至极低水平。这些基础认知也得到了现场盐田样品分析结果的支持。光卤石矿经加工生产氯化钾产品后,铷最终几乎全部进入氯化钾产品中。氯化钾产品中的Mg含量低、体系简单,只需关注钾、铷分离即可,从中提取铷几乎不会影响氯化钾的正常生产过程,所以以察尔汗盐湖产含铷氯化钾为原料进行提铷是非常理想的切入点。在上述基础认知的启发下,我们设计了从察尔汗盐湖氯化钾中浓缩铷的流程并进行了定量化模拟,确定了较佳的工艺操作条件,并进行了公斤级小试和吨级放大试验,试验结果与定量模拟结果高度吻合。通过吨级放大试验,获得了铷浓度约400 mg/L的富铷料液,其中镁/铷比和钾/铷比均大幅降低,该物料可以进一步利用成熟的t-BAMBP萃取方法高收率的提取铷。氯化铷工艺综合成本约为2 090元/kg,远低于现行氯化铷的市场价格6 000元/kg,较好满足了察尔汗盐湖铷资源开发所需的经济性前提。

致谢:感谢青海盐湖工业股份有限公司,张志宏研究员和张永明同志在本研究中提供的帮助。

参考文献:

[1] 周乐韬,黄丁发,冯威,等. 北斗卫星导航系统/美国全球定位系统载波相位相对定位全球精度分析[J]. 中国科学:地球科学,2019,49(04):671-686.

[2] 王西臣,王登红. 铷——战略性新兴资源中的宠儿[J]. 国土资源科普与文化,2020(01):12-15.

[3] Darquié B,Jones M P A,Dingjan J,*et al*. Controlled single-photon emission from a single trapped two-level atom[J]. Science,2005,309(5733):454-456.

[4] Wang Y,Li J,Zhang S,*et al*. Efficient quantum memory for single-photon polarization qubits[J]. Nature Photonics,2019,13(5):346-351.

[5] 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.

[6] 王秋霞,张大维,李琦,等. 羊八井地热水提铯初步研究

[J]. 湿法冶金,1993(04):18 - 21.
[7] 闫树旺,唐明林,邓天龙,等. 卤水中铷铯的分离与提取[J]. 矿物岩石,1993(02):113 - 119.
[8] 古正,钟淑琳,刘承富,等. 自复杂溶液中提取铷、铯的新方法[J]. 四川大学学报(自然科学版),1963(01):59 - 70.
[9] 王雪静,高世扬,周建国,等. 用天然斜发沸石从西藏地热水中分离提取 K^+,Rb^+,Cs^+ 的研究[J]. 盐湖研究,2002,10(03):31 - 37.
[10] 谢冠群,卢雁,周建国,等. 利用天然斜发沸石从高离子强度的强碱性溶液中吸附和洗脱 K^+ 和 Rb^+ 的研究[J]. 离子交换与吸附,2002(02):150 - 155.
[11] 汪金良,季柏仁. 用 *t* - BAMBP 从锂云母沉锂废液中萃取碱金属[J]. 湿法冶金,2020,39(05):385 - 389.
[12] 宋维君. 国家自然基金项目 U1507122,察尔汗盐湖钾肥生产过程中稀贵金属离子迁移规律及赋存状态结题报告[R]. 北京,2018.
[13] Li D,Gao D,Zeng D,*et al*. Understanding the Solid Solution - Aqueous Solution Equilibria in the KCl + RbCl + H_2O System from Experiments, Atomistic Simulation and Thermodynamic Modeling[J]. Journal of Solution Chemistry, 2017 (46): 1871 - 1902.
[14] Li D,Zeng D,Yin X,*et al*. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. IV. Thermodynamic framework and program implementation for multicomponent systems [J]. Calphad,2020,71:101806.
[15] Li D, Zeng D, Gao D. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. V. $Li^+ - Na^+ - K^+ - Mg^{2+} - Ca^{2+} - SO_4^{2-} - H_2O$ system[J]. Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis,2021(3):100008.
[16] 高丹丹. 油气田卤水中铷、铯的分离提取[D]. 北京:中国科学院研究生院,2011.
[17] 高丹丹,魏明,边绍菊,等. 一种提取铷盐和铯盐的方法:中国,CN103787375A[P]. 2014.
[18] 魏明,高丹丹,陈砚美,等. 氯化物型卤水中铷(铯)的萃取分离中试研究[R]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所,2013.

Economically Utilization of the Rubidium resources in Qarhan Salt Lake: From Fundamental Study to Technology Innovation

GAO Dan-dan[1,2], LI Dong-dong[1,3], FAN Yan-fei[4], LI Wu[1,3]

(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. *Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources*, *Xining*, 810008, *China*;
3. *Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province*, *Xinning*, 810008, *China*;
4. *College of Chemistry of Chemical Engineering*, *Central South University*, *Changsha* 410083, *China*)

Abstract: Rubidium is a critical element in high-tech fields. Extensive rubidium exists in the Qarhan salt lake in Qinghai province. However, due to the very low concentration, e. g. 5 ~ 10 mg/L, and the very concentrated sodium, potassium and magnesium coexisted with rubidium, the extraction of rubidium from Qarhan salt lake brine economically is a very difficult challenge. In respect of the economical aspect, nearly all the well documented technologies are not adapted to the rubidium resource of Qarhan salt lake, which is one of the bottle neck for the development of rubidium utilization in Qarhan for a long time. In this study, we highlighted the key function of aqueous-solid solution, i. e. (K, Rb) Cl and carnallite type solid solution, in the NaCl + KCl + RbCl + $MgCl_2$ + H_2O system on controlling the fate of the rubidium during the processing of the Qarhan brine in solar pond and KCl factory. We find that the K-carnallite is a key mineral for understanding the mechanism of the behavior of rubidium in solids, and the precipitation of K-carnallite will bring nearly all the rubidium in brine with them resulting very low rubidium concentration in residual brines. When the K-carnallite is used for the production of KCl, nearly all the rubidium in it will further enriched in the final KCl product. These findings derived from fundamental studies are also well supported by our analysis of the field (下转第 41 页)

Phase Equilibria of $LiCl-Li_2SO_4-H_2O$ and $Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$ Ternary Systems at 333.15 K

ZHANG Yong-ming[1,2,3], ZHANG Zhi-hong[1,2], CUI Rui-zhi[1,2], LI Wu[1,2]

(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. *Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province*, *Xining*, 810008, *China*;
3. *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing*, 100049, *China*)

Abstract: The phase equilibrium relations of $LiCl-Li_2SO_4-H_2O$ and $Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$ ternary systems at 333.15 K were studied by isothermal solution equilibrium method. The solubility of the equilibrium solutions of $LiCl-Li_2SO_4-H_2O$ and $Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$ ternary systems at 333.15 K were measured. The phase diagrams of the two ternary systems were drawn according to the solubility data. It is found that in the ternary system $LiCl-Li_2SO_4-H_2O$, the phase diagram consists of two univariant curves, one invariant point and two crystal regions. The equilibrium solid phase is $LiCl \cdot H_2O$ and $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. In the ternary system $Li_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$, the phase diagram consists of two invariant points, three univariant curves and three crystallization regions. The equilibrium solid phases are $Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ and Na_2SO_4.

Key words: Salt lake brine; Phase equilibrium; Phase diagram; Lithium

(上接第 11 页)

samples obtained from Qarhan solar pond and KCl factory. Inspirited by above fundamental knowledge, we designed a flow sheet for concentrating rubidium from the KCl produced using Qarhan salt lake brine and performed laboratory and bench-scale experimental studies. Finally, we obtained a concentrated brine with rubidium 400 mg/L, in which the mass ratios of Mg/Rb and K/Rb have been significantly decreased compared with any other flows of solar pond and KCl factory. Rubidium can be extracted from the concentrated brine by combining the *t*-BAMBP extraction process known well by us. The rough cost for the production of 1 kg RbCl is about 2090 RMB.

Key words: Qarhan salt lake; Brine; Rubidium; Concentration; Extraction