

# 电渗析法浓缩含氨铷净化液的研究

徐欢喜, 褚维凡, 倪加惠, 晋冠平\*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**针对铷净化液浓度低且含氨浓度高的问题,采用分段三级电渗析浓缩工艺对吸附法获得的低浓度含氨铷净化液进行浓缩。考察了不同的电流密度及进料流量对浓缩实验的时间、能耗、相对浓缩率和铷回收率的影响。结果表明,在电流密度为20 mA/cm、流速为130 mL/min时,经过三级浓缩后Rb<sup>+</sup>质量浓度由26.6 mg/L浓缩到1976.2 mg/L。此外,在浓缩过程中,采用电解除氨的工艺可有效去除该净化液中的氨。

**关键词:**铷净化液;电渗析;浓缩;电解;除氨

中图分类号:TQ028.74

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0180-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.033

## Concentration of ammonia-containing rubidium purification solution by electro dialysis

XU Huan-xi, CHU Wei-fan, NI Jia-hui, JIN Guan-ping\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Rubidium purification solution suffers the problems of low concentration and high ammonia content. A three-stage electro dialysis concentration process is used to concentrate the low concentration ammonia-containing rubidium purification solution obtained by adsorption method. The influences of different current densities and feed flow rates on the time, energy consumption, relative concentration rate and rubidium recovery of the concentration experiments are evaluated. It is verified that the Rb<sup>+</sup> concentration is concentrated from 26.6 mg·L<sup>-1</sup> to 1976.2 mg·L<sup>-1</sup> after experiencing three-stage concentration at a current density of 20 mA·cm<sup>-1</sup> and a flow rate of 130 mL·min<sup>-1</sup>. In addition, ammonia can effectively be removed from this purification solution by using an electrolytic de-ammonia process during the concentration process.

**Key words:** rubidium purification solution; electro dialysis; concentrate; electrolysis; ammonia removal

稀贵碱金属铷具有优异的光电效应,广泛应用于能源、电子、特种玻璃、军工火箭发射等领域<sup>[1]</sup>。吸附法因工艺简单是常用分离铷的方法<sup>[2-3]</sup>,可溶性无机铵溶液常被用于铷脱附,获得的铷净化液不仅浓度低,同时还含有较高浓度的铵。

电渗析在外加直流电场的作用下,通过离子交换膜对溶液中阴阳离子的选择透过性使阴阳离子发生定向迁移,从而达到浓缩或淡化的目的<sup>[4]</sup>。目前,电渗析技术的应用范围已从初期的海水和苦咸水淡化扩大到电子、医药和化工等领域<sup>[5-7]</sup>,Mao等<sup>[8]</sup>通过双极电渗析技术从盐湖卤水提取锂。同时为了解决提取的锂浓度较低的问题,Cho等<sup>[9]</sup>利用分段多级电渗析工艺将低浓度的锂进行浓缩。因此,采用电渗析技术对低浓度的铷净化液进行浓缩具有较高的实验可行性。

当溶液中其他支持电解质浓度不断升高时,会

引起水的电渗、压渗以及浓差渗透和极化效应<sup>[10]</sup>,这会对浓缩过程产生较大的影响,因而不利于浓缩。所以如何去除铷净化液中高浓度的氯化铵是浓缩过程必需解决的问题。目前,溶液中去除氨氮的方法主要有生物法、化学药剂法、吸附法、折点氯化法和吹脱法等<sup>[11-13]</sup>。其中,吹脱法具有工艺设备简单、除氨效果稳定和成本低等优点,但传统的吹脱法会向溶液中引入新的离子杂质。为此,笔者采用一种新的电解-吹脱技术将其中的氨去除。在不引入其他金属离子杂质的情况下,经济高效地获得浓缩的铷净化液,为后期获得高质量的铷产品提供基础研究和科学参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

实验试剂:无水氯化锂、氯化钠、氯化镁、氯化

收稿日期:2023-04-18;修回日期:2023-12-12

基金项目:安徽省重点研究与发展计划(202104e11020005);青海省重点研究与转化计划(2021-GX-105)

作者简介:徐欢喜(1998-),男,硕士生,研究方向为水处理,2467218311@qq.com;晋冠平(1963-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为盐湖卤水资源化利用,通讯联系人,17356521867@163.com。

钾、氯化铷、氯化铯、氯化铵、硫酸钠,国药集团生产;阴离子交换膜(AEM)和阳离子交换膜(CEM),日本旭硝子生产。

实验仪器:金属钛电极、金属镍电极、蠕动泵、直流电源、电渗析装置、电导率仪和 ICP-MS。

## 1.2 实验原理和方法

### 1.2.1 模拟溶液的制备

实验制备铷净化液的模拟溶液,其中主要考察  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Rb}^+$  等离子浓度的影响(脱附液中含 0.8 mol/L 的氯化铵)。模拟溶液的离子质量浓度如表 1 所示。

表 1 离子种类及其质量浓度

离子种类	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1.8	211.6	7.1	442.6	26.6

### 1.2.2 浓缩实验

实验原理如下:采用电渗析的方法将低浓度的  $\text{Rb}^+$  溶液快速浓缩到 1 g/L 以上,实验原理如图 1 所示,电渗析装置由隔板、阳离子交换膜、阴离子交换膜、极室、浓缩室以及淡化室组成,将模拟溶液用蠕动泵泵入图 1 装置中,在外加电场的作用下,使离子进行定向迁移,从而达到浓缩的目的<sup>[14]</sup>。通过分级浓缩的方法进行实验,用电渗析装置对模拟脱附液进行浓缩。

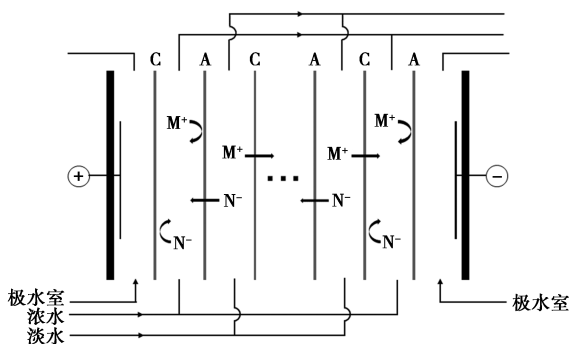


图 1 电渗析装置示意图

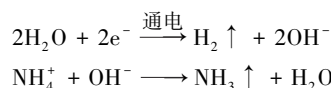
一级浓缩实验:通过改变施加的电流密度和蠕动泵流速 2 个实验条件,考察最佳电流密度和流速。电渗析装置的有效膜面积为  $8.4 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ ,浓缩室与淡化室体积比为 1:7.5,实验所采用的电流密度( $J$ )为 10、20、30、40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,蠕动泵流速为 100、115、130、145  $\text{mL}/\text{min}$ ,整个过程中采用恒流的实验条件,当直流电源示数由恒流变为恒压时实验结束。

二级浓缩与三级浓缩电渗析实验采用一级电渗析实验中的最佳条件。

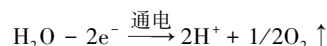
### 1.2.3 电解-除氨实验

实验原理如下:传统吹脱法除氨会在溶液中引入新的离子杂质,而电解法依靠电解使溶液 pH 上升,从而达到除氨的目的。但电解法自身产生的  $\text{H}^+$  会消耗溶液中的  $\text{OH}^-$ ,使得除氨的能耗增加。因而,用阴离子交换膜阻隔阴阳极室,阳极产生的  $\text{H}^+$  无法通过阴离子交换膜进入阴极室,从而使电解生成的  $\text{OH}^-$  更大程度上用于除氨<sup>[15]</sup>。在 H 形管两侧分别加入浓缩后的溶液和支持电解质,在通电电解时,阴极会产生  $\text{OH}^-$ ,溶液中的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{OH}^-$  结合,从而使溶液中的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{NH}_3$  保持平衡,同时鼓入空气,使溶液中游离的  $\text{NH}_3$  被携带至气相排出。相关机理如下:

阴极室反应:



阳极室反应:



阴离子交换膜的有效膜面积为  $4.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ,在 H 形管中分别向阳极室中加入 0.2 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液,向阴极室中加入浓缩后的溶液,同时向阴极室中鼓入 12 h/L 的空气,通电电解 6 h 后继续鼓气 2 h,以除去未反应完的  $\text{OH}^-$ ;通过施加不同的电流密度(100、150、200  $\text{mA}/\text{cm}$ ),考察脱氨率与电流密度的关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓缩实验

本实验采用的能耗公式为:

$$W = (I \int_0^t U dt) / m \quad (1)$$

其中: $W$  为能耗,  $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ;  $I$  为膜堆电流,  $\text{A}$ ;  $U$  为膜堆电压,  $\text{V}$ ;  $t$  为浓缩时间,  $\text{h}$ ;  $m$  为浓缩  $\text{Rb}^+$  的质量,  $\text{kg}$ 。

$\text{Rb}^+$  相对浓缩率:

$$\varepsilon = [(\rho_m - \rho_0) / \rho_0] \times 100\% \quad (2)$$

其中: $\varepsilon$  为相对浓缩率, %;  $\rho_m$  为浓缩后的  $\text{Rb}^+$  质量浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ ;  $\rho_0$  为起始  $\text{Rb}^+$  质量浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ 。

$\text{Rb}^+$  的回收率为:

$$R = [(\rho_m \times V_m) / (\rho_0 \times V)] \times 100\% \quad (3)$$

其中: $R$  为回收率, %;  $V$  为实验初始时淡化室和浓缩室的总体积,  $\text{mL}$ 。

不同电流密度下的能耗、相对浓缩率及回收率的计算结果如表 2 所示。

表 2 不同电流密度下的能耗、相对浓缩率及回收率

$J/(mA \cdot cm^{-2})$	10	20	30	40
$W/(kW \cdot h \cdot kg^{-1})$	429.9	675.4	1056.6	1537.5
$\varepsilon/\%$	224	211	177	161
$R/\%$	98.3	92.2	76.6	67.5

由表 2 可知,在电流密度较低条件下,  $Rb^+$  的相对浓缩率和回收率越高,同时浓缩实验所消耗的能耗越少。不同电流密度下浓缩后  $Rb^+$  的质量浓度和浓缩时间的关系如图 2 所示,浓缩室体积变化情况如表 3 所示。由图 2 可知,随着施加电流密度的不断增大,浓缩实验由恒流到恒压的时间越短,在低电流密度下其浓缩效果更佳,但实验时间会大大增加。这是由于在较高的电流下,离子迁移的速率加快,使得膜附近的离子浓度与溶液中的离子浓度存在一定的浓度差,膜附近的水分子自身发生电离极化,极大地影响了浓缩过程;同时根据式(4),实验预设的终点电压值相同,当实验使用更高的电流密度时,实验到达终点时溶液中的电导率就越高,时间就越短,导致溶液中存在大量离子未被浓缩,浓缩效果就会变差。且高电流密度在实验时会产生大量的热能,使得浓缩实验的能耗增加。

$$U = I/\sigma \quad (4)$$

式中: $U$  为实验预设电压值,  $V$ ;  $I$  为电流值,  $A$ ;  $\sigma$  为溶液电导率值,  $mS/cm$ 。

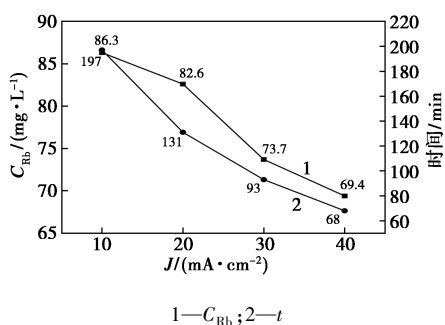


图 2 不同电流密度下的浓缩实验结果

表 3 不同电流密度下的起始和终点体积的变化

$J/(mA \cdot cm^{-2})$	10	20	30	40
起始体积/mL	200	200	200	200
终点体积/mL	515	505	470	440

由表 3 可知,反应到达终点时浓缩室的最终体积较实验初始时的体积变化较大,这是由于实验过程中浓缩室和淡化室的离子浓度差不断增大,水以水分子的形式由淡化室向浓缩室压渗,以水合离子

的形式向浓缩室电渗;其次膜两侧压差过大会使膜表面变形,膜孔尺寸变大,使水的通量增加,这些因素直接导致浓缩效果差。20  $mA/cm^2$  与 10  $mA/cm^2$  的电流密度相比,相对浓缩率仅下降了 13%,而浓缩时间却缩短了 33%。综合能耗、相对浓缩率、回收率及实验时间等因素,实验选用 20  $mA/cm^2$  电流密度再次讨论流速与浓缩效果的关系。

不同流速下的浓缩实验数据如表 4 所示。

表 4 不同流速下的浓缩实验数据

$F/(mL \cdot min^{-1})$	100	115	130	145
$\rho_{Rb^+}/(mg \cdot L^{-1})$	82.6	87.1	90.5	84.4
$W/(kW \cdot h \cdot kg^{-1})$	675.4	669.5	660.4	680.5
$\varepsilon/\%$	2.11	2.27	2.40	2.17
$R/\%$	92.2	96.3	97.1	92.4

由表 4 可知,随着流速( $F$ )的增大,浓缩效果得到提高,但流速过大时浓缩效果呈下降趋势。这是由于当流速增大时,隔室内湍流程度增大,使得边界层的厚度变薄,水的极化效应降低,因此离子通过膜的阻力减小,有益于浓缩实验的进行;当流速提高到 145  $mL/min$  时,浓缩效果没有继续提升,这是由于当流速提高时溶液在装置内停留的时间变短,浓缩效果变差。因此在进行电渗析浓缩实验时,适当选择流速会提高浓缩效果。

## 2.2 电解除氨实验

电渗析浓缩过程会使溶液中  $NH_4^+$  的浓度变高,一级浓缩后浓缩室溶液中含有 2.63  $mol/L$   $NH_4Cl$ ,当再次进行二级浓缩实验时由于溶液中  $NH_4^+$  浓度过高会出现水向浓缩室加剧渗水的现象,因此电解除氨以便下步实验的进行。除氨率计算式为:

$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$$

式中: $\eta$  为回收率;  $C_t$  为  $t$  时刻溶液中  $NH_4^+$  的摩尔浓度;  $C_0$  为电解前溶液中  $NH_4^+$  的摩尔浓度。不同电流密度下除氨率的变化情况如表 5 所示。

表 5 不同电流密度下除氨率的变化

电流密度/ $(mA \cdot cm^{-2})$	100	150	200
除氨率 $\eta/\%$	58.17	79.09	91.25

由表 5 可知,电解时间相同的条件下,随着电流密度的增大,除氨率也随之升高;电流密度由 100  $mA/cm^2$  升高到 150  $mA/cm^2$  除氨率增加了 20.92%;但当电流密度继续升高到 200  $mA/cm^2$  时,除氨率

较 150 mA/cm<sup>2</sup> 只增加了 12.16%。这是由于当电流密度升高时,电解出的 OH<sup>-</sup> 增多而未能及时与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 反应,未能反应的 OH<sup>-</sup> 通过阴离子交换膜到达了阳极室,从而造成 OH<sup>-</sup> 的损失。因此,在电解除氨时,选择合适的电流密度可以保证除氨效果的同时又能降低能耗。

### 2.3 二级浓缩与三级浓缩实验

经过电解除氨后的溶液再次分别进行二级和三级浓缩实验。对电渗析装置施加的实验条件采用一级浓缩实验的最佳条件,即 20 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度和 130 mL/min 的流速;二级、三级浓缩实验结果与一级浓缩实验结果如表 6 所示。

表 6 分段三级浓缩实验结果对比

浓缩级数	一级浓缩	二级浓缩	三级浓缩
$\rho_{\text{Rb}^+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	90.5	452.3	1976.2
$W/(\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1})$	660.4	167.3	42.8
$\varepsilon/\%$	240	399	337
$R/\%$	97.1	80.1	82.2

由表 6 可知,二级浓缩和三级浓缩较一级浓缩耗能更少,相对浓缩率有所增加,但回收率较一级浓缩有所下降。这是由于一级浓缩的初始溶液中的 Rb<sup>+</sup> 质量浓度太低,要使 Rb<sup>+</sup> 浓缩到更高的质量浓度所需的时间就越长,同时溶液中的其他离子(主要是铵离子)也会被浓缩,所以施加在浓缩 Rb<sup>+</sup> 上的有效能耗较低,整体一级浓缩的能耗就会大大增加;随着浓缩 Rb<sup>+</sup> 的质量浓度不断升高,且经过电解除氨后溶液中的氨浓度较前一级浓缩实验中的氨的浓度更低,在进行浓缩实验时用于浓缩 Rb<sup>+</sup> 的有效能耗就会增加,所以其整个过程耗能就越少。同时由于电解后氨的浓度降低,使得浓缩时淡化室与浓缩室浓度差较一级浓缩时的浓度差减小,淡化室向浓缩室渗水情况好转,浓缩前后浓缩室体积变化减小,所以二级浓缩和三级浓缩较一级浓缩时的相对浓缩率升高。此外,由于淡化室未被浓缩的 Rb<sup>+</sup> 残留质量浓度增加,二、三级浓缩的回收率较一级浓缩有所降低,但仍然能达到 80% 以上。

### 3 结论

利用电渗析法浓缩低质量浓度的含 Rb<sup>+</sup> 溶液,经过分段三级浓缩可以将 Rb<sup>+</sup> 质量浓度由 26.6 mg/L 浓缩到 1976.2 mg/L,同时随着 Rb<sup>+</sup> 质量浓度的升高,浓缩耗能会大幅减少;利用电解的方法去除溶液

中的氨,在选择合适的电流密度下,可以有效去除氨的同时还能防止进入其他金属离子杂质。这为低质量浓度的铷溶液浓缩及含氨溶液除氨提供了一个新的思路。

### 参考文献

- [1] Xing P, Wang C, Chen Y, *et al.* Rubidium extraction from mineral and brine resources: A review [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 203 (1):105644.
- [2] Peng X, Wang G, Wang C, *et al.* Separation of rubidium from potassium in rubidium ore liquor by solvent extraction with t-BAMBP-ScienceDirect[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 121:158-163.
- [3] Choi Y, Ryu S, Naidu G, *et al.* Integrated submerged membrane distillation-adsorption system for rubidium recovery[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 218:146-155.
- [4] Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications[J]. *Desalination*, 2010, 264(3):268-288.
- [5] Maa A, Tao G A, Kmc A, *et al.* Small-scale desalination of seawater by shock electrodialysis[J]. *Desalination*, 2019, 476:114219.
- [6] Lee J, Kwon K, Kim M, *et al.* Transdermal iontophoresis patch with reverse electrodialysis[J]. *Drug Delivery*, 2017, 24(1):701-706.
- [7] Gj A, Hl B, Meng X C, *et al.* Sustainable reverse osmosis, electrodialysis and bipolar membrane electrodialysis application for cold-rolling wastewater treatment in the steel industry[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40:101968.
- [8] Mao Y, Zhang X, Zhu W, *et al.* Separation of lithium chloride from ammonium chloride by an electrodialysis-based integrated process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 668:121262.
- [9] Cho Y, Kim K, Ahn J, *et al.* Application of multistage concentration (MSC) electrodialysis to concentrate lithium from lithium-containing waste solution[J]. *Metals-Open Access Metallurgy Journal*, 2020, 10(7):851.
- [10] Biesheuvel P M, Porada S, Elimelech M, *et al.* Tutorial review of reverse osmosis and electrodialysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 647:120221.
- [11] Xiang S, Liu Y, Zhang G, *et al.* New progress of ammonia recovery during ammonia nitrogen removal from various wastewaters [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2020, 36(10):144.
- [12] 宋永和, 陈淳钊, 张冬梅, 等. 高氨氮废水处理技术研究现状及展望[J]. *当代化工研究*, 2022(6):72-74.
- [13] 高涛, 胡兆吉. 高氨氮含量废水组合吹脱处理工艺实验研究[J]. *水处理技术*, 2022, 48(2):44-48.
- [14] 谢雨东, 王晓伟, 门金凤, 等. 电渗析处理工业废水应用进展[J]. *现代化工*, 2022, 42(S2):43-46, 50.
- [15] Pan X J, Dou Z H, Zhang T A, *et al.* Separation of metal ions and resource utilization of magnesium from saline lake brine by membrane electrolysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251:117316. ■