

李以圭 著

金属溶剂萃取热力学

清华大学出版社

金属溶剂萃取热力学

李以圭 著

清华大学出版社

内 容 简 介

本书是在化学热力学、统计热力学和分子热力学基础上,应用近代电解质和非电解质溶液理论的最新成果于金属溶剂萃取体系,从而建立平衡分配的活度模型。全书共分九章:第一章概论,综述了萃取平衡分配数学模型的现况;第二章热力学基础;第三、四章介绍电解质溶液理论及其用于混合电解质水溶液的一些计算方法;第五、六章则介绍非电解质溶液理论及其用于混合有机溶液的计算方法;第七章介绍萃取平衡热力学模型的建立;第八章为应用集团展开统计理论计算活度系数;第九章为萃取过程的盐效应。因此,本书可供化学系、化工系、冶金系攻读萃取化学、萃取化工、原子能化工、湿法冶金、冶金物理化学以及热力学方面的研究生阅读以及从事这个领域的理论工作者和实际工作者参考之用。

金属溶剂萃取热力学

李以圭 著

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

☆

开本: 787×1092 1/16 印张: 20 3/8 字数: 518 千字

1988 年 5 月第 1 版 1988 年 5 月第 1 次印刷

印数: 0001-2500 定价: 3.75 元

ISBN 7-302-00177-4/TQ·2 (课)

序

李以圭教授这部著作,既有理论叙述,又有科研实践的系统总结;既有对历史发展的概略阐明,又有对当前科学前沿的深入探讨;既精选讲解了国际著名学者的经典理论,又重视了总结我国学者的工作和贡献,是目前国内外有关金属溶剂萃取热力学方面最完整的一部著作;这部著作既可作为研究生教材,又可供研究人员参考。对以圭同志为此付出的辛勤劳动,我深表敬意和感谢。

由于以圭同志对我们这个科研小组二十多年来的工作做了一个较全面的总结,我想借此机会谈一点有关学科研究与攻关任务如何结合的体会。在不同历史条件下正确处理好这一关系,是我们能在理论研究和实际应用方面都取得一定成果的重要因素。

六十年代初期,我们是在核燃料处理萃取法工艺研究的基础上开始进行溶液热力学研究的。萃取工艺和设备设计计算需要知道水相、有机相活度系数和热力学平衡常数,但是文献资料上的数据纷繁而且不一致,其可靠性难以判明,若逐点实验测定又费时费事,因此我们决定从科研攻关任务的实际需要出发,系统地进行电解质溶液(水相)和非电解质溶液(有机相)以及萃取热力学平衡的应用基础研究。可以说,这是一种任务带学科的典型做法。1966年“文革”前夕,我们已完成了辐照核燃料后处理萃取工艺研究。当时也在电解质溶液和萃取热力学平衡方面做了一些工作,但由于“文革”的影响,我们的学科研究成果未能发表。时隔十年,直到粉碎“四人帮”以后,才有可能较系统地了解国外文献和科研动态,我们发现在七十年代初期发表的一些国际知名学者的研究成果和我们的工作相距不远,这使我们进一步坚定了在这个学科方向上追赶世界先进水平的信心和决心。1978年以后,我们就选择了镍钴分离任务、含锌废水处理任务和铀水冶任务等作为背景和应用对象,系统地开展了萃取过程热力学和动力学的研究,这是学科串任务的另一种尝试。由于实际任务所涉及的体系都是多组分、高浓度、强极性的复杂溶液体系,这对理论性的学科研究提出了一系列高难课题,但由于近代计算技术的发展,使我们有可能采用理论分析与近似计算相结合的半经验方法来解决这些化工热力学难题。从在多次国内外学术讨论会上对我们所发表的文章的评价可以看出,我们的研究工作已经形成了自己的学科特色。这种学科性的应用基础研究,不仅促进了上述工艺工程设计研究任务,而且培养了一批硕士生和博士研究生,使他们得到了难度较大的现代科学实验、计算技术和理论分析方面较完整的训练。反过来,研究生教学工作也促成了这本科学著作的问世。

学科和任务的关系是科研工作中的一个大题目。回顾这一段实践历程,我们体会到这个问题正象一切涉及理论与实践关系的问题一样,应该辩证地理解。处理得好,是可以互相促进的;如处理得不好,把两者对立起来,以一方否定另一方,那么应用基础研究就不可能得到顺利发展。通过实践,也使我们深深感到重视应用基础研究对带动基础理论研究、促进应用和开发工作具有重要的作用。

本书的出版将有助于志在萃取和溶液理论的应用基础研究的青年同志提高业务水平,也将有益于从事实际萃取和其它液相分离工作的同志提高理论素养,对从事基础理论研究的同志了解实际需要也会有一些帮助,故为之序。

滕 藤

1985年10月

前 言

金属溶剂萃取过程目前已在湿法冶金、原子能工业以及环境化工等领域广泛应用。而萃取平衡分配热力学模型的建立,对资源综合利用、旧工艺流程的改造、新工艺过程的开发、最优化设计和自动控制、分离效果的预测,提供了必要的理论依据。有关萃取化学和萃取化工方面的专著和教材,国内外已有不少版本,但结合金属溶剂萃取过程进行热力学研究方面的书籍,至今尚未见诸于世。六十年代初期,我们在核燃料处理萃取法工艺研究的基础上,在滕藤同志的倡议和领导下,开始进行了溶液理论和萃取热力学方面的研究工作,至今已有一系列论文在国内外的期刊和学术会议上公开发表。本书系统地总结了我们萃取热力学科研小组二十多年来的工作。在化学热力学、统计热力学和分子热力学基础上,应用近代电解质和非电解质溶液理论的最新成果于金属溶剂萃取体系,建立了同时考虑平衡两相中所有组分活度的理论模型,以代替经验模型。在此基础上,本书还汇集了国内外同行学者在此领域内工作的研究成果。清华大学化工系自1979年以来为研究生开设的“溶液理论与萃取热力学”课程包含了本书的内容。我在讲授该课的同时,逐年积累了有关国内外文献资料以及我们萃取热力学科研小组的论文总结,从而写成此书。但由于定稿匆促且限于作者的学识水平,缺点错误在所难免,请读者批评指正。全书完稿之后,承蒙滕藤教授在百忙之中仔细审阅,提出了宝贵的意见,并为之序,作者在此表示衷心的感谢。

李以奎

1986年4月于清华大学

目 录

第一章 概论	1
一、萃取法的发展和应用领域	1
二、萃取机理的分类和常用萃取剂	2
1. 中性络合萃取	2
2. 酸性阳离子交换萃取	4
3. 离子缔合萃取	6
4. 加合萃取	7
三、萃取平衡分配的数学模型	14
1. 纯经验模型	14
2. 半经验模型	15
3. 化学模型	16
4. 热力学活度模型	18
第二章 萃取过程的热力学基础	20
一、化学热力学基础	20
1. 体系中各组分化学位的相互关系	20
2. 化学位的各种表达式	21
3. 各种活度系数的相互换算	26
4. 渗透压力	28
5. 渗透系数	29
6. 过量函数	31
二、统计力学基础	34
1. 巨正则系综	34
2. 巨正则系综和热力学函数	36
3. 巨配分函数	38
4. 径向分布函数	40
5. 体系的平均位能	42
6. 压力方程	43
7. 维里方程的统计处理	45
8. McMillan-Mayer 的渗透压统计理论	48
三、分子间作用力	52
1. 两个离子间的相互作用(静电能)	52
2. 离子与偶极分子间的相互作用	53
3. 两个偶极分子间的相互作用(定向能)	55
4. 四极矩分子及其相互作用	57

5. 离子和诱导偶极分子间的相互作用	60
6. 偶极分子和非极性分子间的相互作用	61
7. 两个诱导偶极矩之间的相互作用	61
8. 色散能	62
9. 排斥能	67
10. 位能函数	67
第三章 Pitzer 电解质溶液理论	73
一、Debye-Hückel 离子互吸理论	73
1. 离子氛及其电位	73
2. 活度系数的计算	76
3. 渗透系数的计算	77
二、Pitzer 理论的统计力学基础	78
1. 压力方程	78
2. 离子间的位能模型	79
3. 离子的径向分布函数	79
4. 渗透系数计算公式的推导	81
5. 讨论	84
三、Pitzer 的普遍方程及单一电解质溶液的计算	85
1. 溶液的总过量 Gibbs 自由能表达式	85
2. 渗透系数的表达式	86
3. 各种电解质的 Pitzer 参数	89
4. 离子平均活度系数的表达式	96
四、混合电解质水溶液的计算方程	98
1. 溶液总过量 Gibbs 自由能的另一表达式	98
2. 渗透系数的表达式	99
3. 单个离子活度系数的表达式	99
4. 离子平均活度系数的表达式	101
5. θ 和 ϕ 的实验测定方法	102
五、带有解离平衡的电解质溶液的计算	105
1. 磷酸	105
2. HCl-KH ₂ PO ₄ 混合液	107
3. 硫酸	108
4. H ₂ SO ₄ -CoSO ₄ 混合液	109
六、温度对溶液热力学计算的影响	112
1. 温度系数的实验测定原理	112
2. Pitzer 参数随温度变化的计算公式	117
七、Pitzer 理论的新进展	120
第四章 混合电解质溶液计算的其它理论和方法	124

一、离子水化理论	124
1. Stokes-Robinson 的离子水化理论	124
2. Glueckauf 的离子水化理论	128
3. Stokes-Robinson 的逐级水化理论	130
二、弥散晶格理论	134
1. Frank-Thompson 的弥散晶格理论	134
2. Frank-Thompson 弥散晶格理论用于混合电解质溶液	136
三、Meissner 的半经验计算方法	141
1. 在单一电解质溶液中的计算公式	141
2. 在混合电解质溶液中的计算公式	141
第五章 Scatchard-Hildebrand 的非电解质溶液理论	145
一、Scatchard-Hildebrand 理论的统计力学基础	145
1. 分子的平均位能方程式	145
2. 分子对的位能函数	146
3. 分子的径向分布函数	147
4. Scatchard-Hildebrand 方程	148
5. 规则溶液	150
6. 溶解度参数的物理意义	150
二、原始 Scatchard-Hildebrand 理论在萃取中的直接应用	152
1. 物理萃取过程	152
2. 化学萃取过程	154
三、Scatchard-Hildebrand 理论的改进	155
1. 分子间作用能的修正	155
2. 三维溶解度参数	157
3. 多组分体系的推广	164
4. 混合熵的修正	166
5. 径向分布函数的修正	170
6. 体积分数的经验关联式	172
四、改进的 Scatchard-Hildebrand 公式在金属溶剂萃取体系中的应用	174
1. 三元体系	174
2. 四元体系	175
3. 五元体系	177
第六章 非电解质溶液计算的其它理论和方法	183
一、似晶格模型理论	183
1. 似晶格模型的基本概念	183
2. 混合热的计算方法	185
3. 似化学方法	191
4. 混合熵的计算方法	195

5. 混合自由能和活度系数的计算公式	202
6. 似晶格模型用于金属溶剂萃取体系	205
二、Margules 型方程	207
1. Margules 经验式	207
2. 二尾标 Margules 方程	209
3. 三尾标 Margules 方程	210
4. 四尾标 Margules 方程	212
三、局部组成型方程	214
1. Wilson 方程	214
2. NRTL 方程	215
3. UNIQUAC 方程	216
4. UNIFAC 方程	219
第七章 萃取平衡热力学模型的建立	225
一、水相离子活度系数数据的获得	225
二、有机相组分活度系数数据的获得	226
1. 溶解水	226
2. 稀释剂	227
3. 无稀释剂的三组分体系	227
4. 有稀释剂的四组分体系	229
5. 有稀释剂的五组分体系	232
三、有机相模型中端值常数的求得	238
四、萃取热力学平衡常数	239
1. 萃取热力学平衡常数的获得	239
2. 平衡常数的各种表达式	240
3. 平衡常数与反应物质的生成自由能关系	243
五、萃取平衡两相组成的预测	245
六、有机相组分和组成的确定	246
1. 斜率法	246
2. 饱和法	247
3. 等摩尔系列法	247
4. 核磁共振法	247
5. 对应溶液法	252
6. 物料衡算法	258
第八章 应用集团展开统计理论计算活度系数	260
一、集团展开法的基本原理	260
1. 巨配分函数的集团展开式	260
2. 总相关系数及其集团展开式	263
3. Ornstein-Zernike 积分方程	266

4. 各种函数的近似解法	270
5. 两组分体系	272
二、集团展开法在溶液计算中的应用	273
1. 在电解质溶液中的应用	273
2. 在非电解质溶液中的应用	274
3. 可同时应用于电解质溶液和非电解质溶液的计算方法	279
 第九章 盐效应	285
一、加盐对萃取过程的影响	285
二、加盐对萃取剂溶解度的影响	286
三、Debye-McAulay 静电理论	289
四、McDevit-Long 内压力理论	292
五、黄子卿的盐效应机构	295
六、定标粒子理论	297
1. 基本方程的建立	297
2. 分子数密度项 k_r 的表达式	299
3. 软球作用项 k_s 的表达式	299
4. 硬球作用项 k_a 的表达式	301
5. 计算结果与讨论	302
七、定标粒子理论的改进	304
1. 软球作用项 k_s 的改进	304
2. 硬球作用项 k_a 的改进	307
3. 非电解质分子硬球直径的求取	309
4. 计算结果与讨论	310
八、Pitzer 电解质溶液理论	312

第一章 概 论

一、萃取法的发展和应用领域

早在十九世纪人们就知道可用溶剂来萃取某些无机化合物。早期研究液-液萃取的第一个例子是 Peligot 在 1842 年用乙醚萃取硝酸铀酰 ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$)。第二个著名的例子是 1892 年 Rothe 和 Hanroit 用乙醚萃取盐酸中的铁。这个方法后来曾用于铁和许多其它金属离子的分离。液-液分配平衡的定量关系是在 1872 年首先由 Berthelot 和 Jungfleisch 根据经验提出的,接着于 1891 年 Nernst 从热力学观点进行了阐明,提出了著名的 Nernst 分配定律,即:在给定的温度下,当一物质在互不溶解的两液相间分配时,它在两相的浓度比与物质的总量无关。大约在 1900 年前后,这一定律就被应用于计算溶液中各种溶质的化学平衡。

本世纪四十年代以来,由于原子能工业的发展,大量研究工作集中于铀、钍、钷及有关金属的萃取。铀是工业上第一种使用萃取法提取和纯化的金属,目前溶剂萃取法几乎完全取代了化学沉淀法。在核燃料前处理中,最先应用的萃取剂为磷酸三丁酯 (TBP),其后又使用二(2-乙基己基磷酸 (D2EHPA)-磷酸三丁酯)为萃取剂,煤油为稀释剂的 Dapex 流程,和以胺类为萃取剂(如三辛胺)的 Amex 流程。对于辐照过的核燃料的后处理,目前世界各国均采用 TBP-煤油溶液从硝酸介质中分离铀钍和裂变产物的 Purex 流程。

用 MIBK 从含有硫氰酸盐的盐酸溶液中萃取铪是铪铪萃取分离中首先研究成功,并在工业上得到应用的方法。其次,使用 TBP 在硝酸及硝酸盐溶液中进行萃取分离,也已工业化。萃取已能用于分离稀土金属(镧系元素)、分离贵金属(金、银、铂、钯、钌、铑)以及回收铜、锗、镉、镓、铊、铟、铋等稀有金属。

近年来,萃取法的应用领域又扩展到有色金属(如铜、钴、镍)的分离中。目前,一般认为,价格与铜相当或超过铜价格的有色金属,都有可能用溶剂萃取方法进行提取。世界铜的年产量达 1000 万吨,由于矿石的品位降低,因此用溶剂从铜的浸出液中萃取提铜,是七十年代湿法冶炼的一项重要成就。目前铜的萃取剂有 LIX63、LIX64、LIX65N 和 Kelex100、Kelex120 等螯合萃取剂。铜钴分离可采用 LIX 63-D2EHPA 混合萃取剂,镍钴分离已采用 D2EHPA、HEHEPA 等萃取剂。随着萃取技术的发展和新型萃取剂的不断出现,萃取在湿法冶金中将会得到更为广泛的应用。

此外,萃取也可应用于提取无机酸,如从磷矿石浸取液中用丁醇和戊醇或其它溶剂萃取磷酸,从硼矿石浸取液中用 2-乙基己醇、二元醇或多元醇萃取硼酸。

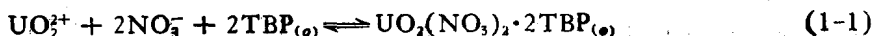
综上所述,萃取过程可适用于无机化学生产和水法冶金生产中各种不同的处理过程,其中包括:(1)从矿石浸取液中提取金属;(2)分离性质相近的金属元素;(3)纯化浸取液或从工业溶液中除去金属杂质等。再则,萃取过程与原有的各种分离过程如分步沉淀、分级结晶、离子交换相比,具有提取及分离效率高、生产能力大、便于快速连续操作、易于实现自动控制等优点,与精馏法或火法冶炼过程相比,萃取过程具有常温常压操作、能耗较低等优点,所以近年来萃取法在工业中的应用领域也越来越广泛。

二、萃取机理的分类和常用萃取剂

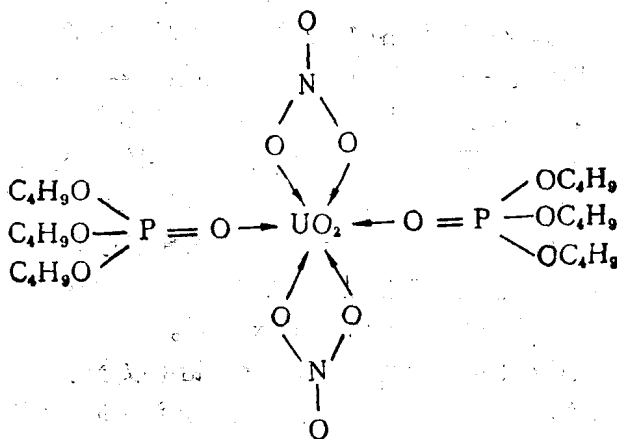
在金属溶剂萃取过程中,一般均有溶质与溶剂之间的化学反应发生,对此已有不少论述^[1-5]。从萃取机理出发,可将萃取过程分为四类,即中性络合萃取、酸性阳离子交换萃取、离子缔合萃取和加合萃取。

1. 中性络合萃取

在此萃取过程中,被萃物是中性分子,萃取剂也是中性分子,两者通过络合反应结合成中性络合物而进入有机相,例如磷酸三丁脂(TBP)萃取硝酸铀酰即是典型的络合反应:



式中(o)表示存在于有机相中。上式所生成络合物的结构式为:



此萃取反应热力学平衡常数 K_e 的表达式为:

$$K_e = \frac{a_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}}}{a_{\text{UO}_2^{2+}} a_{\text{NO}_3^-}^2 a_{\text{TBP}}^2} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}] \cdot f_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}}}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{NO}_3^-]^2 \gamma_{\pm \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}^3 [\text{TBP}]^2 f_{\text{TBP}}} \quad (1-2)$$

式中: [] 为某组分的浓度;

$\gamma_{\pm}$ 为水溶液中某电解质的离子平均活度系数;

f 为有机溶液中某组分的活度系数;

a 为某组分的活度。

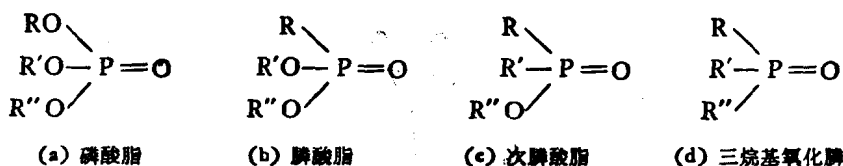
金属铀在两相中的分配系数 α_U 为:

$$\alpha_U = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]}{[\text{UO}_2^{2+}]} = K_e (\text{NO}_3^-)^2 [\text{TBP}]^2 \frac{\gamma_{\pm \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}^3 f_{\text{TBP}}}{f_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}}} \quad (1-3)$$

由式(1-3)可见,金属铀在两相中的分配系数除与水相中的 NO_3^- 浓度及有机相中 TBP 浓度有关外,还与水相中被萃阴阳离子的活度系数、有机相中萃取剂与萃合物的活度系数有关。

进行络合反应的萃取剂主要有三类:

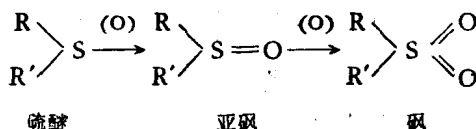
(1) 中性含磷萃取剂 这是研究最多、应用最为广泛的一类。按其结构可分为下列四种:



上列结构式中的 R、R'、R'' 为烷基或芳香基或环烷基。R、R'、R'' 可为同一种基团，也可不同基团。这类萃取反应，主要是通过磷酰键 (P=O) 中氧原子的未配位电子对与金属离子的空轨道组成共价键而络合的。这四种中性含磷萃取剂的萃取能力按下列次序递减：

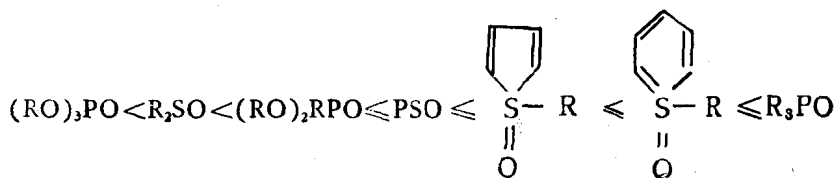


(2) 中性含硫萃取剂 这类萃取剂近年来日益引起了人们的关注，如石油亚砷 (R₂SO) 及石油硫醚 (R₂S)。它们是石油工业的副产品，便宜易得，是很有前途的工业萃取剂。亚砷是硫醚氧化的产物，砷则是亚砷氧化的产物：



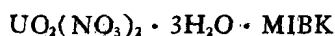
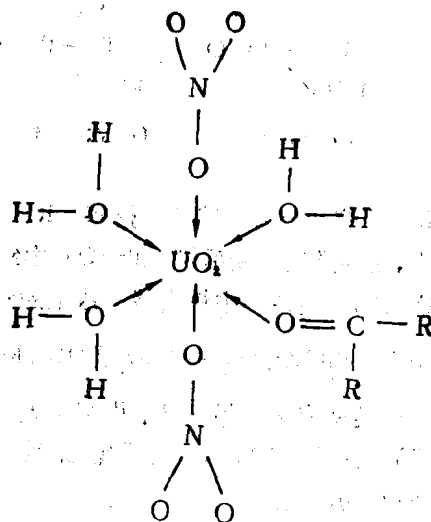
在上列萃取剂中的萃取能力是依次递减的，硫醚的萃取能力最强，亚砷次之，砷已不具有萃取能力；但硫醚化学性质不稳定，故不如亚砷重要。亚砷与被萃金属一般都通过氧原子进行配位络合。

烷基亚砷与中性含磷萃取剂相比，其萃取能力大大高于磷酸三烷基脂，但稍逊于磷酸二烷基酯，而环状亚砷则略胜于后者。这两类萃取剂的萃取能力顺序如下：

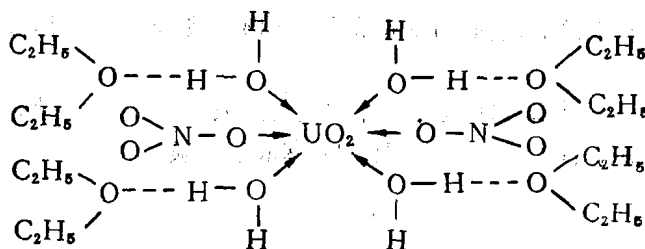


式中 PSO 为石油亚砷。

(3) 中性含氧萃取剂 指醚、醇、醛、酮、酯等有机化合物，起作用的官能团分别为 >O 、 -OH 和 C=O 。它们只有在硝酸或弱酸性溶液中萃取金属时才以溶剂化中性络合物的形式进行萃取。这又可分为一次溶剂化和二次溶剂化两种情况。前者是金属离子与萃取剂分子直接以配位键结合，如 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 通过一次溶剂化生成的萃合物有下列四种组成： $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{S}$ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{S}$ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{S}$ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{S}$ ；式中 S 代表萃取剂分子，如 S 为甲基异丁酮 (MIBK) 的一种结构式为：

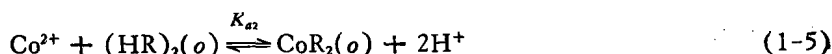
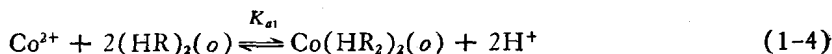


若萃取剂分子不直接与金属离子结合,而通过氢键与第一配位层的分子结合,则为二次溶剂化,如 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 通过二次溶剂化生成的萃合物组成为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{S} (x \leq 4)$, 例如乙醚萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的结构式为:

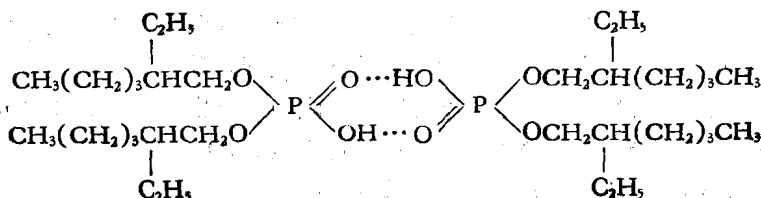


2 酸性阳离子交换萃取

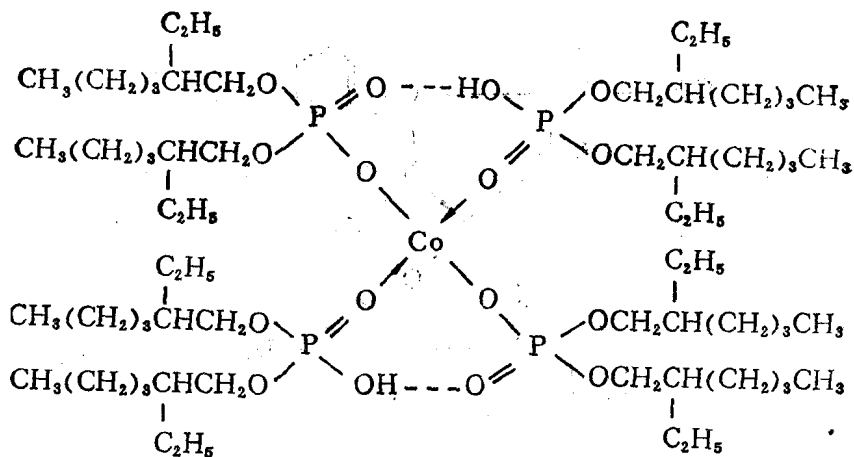
在此类萃取反应中萃取剂为一弱酸性有机物 HA 。萃取时水相中的金属离子 M^+ 取代出萃取剂中的 H^+ 而被萃取,因此称为阳离子交换萃取。以 D2EHPA 萃取 Co^{2+} 为例,其反应式为:



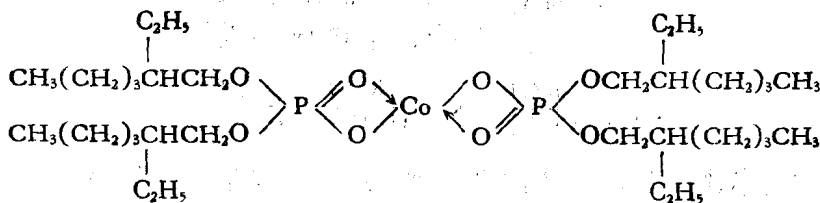
D2EHPA 在非极性稀释剂的溶液中一般以双聚体形式存在,以 $(\text{HR})_2$ 表示,其结构式为:



其中一种萃合物形式为 $\text{Co}(\text{HR}_2)_2$ ，其结构式为：



另一种萃合物为 CoR_2 ，其结构式为：



上列 (1-4)、(1-5) 萃取反应热力学平衡常数表达式分别为：

$$K_{a1} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Co}(\text{HR}_2)_2}}{a_{\text{Co}^{2+}} a_{(\text{HR}_2)_2}^2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Co}(\text{HR}_2)_2] \gamma_{\text{H}^+}^2 f_{\text{Co}(\text{HR}_2)_2}}{[\text{Co}^{2+}] [(\text{HR}_2)_2]^2 \gamma_{\text{Co}^{2+}} f_{(\text{HR}_2)_2}^2} \quad (1-6)$$

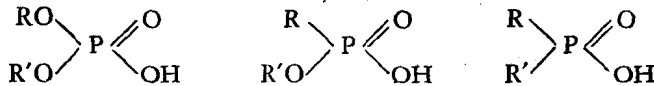
$$K_{a2} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{CoR}_2}}{a_{\text{Co}^{2+}} a_{(\text{HR}_2)_2}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CoR}_2] \gamma_{\text{H}^+}^2 f_{\text{CoR}_2}}{[\text{Co}^{2+}] [(\text{HR}_2)_2] \gamma_{\text{Co}^{2+}} f_{(\text{HR}_2)_2}} \quad (1-7)$$

金属钴在两相中的分配系数 α_{Co} 为：

$$\alpha_{\text{Co}} = \frac{[\text{Co}(\text{HR}_2)_2] + [\text{CoR}_2]}{[\text{Co}^{2+}]} = \left[\frac{K_{a1} [(\text{HR}_2)_2] f_{(\text{HR}_2)_2}}{f_{\text{Co}(\text{HR}_2)_2}} + \frac{K_{a2}}{f_{\text{CoR}_2}} \right] \frac{[(\text{HR}_2)_2] f_{(\text{HR}_2)_2} \gamma_{\text{Co}^{2+}}}{[\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{H}^+}^2} \quad (1-8)$$

进行阳离子交换的萃取剂主要有三类：

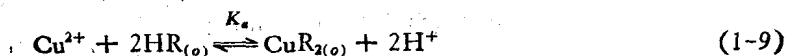
(1) 酸性有机磷类萃取剂 这类萃取剂应用最为广泛，主要采用一元酸如：



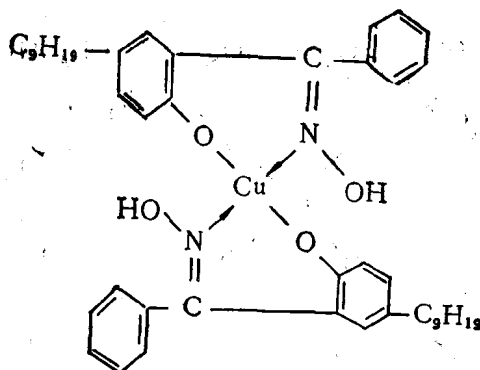
D2EHPA、HEHEPA 以及 TBP 的水解产物 DBP 都属这一类。

(2) 羧酸 (RCOOH) 萃取剂 近年来发现了石油的副产品环戊烷代脂肪酸 (简称环烷酸) 能有效地萃取多种金属，且价格低廉，故得到了广泛的应用。

(3) 螯合萃取剂 它们在萃取过程中生成具有螯环的稳定萃合物 (螯合物)，如羟肟类螯合萃取剂 (LIX65N) 萃取 Cu^{2+} ，其反应式如下：



CuR_2 的结构式如下:



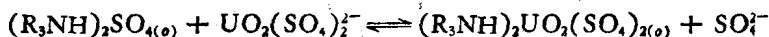
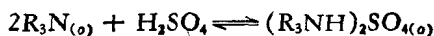
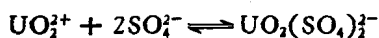
$$K_e = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{CuR}_2}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{HR}}^2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CuR}_2] \gamma_{\text{H}^+}^2 f_{\text{CuR}_2}}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{HR}]^2 \gamma_{\text{Cu}^{2+}} f_{\text{HR}}^2} \quad (1-10)$$

$$\alpha_{\text{Cu}} = \frac{[\text{CuR}_2]}{[\text{Cu}^{2+}]} = K_e \frac{[\text{HR}]^2}{[\text{H}^+]^2} \left(\frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} f_{\text{HR}}}{\gamma_{\text{H}^+}^2 f_{\text{CuR}_2}} \right) \quad (1-11)$$

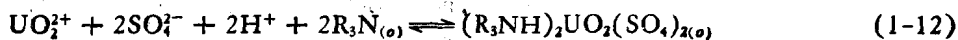
β 二酮、8-羟基喹啉、肟、羟肟、酚等衍生物均属此类。螯合萃取剂与其它酸性萃取剂相比,具有在有机相内不聚合、所生成的螯环萃合物比较稳定、不存在多种萃合物形式等特性。

3. 离子缔合萃取

这类萃取的特点是金属以络阴离子或阳离子形式进入有机相。如金属离子在水相中形成络阴离子,萃取剂与 H^+ 结合生成阳离子,然后两者构成离子缔合形式进入有机相。例如叔胺从硫酸介质中萃取铀的反应式如下:



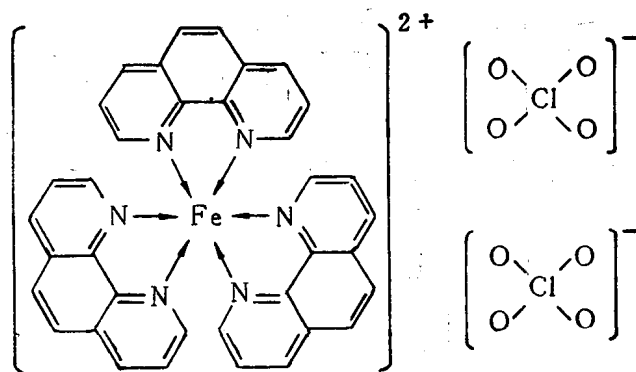
上列反应式可合并为:



$$K_e = \frac{a_{(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2}}{a_{\text{UO}_2^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{R}_3\text{N}}^2} = \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2] f_{(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2}}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2 [\text{R}_3\text{N}]^2 \gamma_{\text{UO}_2^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \gamma_{\text{H}^+}^2 f_{\text{R}_3\text{N}}^2} \quad (1-13)$$

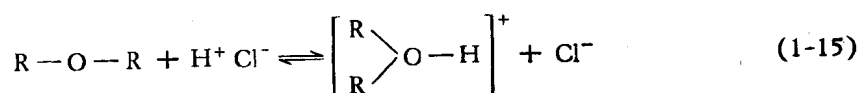
$$\alpha_{\text{U}} = \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]}{[\text{UO}_2^{2+}]} = K_e [\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2 [\text{R}_3\text{N}]^2 \frac{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \gamma_{\text{H}^+}^2 f_{\text{R}_3\text{N}}}{f_{(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2}} \quad (1-14)$$

此外,金属阳离子与中性螯合萃取剂结合成螯合阳离子,然后与水相中存在的较大阴离子以离子缔合形式进入有机相。例如邻偶氮菲(phen)萃取 Fe^{2+} , 形成 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 络阴离子, 当存在较大的 ClO_4^- 、 CNS^- 、 I^- 等阴离子时,两者即以离子缔合形式进入氯仿或硝基苯中,其结构式如下:

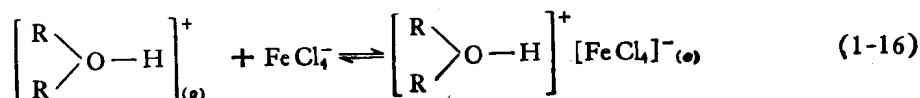


离子缔合型萃取剂中,以胺类萃取剂最为重要,应用也最为广泛。胺类萃取剂有伯胺 (RNH_2)、仲胺 $\left(\text{R} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix} \text{NH}\right)$ 、叔胺 $\left(\text{R} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix} \text{N}-\text{R}''\right)$ 、季铵盐 $\left(\left[\text{R} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix} \text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}'' \\ \text{R}''' \end{smallmatrix} \right]^+ \text{X}^-\right)$ 以及酰胺 $\left(\text{RCON} \begin{smallmatrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{smallmatrix}\right)$ 等,其中R大都为脂肪烷烃。

此外,一些含氧萃取剂(如醚、酮、醛、酯等)在强酸条件下形成氧盐离子,即:



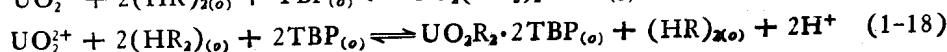
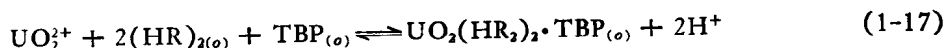
然后与溶液中的无机络阴离子结合生成氧盐而转入有机相:



这也属于离子缔合萃取。

4. 加合萃取

萃取体系中若同时含有两种或两种以上萃取剂,它们可与金属离子生成更为稳定的加合物而进入有机相。这称为加合萃取。其典型代表为 D2EHPA 与 TBP 同时存在时萃取 UO_2^{2+} 的体系,这时有两种可能生成的加合物:



这两种加合物的结构式如下: