

盐湖稀有元素吸附分离提取研究

刘海宁^{1,2}, 叶秀深^{1,2}, 张慧芳^{1,2}, 胡耀强^{1,3}, 刘 忠^{1,2},
李 权^{1,2}, 李 军^{1,2}, 吴志坚^{1,2}

(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. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 广东海洋大学海洋与气象学院,
广东 湛江 524088)



摘 要:盐湖卤水是一种宝贵的无机盐资源, 其中除富含钾、钠、镁、硼外, 一些高价值的稀有元素锂、铷、铯、碘也有较大的储量, 稀有元素的开发利用对于盐湖资源的综合利用和可持续发展具有重要意义。本文主要针对近年来盐湖资源中锂、铷、铯、碘等稀有元素吸附分离材料和相关技术的研究进行分析总结, 资料以卤水中或以在卤水中的应用为目的的研究为主, 对吸附材料制备、吸附机理及存在问题等情况进行归纳, 以期对盐湖稀有元素分离提供参考, 为盐湖资源的综合利用提供指导。

关键词:盐湖; 铷; 铯; 锂; 碘

作者简介:刘海宁(1983-), 女, 博士, 项目研究员, 主要从事盐湖资源综合利用的研究(主要研究方向盐湖稀有元素分离材料与技术)。
Email: liuhn@isl.ac.cn。

中图分类号: O643.31

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2019)03-0011-10

盐湖是我国宝贵的无机盐资源宝库。盐湖卤水中除富含钾、镁、钠、氯等元素外, 锂、铷、铯、碘等总体储量也颇为可观, 其在卤水中的含量也高达海水中的几十甚至几百倍, 其中盐湖锂资源占我国锂总储量的 85% 以上, 察尔汗地区铷储量高达 38 000 吨, 属于特大型矿床^[1]。青海盐湖中溴、碘保有储量的潜在价值分别为 7.25 亿元和 2.17 亿元^[2]。表 1 给出了我国青海省盐湖中主要矿物含量及潜在经济价值^[3]。盐湖中锂、铷、铯、碘等稀有元素由于理化性质特殊, 其单质及其化合物在化学化工、国防军工、航空航天及一些特殊行业有着重要的用途^[4-6]。近年来, 由于科技

的发展, 对这些稀有元素及其相关化合物的需求上升, 但是由于其很少具备独立矿床, 资源紧缺, 盐湖卤水中稀有元素的分离提取备受关注^[5, 6]。

盐湖稀有元素总体储量大, 但是绝对含量低, 卤水组成极其复杂, 共存组分与这些稀有元素性质接近, 因此造成其分离提取难度大, 单独开发经济价值较小。随着产业转型的深入、全民环保意识的增强, 资源的可持续、绿色、综合深度开发利用已成为必然趋势。青海盐湖的开发也在近年由过去的粗放式开发利用转向绿色环保综合开发利用^[7]。2016 年 8 月, 习近平总书记到青海考察视察时, 强调在保护生态环境的前提下搞好开发利

收稿日期: 2019-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(U1607102); 青海省科技项目(2018-ZJ-706, 2018-HZ-807); 中国科学院西部之光项目; 青海省高端创新人才“千人计划”项目。

用。2018 年青海省委十三届四次会议上又提出了“一优两高”的战略部署。这些给青海盐湖的开发进一步指明了方向、提出了要求。在盐湖开发利用过程中,技术要进一步绿色化、环保化,综合利用要进一步加强。

通过对锂、铷、铯、碘的分离技术进行总结,常见的方法包括吸附法、萃取法、及沉淀法等,其中

离子交换法因为在机制上很难与吸附法进行完全区分,因此一般作为吸附法来归类^[1, 5, 6, 8]。这几种方法各有自己的特点和优势,但是对于溶液中低含量组分分离提取来说,吸附法效率高、操作简单、易于循环利用,优势明显,其后续处理相对也较为环保,因此成为盐湖稀有元素分离提取的一个重要方法^[4, 9]。

表 1 青海盐湖主要矿物储量及潜在经济价值

Table 1 Major mineral reserves and potential economic value of salt lake brine in Qinghai

矿种	符号	保有储量/亿吨	潜在价值/亿元
石盐	NaCl	3 261.74	122 315.25
芒硝	Na ₂ SO ₄	87.06	25 029.23
镁盐	MgCl ₂	31.09	8 971.63
石膏	CaSO ₄	26.82	1 609.22
镁盐	MgSO ₄	16.73	2 175.42
钾盐	KCl	4.41	2 205.23
锶矿	SrSO ₄	0.158 9	79.54
锂矿	LiCl	0.138 7	3 608.6
硼矿	B ₂ O ₃	0.115 1	38.35
铷矿	Rb ₂ O	0.000 38	1 330.00

鉴于目前盐湖稀有元素的吸附分离绝大多数停留在基础和应用基础研究阶段,而资源的综合利用和可持续开发又迫切需要对盐湖稀有元素吸附分离提取的现状有一个综合的认识,本文综述了以盐湖卤水中稀有元素的分离提取为对象的吸附研究情况,侧重无机吸附材料的研究,对新兴技术的发展进行总结;并指出盐湖稀有元素吸附分离存在的问题及今后的研究方向。

1 溶液中吸附的基本概念

1.1 基本概念^[10]

液体体系中的吸附分离是指液体中的分子或离子扩散到固体吸附剂表面,它们在此与固体表面结合或者依靠微弱的分子作用力停留下来。被吸附的溶质成为吸附质,固体物被称为吸附剂。

对于溶液中的吸附剂,考虑到实际应用,应该具有以下特点:(1)吸附量高,(2)选择性好,(3)吸附速率快,(4)化学和机械稳定性好,(5)再生简单,(6)易于成型,(7)价格低。这些要求也决定了吸附剂现在研究的主要研究方向和热点。

1.2 吸附机制^[11]

对于吸附机理,从根本机制上讲,分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是指吸附剂通过分子间作用力与吸附质产生作用,化学吸附是通过电子转移或电子对共用形成化学键或生成表面配合物等方式产生的吸附。产生化学吸附的吸附剂分子通常表面含有羟基、氨基、羧基等具有优良的吸附、螯合、交联作用的基团。物理吸附和化学吸附有一些明显的区别,对比情况如表 2 所示。但是实际过程中,一般没有绝对的物理吸附或者化学吸附,大多数都是二者协同作用的结果。

表2 物理吸附与化学吸附的典型区别

Table 2 Typically difference between physical adsorption and chemical adsorption

	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附层数	多层或单层	单层
可逆性	可逆	可逆或不可逆
吸附热	<40 kJ/mol	≥80 kJ/mol
吸附选择性	无选择性	有选择性

1.3 吸附的影响因素^[5]

在吸附过程中,影响水溶液中离子吸附的因素有很多,最为常见的有温度、吸附质浓度、溶液pH、离子强度以及吸附剂用量等。(1)对于温度来说,大部分吸附过程都会有热量放出,所以一般情况下,温度的升高会使平衡吸附量降低。但是温度升高会提升吸附质在溶液中的活度,增加吸附质的迁移速率,所以会提升吸附速率。(2)吸附质浓度对吸附的影响主要体现在吸附质浓度增加,其与吸附剂接触几率增大,会提升吸附速率和平衡吸附量,特别在物理吸附过程中,吸附量的增加明显。吸附质浓度过大时,溶液的粘度会增加,会在一定程度上降低吸附质的迁移速率,从而对吸附带来不利影响。(3)溶液pH对吸附过程的影响比较复杂,有时候不仅会影响吸附质,也会对吸附剂带来一定的影响。如锰酸锂吸附锂的过程中,提升溶液pH会促进吸附剂中H的释放,使Li-H交换过程易于进行。(4)离子强度对吸附过程存在较大影响,影响机制比较复杂。一般情况下,包括竞争机制,这种机制会使得平衡吸附容量降低;增加溶液粘度,这种情况会使得平衡吸附容量降低,或者使得吸附速率减小^[12]。(5)吸附剂用量和吸附质浓度是相互制约、相互影响的,吸附剂用量增加,吸附速率升高,但是会降低平衡吸附量。

对于卤水,特别是盐湖卤水,其高离子强度是其显著特点,因此竞争和溶液粘度大,会极大的影响吸附分离。另外不同地区的卤水呈现不同的表现pH,大多数地区的卤水呈现弱酸性,有些卤水经浓缩后酸性较强,也会对吸附分离产生影响。如锰系锂离子筛必须在碱性条件下,才能呈现好

的吸附性能。对于卤水中稀有元素的吸附分离,需要考虑的因素相对其他体系更多,难度更大。

2 盐湖稀有元素吸附剂的研究

2.1 锂

对于锂的吸附,常用的无机吸附剂包括铝系吸附剂、锰系吸附剂及钛系吸附剂^[13, 14]。其中铝系吸附材料已经在盐湖卤水提锂中得到实际应用,同时吴志坚等就铝系吸附剂的情况进行了专门论述^[15]。本文针对锂的吸附,主要从锰系和钛系展开。

2.1.1 锰系锂吸附材料

锂锰氧化合物离子筛是锂吸附材料的一个研究热点,被认为是最有前景从海水或卤水中提取锂离子的无机材料,近年来受到较多的关注^[16]。常见的锰系锂离子筛有Li₄Mn₅O₁₂、LiMn₂O₄、Li_{1.3}Mn_{1.6}O₄和Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄,一般为尖晶石结构。锰系锂离子筛由于具有尖晶石结构和三维的网络通道使其对锂具有良好选择性及吸附性。在其结构中,锂占据四面体(8a)位,锰占据八面体(16d)位,氧占据面心立方体(32e)位。一个尖晶石结构晶胞可认为是一个复杂立方体结构,Li⁺可以通过空缺的相邻四面体和八面体间隙沿8a-16c-8a的通道在三维网络结构中脱出/迁入,这是锂离子筛吸/脱锂的理论基础^[13]。

近年来,众多科技工作者采用各种方法和原料进行锰系锂离子筛的制备,包括固相反应、水热、溶胶-凝胶等。固相反应一般采用烧结的方式,过程比较简单。水热和溶胶凝胶一般制备温度比较低,但是成本相对较高^[4]。HyunJu Park等^[17]以氢氧化锂和二氧化锰为原料,采用常温烧结的方式制备了尖晶石LiMnO₂离子筛吸附剂;实验表明,吸附体系中,共存K⁺, Na⁺, Ca²⁺和Mg²⁺时,一定浓度范围内,制备的吸附剂具有良好的选择性吸附效果。Qiang Wang等^[17-18]相类似的方式先制备了LiMnO₂,再二次煅烧,并将其与rGO混合,制成了Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄/rGO复合膜吸附材料;通过电化学离子交换技术研究其对稀溶液中锂的吸附性能,发现其对稀溶液中锂具有良好的吸附效果。设想在制备锂离子筛前驱体的过

程中,首先将锂化合物放入到无水乙醇中,处理形成乳浊液后,再将提供锰源加入到乳浊液中进行搅拌,蒸掉乙醇,待完全蒸干后,压块放到球磨机研磨后再进行煅烧制备。可有效降低传统高温固相法粉体接触不均匀和反应不充分等缺点,使得提供锰的源材料和提供锂的源材料能够充分均匀的混合,从而制备得到粉体粒径较细且分布均匀的离子筛^[19]。Naicai Xu 等^[20]采用水热和固相反应结合的方法制备了纳米管状 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 离子筛,其脱附可在 40 min 内完成,但是其吸附容量会在循环使用过程中降低。Fangren Qian 等^[21]制备了有序排列的枝状 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 离子筛,发现其转化为 HMO 形式后,良好保持了原有形貌,其最优吸附容量可达 $43.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对于锰系锂离子筛吸附材料,大家发现溶损是影响其使用的关键问题。一般分析认为,导致溶损的两个主要因素是三价锰的歧化反应和 John-Teller 效应^[4, 13]。余亮良^[22]于 2010 年在其论文中对 LiMn_2O_4 在使用过程中由于溶损造成的吸附性能下降进行了改性研究,发现掺杂镁可以适当降低前驱体中锰的溶损,但是未能真正提高离子筛的性能。近几年,利用掺杂改性以提升其抗溶损的研究越来越多^[23]。掺杂主要集中在两个方面,利用与锂性质接近的元素替换部分锂及 Mn 位置掺杂,但是还未发现有掺杂后再无锰溶损的吸附剂制备方法^[4]。

2.1.2 钛系锂吸附材料

相对于锰系离子筛,钛系离子筛稳定性更好,在循环使用过程中溶损率极低。成为当前锂吸附材料的又一研究热点。钛系离子筛主要有两种,层状的 H_2TiO_3 以及尖晶石结构的 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,均是有含锂的前驱体经酸洗转化得到的^[24]。制备钛系锂离子筛的方法主要有固相法和液相等。

固相法工艺简单,一般将锂源和钛源混合均匀后,在一定温度、气体条件下高温煅烧得到前驱体,再经酸洗处理后得到吸附剂^[25]。日本学者 Onodera 等^[26]首先以 LiOH 和 TiO_2 为原料通过固相反应制备,发现酸洗后的产物 H_2TiO_3 具有一定的锂离子吸附性能。Chitrakar 等^[27]以 TiO_2 和 Li_2CO_3 为钛源和锂源,通过固相反应制备 H_2TiO_3 ,在 $\text{pH} = 6.5$ 的酸性条件下,吸附量可以达到 32.6 mg/g ,相比锰系离子筛近中性条件下的低吸

附量,明显占优。

液相法最主要的是水热法和溶胶凝胶法。水热反应过程中材料合成温度低、内部受热均匀、反应较快,制得的目标产物形貌好、含杂质少、颗粒粒径一般较小、不易团聚。Zhang 等^[28]以水热法制备了对钾、钠、钙、镁具有高分离比的钛系锂离子筛,其对于卤水应用前景较好。Wang 等^[29]以 TiO_2 、 Li_2CO_3 和四丁铵 (TBA) 等为原料先制备出 Li_2TiO_3 ,再加热转化成为 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$,处理后,吸锂量最高可达 76.7 mg/g ,这在目前已有的文献报道中,吸附容量最高。溶胶凝胶法制备钛系锂离子筛一般选用有机锂源和钛源在特定溶剂中混合交联形成凝胶,然后在特定温度下煅烧制成前驱体材料,最后酸洗即可得到锂离子筛。陈念以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 CH_3COOLi 为原料,通过溶胶凝胶过程制备的 Li_2TiO_3 在循环使用过程中,对锂选择性好,钛的溶损保持在 0.02% 以下^[30]。2007 年,董殿权等采用溶胶-凝胶法在乙二醇-柠檬酸体系中合成出 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,并将其用作提取锂的离子交换剂,在离子动力学方面做了一定的研究,证明了离子交换反应主要是颗粒扩散控制^[31]。

为了提升钛系锂离子筛的比表面积、改善其均匀性,近来有不少科研人员通过制备多孔模板,结合固相及水热等过程制备大比表面、多孔、形貌均匀的钛系锂离子筛^[32]。

2.1.3 吸附机理分析

对于锰系锂离子吸附剂,目前主流的吸附机制包括氧化还原机理、离子交换机理以及氧化还原和离子交换同时存在的复合反应机理^[13]。从锰系离子筛吸附行为及易溶损现象结合分析,复合反应机理更适合实际过程,但是仍需更为确切的证据去验证。

对于钛系锂离子吸附剂,无论是层状结构的 H_2TiO_3 和尖晶石结构的 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,普遍认为都是离子交换机制。Chitrakar 等^[27]发现 H_2TiO_3 或 Li_2TiO_3 的结构间隙只能够容纳 Li^+ 和 H^+ ,而其他阳离子如 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等极难进入层状结构中,因此认为该结构在以上离子混合的溶液体系中,层状结构只发生 Li^+ 和 H^+ 的互相取代置换过程,不涉及其它反应。尖晶石结构 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的提锂机理,目前相关的报道不多。但是还是以简单的离子交换机制更为得到认可。实际吸附过

程中的平衡吸附量一般远小于材料的理论吸附容量,这是因为不同位置的 Li/H 可交换能力强弱的差异造成的。相关机理尚需深入探索^[32]。

2.1.4 存在问题及改善措施

无论是锰系锂离子筛还是钛系锂离子筛,虽然选择性好,但距离实际应用还存在以下技术难题:1)粉末状锂离子筛吸附剂过滤回收困难或损失比较大;2)实验室模拟卤水、海水体系中得出的吸附容量研究数据和实际体系中的数据相差很大;3)在卤水、海水中锂离子的吸附速度比较慢,达到饱和吸附所需时间很长;4)锂离子筛吸附剂酸洗脱附时的溶解损耗比较大,循环使用寿命不够长;5)在实际体系中的稳定性较差,吸附—脱附性能衰减比较快。

针对上述问题,众多科技工作者开展了系列研究进行改进。1)针对吸附材料为粉状,进行了有机聚合物粘结成型负载,负载到空心二氧化硅微球、半导体材料等。负载过程中要选用一些具有良好化学稳定性、耐酸碱腐蚀及机械强度好的载体;2)针对溶损问题,进行掺杂改性,掺杂金属元素、非金属元素以改善锰系离子筛的溶损情况;3)对结构进行调控,改善其暴露晶面,使其对锂具有更高的选择性;4)通过电化学辅助等措施,以改善其吸附速率。

2.2 铷、铯

铷、铯性质极为接近,吸附过程中所用吸附剂及选用依据基本相同。目前主要的铷、铯无机材料吸附剂包括天然(人造)沸石、天然无机矿物、杂多酸盐、(亚)铁氰化物、钛硅酸盐等。有机材料吸附剂包括有机树脂、冠醚、杯芳烃等^[5, 8, 33]。

2.2.1 无机天然吸附剂

天然的无机铷铯吸附剂,以天然斜发沸石为主。天然沸石是一类分布很广的硅酸盐矿物,通过共用氧连结在一起的硅氧四面体和铝氧四面体三维格架组成,沸石结构有较大的比表面积、孔体积及较大的吸附容量,由于其来源丰富,成本低,也曾铷、铯分离方面受到关注。2002年,王雪静等^[34]利用沸石对西藏地热水中铷、铯进行过吸附分离。叶秀深^[8]在其基础上针对沸石进行了进一步研究。上述研究发现沸石的选择性不够高,可从稀溶液中分离富集 K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ ,还不

适用于富含碱、碱土金属的复杂溶液中铷、铯的分离提取。除了天然沸石之外,其他无机矿物,如粘土、花岗岩、磁铁矿对铷、铯也有一定的吸附能力。有文献报道,粘土矿物可以有效吸附铷、铯,如蛭石、蒙脱石、伊利石等,但这些天然粘土矿物吸附铷、铯的量比较低。

天然无机吸附材料选择性不高是影响其在卤水中应用的关键问题,但是像斜发沸石可以应用在一些产品的纯化或者一些共存干扰离子较少的体系中的铷铯富集方面。

2.2.2 无机合成吸附剂

目前国内外研究较多的人工合成铷、铯吸附剂主要有杂多酸盐、铁氰化物、钛硅酸盐等。

(1) 杂多酸盐

杂多酸盐类铷铯吸附剂主要有磷钼酸盐、磷钨酸盐、砷钼酸盐、硅钼酸盐等。其中以磷钨酸盐和磷钼酸盐对铷、铯选择性高,在复杂体系中的相关研究最为广泛。磷钨酸盐和磷钼酸盐的制备相对比较成熟,一般情况制备的为粉晶结构,在实际应用过程中不利于固液分离。目前主要有两种途径对其进行改性,一是优化合成条件,设法得到大颗粒的杂多酸盐吸附剂^[35];另外就是制备负载型复合吸附剂^[36-39]。

叶秀深等^[40]和郭探等^[41]分别制备了海藻酸钙负载磷钼酸铵和磷钨酸铵复合吸附剂,研究了其对铷、铯的吸附性能,通过条件实验,发现制备的复合吸附剂对于铷、铯具有良好的选择性吸附效果。郭探等^[41]利用复合吸附剂从西藏某湖卤水中成功分离得到了铷铯的化合物。宋晋^[42]以四川平落坝构造海相卤水为研究对象,探索磷钼酸铵无机离子交换剂对高钾卤水中铷、钾的分离性能,发现磷钼酸铵对铷有较高的吸附容量,铷、钾分离因数较高,解析过程需多步解析。李颖等^[36]采用焦磷酸钛进行了磷钼酸铵的负载。方瑶瑶等以磷钼酸(PMA)、有机配体 H_2BTC 和硝酸铜为原料,利用水热合成技术制备一系列材料 $PMA@Cu-BTC$,进行了磷钼酸铵的负载。

(2) 铁(亚铁)氰化物

铁(亚铁)氰化物也是对铷、铯具有较高选择性的一类新型无机离子交换剂,其对铷、铯的吸附机理在很大程度上依赖于吸附剂的组成和结构,以及含铷、铯溶液的组成。在中性溶液中,通过阳

离子交换机理完成吸附。在酸性溶液中的吸附主要依靠沉积机理,即铷、铯以新的固相沉积在吸附剂上^[43]。

该类吸附材料在高放废液中铯的去除方面研究较多。针对卤水中铷、铯,张善营^[44]通过负载亚铁氰化锌的复合材料针对南翼山油田卤水中的铯进行了分离研究,结果显示能对复杂油田卤水中的铯进行富集提取,南翼山卤水中的铵根离子对吸附性能存在不利影响。当时采用的洗脱剂为氯化铵,未能达到较好的洗脱效果。高丹丹^[43]进一步制备了亚铁氰化锌钾,通过系列条件实验,认为铵根离子对吸附剂性能会产生不利影响,材料适用于低铵体系中铯的分离提取。郭探^[5]自制了普鲁士蓝,发现其对模拟卤水中的铷、铯具有良好的选择性分离效果,吸附机制为离子交换,但是其解吸困难。

一般认为铁(亚铁)氰化物吸附铷铯后,再生困难^[5,44]。谢非等^[45]制备了普鲁士蓝/活性炭复合材料(PB/AC),发现其在酸性条件下可以解吸再生,脱附剂为 HCl,体系 pH 对解析效果影响较大,需要较强的酸性。该研究结果对于铁(亚铁)氰化物在卤水中铷、铯的吸附分离具有重要的参考意义。

(3) 钛硅酸盐

钛硅酸盐(CST)是一种新型的无机离子交换材料。美国第一批合成出 CST,其对铯有较大的交换容量和良好的选择性,且具有耐辐射、抗氧化等特性。

杜晓燕等^[46]用水热合成法合成了钛硅酸钠。在高酸度条件下,钛硅酸钠对铯有很好的吸附效果,且钛硅酸钠的解吸分配比很小,吸附稳定性很好;用钛硅酸钠吸附放射性铯后,再进行固化处置,具有稳定性高、抗氧化性强和滞留能力强的特点,所以钛硅酸钠在酸性高放废液中具有较好的实用价值。

本人所在团队前期制备了海藻酸盐—钛硅酸钠复合吸附剂。针对模拟卤水研究发现,其能从包含钾、钠、钙、镁的模拟卤水中富集分离铷、铯,但是共存碱金属会对分离产生不利影响,干扰离子浓度过大会显著降低对铷、铯的吸附^[47]。针对固体锂矿提锂尾盐中铷、铯具有较好的分离提取效果^[48]。

2.2.3 有机吸附剂

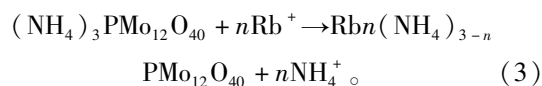
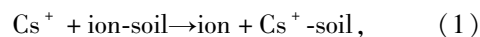
针对铷铯来讲,一般的有机树脂类吸附剂选择性效果不佳。具有良好选择性分离效果的有机试剂有 t-BAMPB、冠醚、杯芳烃等,其分离铷、铯多是萃取法。一般采用接枝、负载的方式将有机试剂制备成吸附剂,然后再进行吸附研究。其中杯芳烃、冠醚类主要以高放废液中应用为主。

张安运等^[49]制备了系列冠醚类、杯芳烃类复合吸附剂,主要进行了高放废液中铯的分离研究。刘忠等^[50,51]制备了系列接枝冠醚的磁性复合剂,发现其在含有一定碱、碱土金属离子存在情况下对铯保持一定的吸附效果。本人所在团队针对 t-BAMPB,制备了浸渍型萃淋树脂,发现其对铯具有良好的选择性吸附效果,但是其稳定性还需改进^[52]。

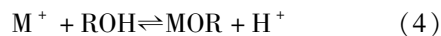
2.2.4 吸附机理^[5,8,44]

对于铷、铯吸附剂吸附 Rb^+ 、 Cs^+ 的机理一般有两种,分别为离子交换作用和络合作用。大多数无机交换离子吸附剂吸附 Rb^+ 、 Cs^+ 的机理为离子交换作用,而大多数有机吸附剂吸附 Rb^+ 、 Cs^+ 的机理为络合作用。

对于大多数铷、铯吸附剂(如沸石、凹凸棒石、铁氰化物、钛硅酸盐、杂多酸以及有机离子交换树脂等)吸附 Rb^+ 、 Cs^+ 的机理为离子交换作用。这些吸附剂一般由阳离子和阴离子基团两部分构成,由于静电吸引的作用吸附剂阴离子基团更易于和吸附质 Rb^+ 、 Cs^+ 结合,这就会导致吸附剂上原有的阳离子与吸附质 Rb^+ 、 Cs^+ 之间发生离子交换反应。式(1~3)分别给出了黏土、亚铁氰化物及磷酸铷铵吸附铷、铯的过程。



大部分有机吸附剂吸附 Rb^+ 、 Cs^+ 的机理是络合作用,如有机螯合树脂、穴醚类、冠醚类及杯芳烃类吸附剂等,这些有机吸附剂上的有机官能团可与 Rb^+ 、 Cs^+ 产生络合作用。但是负载 t-BAMPB 的吸附剂对铷、铯的吸附为阳离子交换机制,如式(4)所示。



2.2.5 存在问题及对策

表 3 给出了主要吸附剂对铯的吸附容量比较,可以看出对于铷、铯,效果最好的还是人工合成的无机吸附材料^[5]。但是存在和锰系、钛系锂离子筛吸附剂相同的问题,吸附剂一般为粉状,在实际应用中固液分离困难。

通过各种形式进行粉状吸附剂的负载是当前

研究的热点。负载型复合吸附剂的制备都在一定程度上改善了材料的形貌,提升了应用的可行性,但是材料的稳定性还需进一步通过技术的革新得到提升,或者将其他技术与吸附联用。本人所在团队等已经开展吸附—浮选联用技术,初步效果显示可以在一定程度上避免粉状材料分离问题,提升分离效率。

表 3 天然与合成吸附剂对铯的吸附容量比较

Table 3 Comparison of adsorption capacity about natural and synthetic adsorbent for cesium

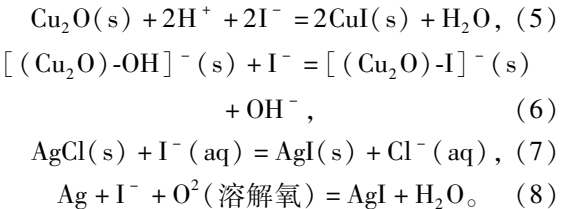
分 类	吸附剂	吸附量/mmol·g ⁻¹
天然无机吸附剂	天然沸石	1.47
	粘土矿物	0.15~0.78
	花岗岩	0.08
	磁铁矿	0.52
	人造沸石	2.04
无机合成吸附剂	提铯离子筛	1.83
	钛硅酸钠	1.74
	铁氰化物	0.72

2.3 碘

对碘离子吸附的研究报道比较多,所用的吸附剂主要分 3 类:(1) 离子交换树脂^[21]; (2) 能对碘离子进行化学吸附的复合吸附剂,这类吸附剂中能与碘离子发生化学反应的活性成分包括单质银、氯化银、氧化亚铜、二价汞离子等,所用吸附剂的基质材料包括沸石、氧化铝、活性炭、聚丙烯腈纤维等; (3) 天然矿物、土壤等。用第(1)类吸附剂即离子交换树脂吸附分离碘离子时,虽然吸附容量较大,但选择性差,不过可以靠控制洗脱条件实现碘离子与其它阴离子的分离。第(2)类吸附剂虽然选择性好,但存在成本高,在酸性条件下化学稳定性差^[33],不易脱附等问题。对第(3)类吸附剂吸附碘离子的研究工作,主要是出于对碘离子生态和环境效应的考虑。碘离子在天然沉积物上的吸附,与沉积物中有机物和氧化铁的含量及沉积物的 pH 有关^[2,6,53]。

郭强采用复合吸附剂吸附法,在实验室阶段,考察了吸附剂装柱配方、空速、酸化 pH、氧化剂用量、氧化时间等因素对吸附效果的影响,确定了卤

水的最佳酸化、氧化条件。然后将实验室小试成果转化到工厂中试放大研究,得到中试放大后卤水的处理条件。最后,根据吸附富集碘的工艺和原理,开发了一套新的富集回收工艺,得到碘的平均富集率接近 90%。张慧芳^[54, 55]制备了以海藻酸钙(Ca(ALG)₂)、二(γ-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺(TSPA)为载体、吸附有效成分分别为 Cu₂O、AgCl、Ag 的系列复合吸附剂,分析其对溶液中 I⁻ 吸附机理如式(5~8)所示。



张慧芳、孙犁等^[6, 56]分别制备了载体不同,有效吸附成分为三辛/癸烷基叔胺(N235)的 I⁻ 吸附剂。发现这类吸附剂在酸性条件下,氯离子大量共存的高盐体系仍能对 I⁻ 保持较好的吸附性能,有望用于卤水中 I⁻ 的分离提取。其作用机制为酸性条件下 N 质子化后产生的静电吸引。孙犁等^[57]还制备了以 γ-缩水甘油醚氧丙基三

甲氧基硅烷(KH-560)为吸附剂有效组分的复合吸附剂,利用KH-560的醚氧基酸性条件下的质子化进行吸附。

对于碘离子吸附来说,利用N、O质子化后产生的静电吸引进行分离提取吸附剂再生简单,成本更低,在卤水中碘的分离方面更具应用前景。

3 结论与展望

吸附技术虽然在溶液中低含量组分分离方面优势突出,但是受盐湖体系组成及盐湖稀有元素本身理化性质制约,绝大多数研究仅停留在实验室研究阶段,仍然存在一些亟待解决的瓶颈问题。

1)对于锂、铷、铯来讲,无机吸附材料具有明显的吸附选择性和容量优势,但是材料的成型仍旧是制约其使用的关键。随着科技的发展,材料制备技术的革新,如能制备得到大颗粒稳定吸附材料或高稳定性负载材料,必能实现其在盐湖锂、铷、铯分离提取中的实际应用。

2)随着新型分离技术的不断涌现,将吸附与其他技术联用,也是有效改善粉状吸附剂固液分离的一个有效途径。目前已经开始涌现吸附—浮选、电吸附、特效离子选择性膜等技术。

3)对于碘的分离来说,目前的研究表明利用N、O等质子化进而吸附,综合性能优于无机分离材料,以后的主要方向也是制备结构、组成稳定的可产生质子化的分离材料是该研究的关键。

4)从盐湖体系来说,如何选择合适的吸附分离阶段,也是关系到分离效果的关键问题。选择合适的分离阶段,可以在一定程度上减少稀有元素的流失,同时可以适当抑制卤水因为浓缩等变化带来体系物化性质变化而对吸附过程的不利影响。

5)对于盐湖稀有元素分离来看,从机制上讲,共存离子的竞争吸附是不可避免的,因此单纯依靠吸附,得到纯度较高的单一物质是非常困难的,需要与其他技术进行耦合。

盐湖资源的综合利用,是一个系统工程,需要化学、化工、材料、物理等多学科联合攻关,对于盐湖稀有元素的分离提取来讲,更是如此。随着信息化速度的加快,科学技术也在飞速发展,相信盐湖稀有元素分离提取最终会取得突破,盐湖资源

的深度综合利用和可持续发展会实现。

参考文献:

- [1] 李武,董亚萍,宋彭生. 盐湖卤水资源开发利用[M]. 北京: 化学工业出版社,2012.
- [2] 高灿,张慧芳,刘海宁,等. 溴、碘离子吸附研究进展[J]. 环境化学,2014,33(11):1906-1911.
- [3] 曹文虎,吴蝉. 卤水资源及其综合利用技术[M]. 北京:地质出版社,2004.
- [4] 许乃才,史丹丹,黎四霞,等. 利用吸附技术提取盐湖卤水中锂的研究进展[J]. 材料导报,2017,31(17):116-121.
- [5] 郭探. 铷、铯吸附剂的制备、竞争吸附性能与机理研究[D]. 中国科学院青海盐湖研究所,2015.
- [6] 张慧芳. 碘吸附剂的设计制备、吸附性能及机理研究[D]. 中国科学院青海盐湖研究所,2013.
- [7] 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,2013,25(10):1613-1624.
- [8] 叶秀深. 氯化物型卤水中铷、铯的分析与吸附分离研究[D]. 中国科学院青海盐湖研究所,2009.
- [9] 郭敏,封志芳,周园,等. 吸附法从盐湖卤水中提锂的研究进展[J]. 广州化工,2016,44(20):10-13.
- [10] Seader J D, Henley E. 分离过程原理[M]. 上海:华东理工大学出版社,2007.
- [11] Yagub M T, Sen T K, Afroze S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014(209):172-184.
- [12] 吴志坚,刘海宁,张慧芳,等. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学,2010,29(6):997-1003.
- [13] 柏春,郭敏,张慧芳,等. 离子筛型铷吸附剂吸附法从盐湖卤水/海水中提锂的研究进展[J]. 化工进展,2017(3).
- [14] Swain B. Recovery and recycling of lithium: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2016(172):388-403.
- [15] 吴志坚,郭敏,李权,等. 氢氧化铝基铷吸附剂从卤水中吸附铷的机理[J]. 盐湖研究,2018,26(3):5-10.
- [16] Marthi R, Smith Y R. Selective recovery of lithium from the Great Salt Lake using lithium manganese oxide-diatomaceous earth composite[J]. Hydrometallurgy, 2019(186):115-125.
- [17] Park H, Singhal N, Jho E H. Lithium sorption properties of HM-nO in seawater and wastewater[J]. Water Research, 2015.
- [18] Wang Q, Du X, Gao F, et al. A novel $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ /reduced graphene oxide composite film for selective electrochemical capturing lithium ions with low concentration [J]. Separation and Purification Technology, 2019(226):59-67.
- [19] 聂想. 锂锰系锂离子筛的合成及应用研究[D]. 河北工程大学,2017.
- [20] Xu N, Li S, Guo M, et al. Synthesis of $H_4Mn_5O_{12}$ Nanotubes lithium ion sieve and its adsorption properties for Li^+ from aqueous solution [J]. Chemistry Select, 2019, 4(33):9562-

- 9569.
- [21] Qian F, Guo M, Qian Z, *et al.* Highly lithium adsorption capacities of $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ion-sieve by ordered array structure[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(34): 10157–10163.
- [22] 余亮良. 尖晶石型锰系锂离子筛的制备及其性能研究[D]. 中南大学, 2010.
- [23] Cao G, Yang X, Yin Z, *et al.* Synthesis, adsorption properties and stability of Cr-doped lithium ion sieve of salt lake brine [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2019.
- [24] 钟辉, 殷辉安. 偏钛酸型锂离子交换剂表面性质与选择吸附性研究[J]. *离子交换与吸附*, 2003, 19(1): 55–60.
- [25] 张志兵. 固相法制备锂离子筛前驱体 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 及其离子筛吸附性能研究[D]. 中南大学, 2012.
- [26] Onodera Y, Iwasaki T, Hayashi H, *et al.* A new inorganic material with high selective adsorbability for lithium ions [J]. *Chemistry and Industry (London)*, 1988: 786.
- [27] Chitrakar R, Makita Y, Ooi K, *et al.* Lithium recovery from salt lake brine by H_2TiO_3 [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(23): 8933–8939.
- [28] Zhang Q H, Li S P, Sun S Y, *et al.* Lithium selective adsorption on low-dimensional titania nanoribbons [J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(1): 165–168.
- [29] Wang S, Li P, Cui W, *et al.* Hydrothermal synthesis of lithium-enriched $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ with an ion-sieve application: excellent lithium adsorption [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(104): 102608–102616.
- [30] 陈念. 溶胶—凝胶法合成锂离子筛及其吸附性能研究[D]. 成都理工大学, 2015.
- [31] 董殿权, 张凤宝, 张国亮, 等. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的合成及对 Li^+ 的离子交换动力学. *物理化学学报*, 2007(6): 950–954.
- [32] 潘鑫, 曾文文, 何周坤, 等. 钛系锂离子筛盐湖提锂的研究进展[J]. *云南化工*, 2019, 46(2): 31–38.
- [33] Liu G, Mei H, Tan X, *et al.* Enhancement of Rb^+ and Cs^+ removal in 3D carbon aerogel-supported $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018(262): 476–483.
- [34] 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(3): 31–37.
- [35] 刘珊. 粗粒磷钼酸铵及其复合物对铷/铯离子的选择性吸附研究[D]. 湖南大学, 2012.
- [36] 李颖, 陈侠, 苗淑兰, 等. 磷钨酸铵复合材料对铷铯吸附性能的研究[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(06): 34–
- nium molybdophosphate/Al – MCM – 41 composite material from natural clay and its use in cesium ion adsorption [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015 (12): 2125–2131.
- [40] Ye X, Wu Z, Li W, *et al.* Rubidium and cesium ion adsorption by an ammonium molybdophosphate-calcium alginate composite adsorbent [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 342(1–3): 76–83.
- [41] Guo T, Yun S, He L, *et al.* Separation and extraction of cesium from salt lake brine by the calcium alginate-ammonium tungstophosphate composite adsorbent [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018(104): 257–262.
- [42] 宋晋. 磷酸铵无机离子交换剂分离卤水中的铷钾[D]. 成都理工大学, 2011.
- [43] 高丹丹. 油气田卤水中铷、铯的分离提取[D]. 中国科学院青海盐湖研究所, 2011.
- [44] 张善营. 盐湖卤水及油田水中铷的分析分离[D]. 中国科学院青海盐湖研究所, 2008.
- [45] 谢非, 余业笑, 王石军, 等. 利用普鲁士蓝/活性炭复合材料回收盐湖卤水中铷[J]. *盐湖研究*, 2017, 25(03): 32–38.
- [46] 杜晓燕, 谢家理, 李首建, 等. 钛硅酸钠无机离子交换材料的制备及对铷的吸附性能研究[J]. *离子交换与吸附*, 2006, 22(3): 193–198.
- [47] Li B, Liu H, Ye X, *et al.* Rubidium and cesium ion adsorption by a potassium titanium silicate – calcium alginate composite adsorbent [J]. *Separation Science and Technology*, 2014, 49(7): 1076–1085.
- [48] 丁冬, 房得珍, 李可昕, 等. 钛硅酸盐@生物质碳气凝胶复合吸附剂的制备及对铷、铯的吸附[C]. 济南: 山东大学, 2019: 888–889.
- [49] 宝阿敏, 钱志强, 郑红, 等. 铷、铯的分离提取方法及其研究进展[J]. *应用化工*, 2017, 46(7): 1377–1382.
- [50] Liu Z, Zhou Y, Guo M, *et al.* Experimental and theoretical investigations of Cs^+ adsorption on crown ethers modified magnetic adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019(371): 712–720.
- [51] 刘忠, 王亚斌, 许乃才, 等. 磁性铷离子吸附剂及其制备方法: 中国, 201510880748. X[P]. 2017–12–15.
- [52] Liu H, Sun L, Quan C, *et al.* Preparation of an extractant impregnated resin containing 4-tert-butyl-2-(α -methylbenzyl) phenol and its adsorption for Cs^+ [C]. 2015 international symposium on energy science and chemical engineering. Atlantis Press, 2015.
- [53] Curtius H, Kattilampil Z. Sorption of iodine on Mg – Al – layered double hydroxide [J]. *Clay Minerals*, 2005, 40(4): 455–461.
- [54] Zhang H, Guo T, Li Q, *et al.* Iodide adsorption onto three organic-inorganic composite adsorbents [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2012, 30(5): 449–460.

- [55] Zhang H, Gao X, Guo T, *et al.* Adsorption of iodide ions on a calcium alginate-silver chloride composite adsorbent [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 386(1-3): 166-171.
- [56] Sun L, Li K, Huang J, *et al.* Facile synthesis of tri(octyl-decyl) amine-modified biomass carbonaceous aerogel for rapid adsorption and removal of iodine ions [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019(144): 228-236.
- [57] Sun L, Zhang Y, Ye X, *et al.* Removal of I^- from aqueous solutions using a biomass carbonaceous aerogel modified with KH-560 [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9): 7700-7708.

Separation and Extraction of Rare Elements in Salt Lake Brine

LIU Hai-ning^{1,2}, YE Xiu-shen^{1,2}, ZHANG Hui-fang^{1,2}, HU Yao-qiang^{1,3}, LIU Zhong^{1,2},
LI Quan^{1,2}, LI Jun^{1,2}, WU Zhi-jian^{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. *College of Ocean and meteorology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang, 524088, China*)

Abstract: Salt lake brine is a kind of precious inorganic resources. In addition to large amount of potassium, sodium, magnesium and boron, some rare elements with high value are contained in the salt lake brine, such as lithium, Rubidium, Cesium and Iodine. The development and utilization of these rare elements are of great significance to the comprehensive utilization and sustainable development of salt lake resources. In this paper, the research on adsorption materials and related technology of Li, Rb, Cs, I from salt lake brine in recent years were analyzed and summarized. According to the literatures which focused on the studies of the utilization in salt lake brine, the preparation of materials, adsorption mechanism and unresolved issues were concluded and reviewed. Objective to provide references for the separation and extraction of rare elements from salt lake brine, and for the comprehensive utilization of salt lake resources.

Key words: Salt lake brine; Lithium; Rubidium; Cesium; Iodine