

离子交换及铀的提取

张 镛 许根福 编著

吴永兴 审校

内 容 简 介

本书主要叙述了关于离子交换的基本原理和应用离子交换技术提取铀生产实践中的主要经验及问题。主要内容包括：离子交换树脂的制备及基本性能、离子交换基本原理（平衡及动力学）、铀湿法的发展概况、离子交换法提取铀的基本原理及工艺过程、树脂中其处理方法、离子交换设备、离子交换法提取铀工厂实践等。

本书可供从事铀水冶工业的科研、设计、生产人员和大专院校有关专业师生阅读，也可供其它矿冶、化工等部门的专业人员参考。

离子交换及铀的提取

张 镛 许根福 编著

吴永兴 审校

原子能出版社出版

（北京2108信箱）

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/32 ·印张13 ·字数 290 千字

1991年2月北京第一版·1991年2月北京第一次印刷

印数1—700

ISBN 7-5022-0209-9

TL·78 定价：12.85元

编著者的话

当前，国际上离子交换技术已广泛应用于湿法冶金、水处理、医药、化工、环境工程等国民经济的许多领域。我国铀水冶工业中已成功地应用了离子交换技术，离子交换树脂及吸附剂的研制与生产也取得了很大成就。

铀水冶工业生产过程中不仅应用了化工、冶金等工业中的常规技术，而且还应用离子交换技术（以及萃取技术）成功地进行了铀的提取、浓集及净化等。因此，总结铀水冶工业应用离子交换技术的经验和问题，不仅对铀水冶工业本身有益，而且对可能应用离子交换技术的其它工业以及科研、教学部门也会有所借鉴。

我国铀矿资源丰富、种类繁多，为离子交换技术的研究及应用提供了良好的前提。根据我国铀矿石特性，在铀湿法冶金发展初期的50年代末，铀矿加工采用了矿浆吸附工艺流程，为此研制成了性能适宜的强碱性阴离子交换树脂。70年代初，成功地将淋萃流程制备核纯三碳酸铀酰铵应用于工业生产，连续逆流离子交换技术、多级流化床离子交换设备等也相继得到工业应用。同时，对新型离子交换剂、离子交换过程的有关机理问题也进行了较多的研究。

本书编著者多年来从事离子交换的研究及应用工作，我们试图通过本书向读者介绍离子交换技术应用中的基本原理和生产实践中的主要经验和问题。本书中第一、五、六和八章由张镛编写；第二、三、四和七章由许根福编写。北京化工冶金研究院对本书的编写给予了重视和支持，安排提供了部分有关资料。其资料室、情报室也为本书的编写提供了很多方便。金全堂、吴永兴、郑群英等高级工程师对本书的编写提出了许多宝贵的意见，在此一并表示衷心感谢。

编著者

41899

1986.9.

目 录

第一章 概论

一、离子交换和铀矿加工工业	1
1. 离子交换	2
2. 铀矿加工工业	4
3. 我国的铀矿加工工业	14
二、铀矿湿法冶金加工过程	17
1. 矿石准备	18
2. 浸出	21
3. 固液分离和泥砂分离	22
4. 铀的提取和浓集	24
5. 产品沉淀和干燥	24
三、铀的提取方法的比较和选择	25
1. 溶液铀浓度	28
2. 浸出矿浆的进一步加工	30
3. 对环境的污染问题	32
四、离子交换提取铀技术的现状和发展趋势	34
1. 铀矿加工工业中离子交换技术的现状	34
2. 离子交换法提取铀的发展趋势	36

第二章 离子交换树脂的合成及一般性能

一、概述	43
1. 离子交换树脂及离子交换反应	43
2. 离子交换树脂的分类	47
3. 我国生产的离子交换树脂和牌号	51
二、凝胶型树脂的制备	59

1. 加成聚合物树脂的制备	59
2. 缩合聚合物树脂的制备	64
3. 聚苯乙烯系阴离子交换树脂制备的几个问题	66
三、树脂的 pH 滴定曲线及交换容量	69
1. pH 滴定曲线	69
2. 树脂的交换容量	71
四、树脂的溶胀性能	73
1. 溶胀平衡及其影响因素	73
2. 溶胀作用的实际意义	76
五、树脂对溶质的吸收作用	78
1. 树脂对非电解质或弱电解质的吸收	79
2. 树脂对强电解质的吸收	80
六、树脂的稳定性	83
1. 树脂的机械强度	83
2. 树脂的热稳定性	84
3. 树脂的化学稳定性	86
七、改进的聚苯乙烯系树脂	87
1. 大孔树脂	87
2. TiO_2 加重的树脂	91
3. 含亚甲基交联的树脂	93
第三章 离子交换平衡及交换动力学基础	
一、概述	98
二、离子交换平衡	100
1. 描述交换平衡的方法	100
2. 树脂的选择性及其影响因素	105
三、离子交换动力学	115
1. 速度控制步骤及其判断	115
2. 离子交换速度规律	120
3. 影响离子在树脂内的扩散系数的因素	129

第四章 离子交换法回收铀的基本原理

一、概述	143
1. 铀的络合作用	143
2. 铀酰离子的水解及沉淀	145
二、铀酰离子在硫酸盐溶液中的络合作用及离子交换树脂对铀的吸附	146
1. 络合作用	146
2. 阴离子交换树脂对铀的吸附作用	154
3. 阳离子交换树脂对铀的吸附作用	173
三、铀酰离子在碳酸盐溶液中的络合作用及阴离子交换树脂对铀的吸附	174
1. 络合作用	174
2. 阴离子交换树脂吸附碳酸铀酰络合物	178
四、树脂上铀的解吸	180
1. 树脂上硫酸铀酰络合物的解吸	181
2. 树脂上碳酸铀酰络合物的解吸	184

第五章 铀的离子交换工艺

一、概述	187
1. 吸附料液	188
2. 离子交换剂	190
二、阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀	194
1. 溶液中铀浓度的影响	194
2. 硫酸根浓度的影响	195
3. 溶液 pH 值的影响	195
4. 铁的影响	197
5. 磷酸根、砷酸根的影响	200
6. 钒的影响	203
7. 其他组分的影响	204

三、阳离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀	205
1. 强酸性阳离子交换树脂吸附铀	206
2. 弱酸性阳离子交换树脂吸附铀	207
四、从碳酸盐浸出液中吸附铀	209
1. 铀浓度的影响	209
2. 碳酸盐浓度及溶液 pH 值的影响	209
3. 其它组分的影响	211
五、矿浆吸附	214
1. 矿浆吸附的特点	215
2. 矿浆吸附的优点	217
3. 吸附浸出	218
六、树脂上铀的解吸	219
1. 解吸(淋洗)曲线	220
2. 典型的解吸体系	221
3. 磷、砷等对解吸的影响	229
4. 解吸体系的选择	230
第六章 离子交换树脂中毒	
一、概述	236
二、钴中毒	237
1. 钴中毒的概况	237
2. 关于钴氰络合物中毒机理	238
3. 对付树脂钴中毒的办法	240
三、树脂硅中毒	241
1. 硅在浸出液中存在的形式	241
2. 树脂吸附硅的影响	242
3. 阴离子交换树脂吸附硅酸	244
4. 解决树脂硅中毒的措施	247
四、树脂铁矾中毒	251

五、树脂连多硫酸盐中毒	253
1. 概况	253
2. 连多硫酸盐的形成	253
3. 消除连多硫酸盐、再生树脂	254
六、树脂钼中毒	256
1. 钼的吸附及其对吸附铀的影响	256
2. 解决树脂钼中毒的措施	258
七、树脂有机物中毒	259
1. 树脂有机物中毒及其影响	259
2. 吸附液中有机的来源	260
3. 树脂吸附有机物和预防树脂中毒	261
4. 有机物的洗脱	263
八、其它污染树脂的毒物	264
九、树脂的再生剂	267
1. 碱性溶液	267
2. 酸性溶液	267
3. 带有氧化性的溶液	267
第七章 离子交换设备	
一、离子交换设备类型及特点	271
1. 概述	271
2. 密实填充床离子交换系统	275
3. 密实移动床离子交换系统	278
4. 流化床离子交换系统	282
5. 多级串联搅拌床离子交换系统	287
6. 其它离子交换设备	292
二、离子交换设备的几种计算方法	295
1. 设备设计的计算基础	295
2. 交换区计算法	305
3. 理论级计算法	311

4. 传质单元计算法	314
三、多级串联吸附系统的几个问题	318
1. 接触级数的计算	318
2. 树脂平均停留时间的影响	323
3. 多级串联搅拌床系统中的短路问题	325
4. 流化床吸附系统的几个主要问题	327

第八章 离子交换法提取铀工厂实践

一、从溶液中吸附铀	344
1. 酸法浸出-逆流倾析-清液吸附流程	345
2. 酸法浸出-过滤-清液吸附流程	352
3. 浑浊液吸附流程	357
二、从矿浆中吸附铀	359
1. 筐篮式矿浆吸附	359
2. 悬浮吸附流程	361
3. 空气搅拌槽式矿浆吸附	363
三、淋萃流程	365
1. 采用矿浆吸附的淋萃流程	366
2. 淋萃法制备高纯三碳酸铀酰铵	368
3. 采用清液吸附淋萃流程生产重铀酸铵	371
4. 采用淋萃流程制备四氟化铀	375
四、从碳酸盐介质中回收铀	376
五、用离子交换法从其他原料中回收铀	377
1. 概况	377
2. 从地下浸出液和堆浸浸出液中提取铀	379
3. 离子交换法分离、回收铀和钒	380
4. 金、铀的综合回收	382
5. 铀铜的综合回收	383
6. 离子交换法回收铀和钍	385
7. 从铀矿山水中回收铀	386

8. 苏联综合回收铀和有用组分.....	388
六、离子交换法提取铀工厂的技术经济指标.....	391
1. 离子交换法提取铀工厂的生产技术指标.....	391
2. 离子交换法提取铀工厂基本建设投资.....	393
3. 离子交换法提取铀工厂的生产费用.....	395

第一章 概 论

一、离子交换和铀矿加工工业

在科学技术飞速发展的今天，采用离子交换技术的各种生产过程越来越具有重大的意义。目前，离子交换技术在一系列国民经济部门中已占有重要的地位。水处理（包括海水脱盐）是离子交换技术的第一个用户，如城市饮用水、电站用水等。采用离子交换技术进行处理，既方便又经济，因而已取代了传统的工艺方法；制备高纯水，供精密化工、电子工业及冶金工业的需要，也是离子交换技术的重要应用。工业废水的处理，由于离子交换树脂有较好的选择性，可以从废水中除去重金属离子，如铁、铜、汞、镉、铬等以及其他盐类和有机物质或用于脱色等。因而，离子交换技术已成为环境保护措施中的必要的组成部分。就湿法冶金而言，离子交换技术已取得了显著的成效：稀土元素的分组、分离是一典型例子，利用离子交换色层法可分离出单一的稀土元素化合物；大规模使用离子交换应属于有色和稀有金属工业，采用离子交换法从氧化矿中提取、分离铜、镍、钴和钼等，从而解决了火法冶炼中难以解决的问题；离子交换技术特别适合于处理低品位矿石，除提取铀外，从金矿中提取金是个突出的例子，苏联用离子交换树脂直接从氰化矿浆中提取金，已发展到大规模工业应用。离子交换在冶金工业中应用的例

子很多，这里不再一一赘述。离子交换技术的许多工业应用都始于分析，色层法是一个典型例子。萃淋树脂一出现，很快就在分析化学中得到了应用，方法简便以及试剂可重复使用是其独特的优点。近十年来，以离子交换为基础的离子色谱法迅速发展，给微量分析开辟了新的途径，离子色谱仪的灵敏度可达 ppb 级，已广泛应用于饮用水监测和环保等方面。总之，离子交换材料及技术已在浓缩、分离及纯化等方面发挥着重要的作用，它已广泛地应用于水处理、电力、冶金、化工、轻工、食品、医药、农业、国防工业以及生物学、化学等。尤其是原子能事业、空间科学等新兴的尖端技术，对各种高纯度原材料的特殊要求，更与离子交换技术的应用有密切的关系。

作为原子能工业的主要原料——核燃料，铀的湿法冶金工业的蓬勃发展也只有近三十多年的历史。回顾这段历史，可以清楚地看到原子能事业发展的要求促使了离子交换技术的发展；另一方面，由于离子交换技术的发展，也促进了铀湿法冶金工艺的巨大发展。

1. 离子交换

离子交换现象早已为人们所知道：如海水经砂层过滤后会变得淡些，并以此来制备饮用水。作为今天离子交换技术发展的源流，可以追溯到中世纪。然而，在近代离子交换技术发展过程中，起重要作用的应归功于 Thompson、Way、Gans、Iqer 等人。

英国农业化学家 H.S. Thompson 首先发现了离子交换现象：用硫酸铵溶液处理土壤时，大部分铵被土壤吸附，且不能用水洗下；同时有硫酸钙析出。1848 年他将研究成果报告

了皇家农学会顾问、化学家 J.T.Way, Way 对此进行了全面审查并向皇家农学会作了总结性的报告。他得出的主要结论是：

- 1) 土壤中离子交换是按当量进行的，不同于物理吸附；
- 2) 某些离子更易进行交换反应；
- 3) 交换的程度随离子浓度增加而增加，并达到某一极限值；
- 4) 硅铝酸盐在土壤中担负交换剂作用。而且 Way 合成了几种无机硅酸盐吸附剂，对离子交换进行了较系统的研究。

法国化学家 Gans 首先合成了 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 型无机离子交换剂，其中 Na^+ 离子能进行交换反应，它可代替天然沸石应用于软化水和糖类加工工业。他的工作对早期离子交换工艺的发展是很有意义的。

后来人们发现某些天然有机物，如泥煤、褐煤、无烟煤等，同土壤一样，也具有某些离子交换能力，而且在酸、碱性介质中比较稳定。经过人工处理的磺化煤，其性能更好，一经出现立即在软化水等工业中被广泛采用。由于其价格便宜，直至今天仍有使用。

Adams 和 Holmes 不仅仔细地研究了磺化煤的吸附性能，而真正的贡献是合成了离子交换树脂。他们发现破碎的留声机唱片具有离子交换的能力。这导致他们于 1935 年首先合成了有机离子交换树脂。这是离子交换材料制备和应用的理论和实践发展的一个新起点。他们制造的阴、阳离子交换树脂已具有较好的离子交换性能和稳定性。

其后，D' Alelio 进一步发展了离子交换树脂的合成工艺：首次研制出苯乙烯为骨架的离子交换树脂。这种树脂具

有吸附容量高、化学和物理稳定性好等优点。这是近代离子交换剂研制的成就。离子交换树脂很快在铀水冶工业中得到应用，并取代了经典的化学沉淀法。

离子交换色层分离是离子交换技术发展的另一分支。原子能工业的发展提出一个重要任务——分离和浓缩制备高纯铀、钚、稀土元素等，色层分离方法的发展是与其密切相关的。色层分离首先是由М.С.Цвет (1872~1919) 发明的，以后又为Б.Л.Никольский等所发展。Цвет曾这样概括他的发明：类似于光谱中的谱线，复杂色素的不同组分能彼此有规律地分配在吸附柱上，形成色层分离并易于定性、定量测定。这种分析方法称色层分析法。

今天在世界范围内已生产出数以千计的各种类型和牌号的离子交换剂：阳离子交换剂、阴离子交换剂、两性离子交换剂，各种不同结构、不同组成的离子和分子吸附剂，等等。随着科学技术的发展，不仅要求离子交换材料具有足够高的交换容量和机械强度，而且同时要求耐高温和高辐射。在这方面，大孔型的或微孔网络型离子交换剂，甚至无机离子交换剂都有一定的意义。总之，目前已经制备出能够进行交换反应、络合反应、氧化还原反应等各种类型的离子交换材料。

离子交换技术和设备同样取得飞快的发展：新型连续逆流矿浆吸附设备在英国的研制成功^[1]；参量泵技术引起科研和生产的重视^[1, 2]；离子色谱技术的广泛应用等，这都是当今离子交换技术迅速发展的例证。

2. 铀矿加工工业

铀虽然早已为人们所了解，但是作为原子能工业的主要

原料还是最近三四十年的事。第二次世界大战期间，由于军事需要，加速了铀工业生产的发展。1942年加拿大大熊湖铀厂改建成铀工厂，开始了铀的大规模工业生产。随后，美国、南非、法国、澳大利亚等国家和地区都相继建立起各自的铀工业。铀工业的发展，是与制备铀原料的湿法冶金技术，特别是提取和分离、纯化技术——离子交换和萃取工艺分不开的。

从铀矿加工工业发展情况看（图1-1，表1-1），可以认为大致经历了三个阶段，即1942~1960年发展初期、1961~1966年生产低落时期和1967年到现在。

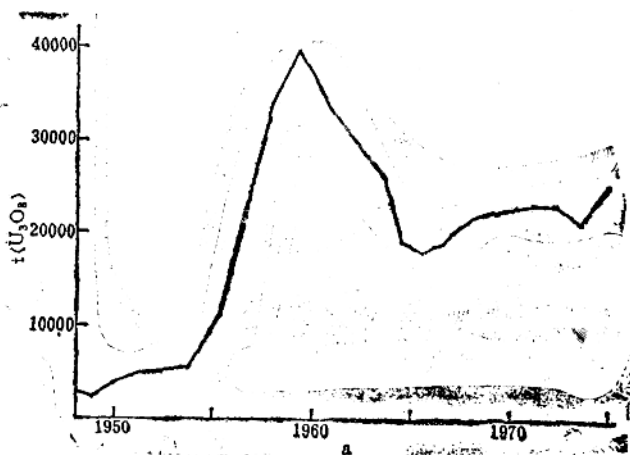


图1-1 国外铀生产发展情况〔3〕

（1）铀矿加工工业发展初期

最初，从铀矿石浸出液中提取铀，主要是采用化学沉淀法。该法的缺点是生产操作复杂、试剂消耗量大、回收率

表1-1 国外铀生产情况(t铀) [4, 5, 6]

国家和地区	年 份										
	1975年前	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1984 ^①	1985 ^①	1986 ^②	1990 ^③
阿根廷	278	22	46	100	126	134	187				500
澳大利亚	7800	0	359	356	516	705	1561	4257	3251	3480	4700
加拿大	103670	3510	4850	5790	6800	6823	7150	11365	10889		10500
法国	19531	1731	1871	2097	2183	2362	2634	3474 ^②	3508	3660	4050
加蓬	5448	800		907	1022	1100	1033	918	939	950	1500
联邦德国	56.2	57.1	37.8	15	35	25	35				
日本	33	3	2	3	2	2	5				9
纳米比亚	0	0	645	2340	2697	3840	4042	3694	3385	3300	4154
尼日尔	3342	1306	1460	1609	2060	3620	4100	3253	3180	3200	12000
葡萄牙	1729	115	88	95	98	114	82				346
南非	70076	2488	2758	3360	3961	4737	6163	5721	4885	4660	7600
西班牙	170	136	170	177	191	190	190				1052
美国	191000	8900	9800	11500	14200	14400	16800	5391	4220	5560	21800
合 计	403133.2	19068.1	22086.8	28349	33891	38109	43865	37973	34257	24810	

① 根据NUKEM Makket Rep. 6/86数据; ② 为欧洲各国产量总和;

③ 为计划生产能力, 见OECD/NEA-IAEA1982[4]。

低、产品质量差等。阴离子交换树脂研制成功并证实它对铀的吸附选择性后，马上引起了人们极大的注意。1952年南非 West Rand 公司铀工厂，成为世界上第一家采用离子交换工艺提取铀的工厂。

在这段时期内，整个资本主义世界，特别是美国，对铀的需要量迅速增加。美国、加拿大、法国等都相继建立了各自的铀矿资源基地和发展了铀矿加工工业。

美国铀矿加工工业的生产，在1960~1962年达到高峰：工厂总数达29家^[7-11]，年处理矿石约725.6万t，年产 U_3O_8 超过1.54万t^[8]，其中采用离子交换工艺的工厂有13座。当时使用的是强碱性阴离子交换树脂，如Amberlite IRA-400。该树脂对铀有较好的选择性，且吸附容量高。在离子交换设备方面，主要为固定床清液吸附塔和筐篮式矿浆吸附槽等。

加拿大铀矿加工工业发展较早，1942年铀锭港厂投产。50年代先后建立起一批铀水冶厂，如 Quirke, Denison 等。这些工厂规模都很大，日处理矿石达3000t 以上。1960 年前后，加拿大有19 座铀水冶厂在运转，年处理矿石 1269.8 万t，仅次于美国，居资本主义世界的第二位。其工艺流程大致相同，均为硫酸浸出-清液离子交换。

南非铀矿加工工业的特点之一是与金矿有密切联系：矿石中金、铀品位较低，往往采用从提金后的氰化尾矿中回收铀的工艺流程。50年代南非的17座铀水冶厂中16座是采用离子交换工艺的。这种离子交换工艺占统治地位的局面一直延续到60年代末。那时以胺类为萃取剂的“帕莱克斯(Purlex)”法研究成功，迅速在南非铀工厂中推广应用。

澳大利亚、法国等也在其铀矿加工工业中应用和发展了离子交换技术。