

溶液的纯化

离子交换法或溶剂萃取法

原子能出版社

溶 液 的 纯 化

离子交换法或溶剂萃取法

[加] 里 奇 著

苏玉光 译

张良平 郑於炼 校

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

本书叙述了水冶工艺中用离子交换法或溶剂萃取法纯化溶液的一些问题。文中虽未涉及许多理论问题，但提供了一些基本的技术资料。主要内容包括：纯化方法、有机试剂、设备、加工费用，以及所选用的若干萃取体系等。

本书可供从事水冶工作的工人和技术人员，以及有关专业的师生参考。

Mines Branch Information Circular IC 237
SOLUTION PURIFICATION BY ION EXCHANGE
OR SOLVENT EXTRACTION
Ottawa 1971

* * *

溶 液 的 纯 化

离子交换法或溶剂萃取法

[加] 里 奇 著

苏玉光 译 张良平 郑於炼 校

原子能出版社出版

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售
(限国内发行)

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $2 \frac{1}{2}$ · 字数 53 千字
1977 年 2 月北京第一版 · 1977 年 2 月北京第一次印刷
统一书号：15175·091 · 定价：0.27 元

目 录

一、引言.....	1
二、离子交换法纯化溶液.....	2
三、溶剂萃取法纯化溶液.....	18
四、离子交换法和溶剂萃取法费用比较.....	67
五、结论.....	70
六、一些溶剂萃取术语解释.....	72
七、选读资料.....	75
八、参考文献(略).....	76

一、引言

浸出液的水法冶金过程，无论是为了回收金属还是为了纯化溶液，一般都是用沉淀、结晶等方法完成的。为了大量生产稀有金属，特别是生产铀，较新的分离技术（如离子交换和液-液萃取）已成功地应用于工业规模。的确，在近二十年来，这两种技术几乎仅用于从浸出液中回收铀，但同时还发现它们在分离和回收其他金属方面也相当有用。

在任一金属的回收中，对浸出液的进一步处理采用什么流程取决于：

- (1) 所要求的最终产品（氧化物、硫化物、氯化物等）；
- (2) 产品规格；
- (3) 纯化流程的废液对自然水源的污染情况。

本书叙述了以离子交换法和溶剂萃取法作为纯化溶液的主要方法，并将此法用于水法冶金处理含金属的浸出液。离子交换法或溶剂萃取法的优点在于能够浓集起始浓度低的金属，并能将其分离和纯化。特别是由于离子交换树脂能够浓集稀溶液中的金属，所以它们可用于从废液中浓集和回收金属。

根据作者所从事的技术工作，溶液纯化的重点将放在溶剂萃取方面。

二、离子交换法纯化溶液

概 要

多年来，一直利用天然沸石能与溶液中的离子进行交换这一性能来软化水。这种天然材料后来被具有较高吸附容量的合成的有机聚合物或称为“树脂”所代替。除了水的软化之外，固体离子交换树脂在加拿大的主要用途是从安大略的埃利奥特湖区^[1]和班克洛夫特区^[2]以及萨斯喀彻温的比弗洛季区^[3]回收铀。矿石经硫酸浸出后，进行清液离子交换，一般采用阴离子交换树脂。pH 值接近 2.0 时，进料液含 2 克 U_3O_8 /升。

这个流程利用了以铀酰离子 (UO_2^{2+}) 形式存在的六价铀与硫酸根离子形成阴离子络合物的能力。这些阴离子络合物选择性地和定量地被吸附在阴离子交换树脂上，如罗姆-哈斯公司 (Rohm and Haas) 的产品安珀莱特 IRA-400；珀马蒂特 (Permutit) 的 SK，道乌 (Dow) 化学公司的 Dowex-1。这些树脂都是季铵型强碱性阴离子交换树脂。

一个简要的铀的离子交换流程图示于图 1，在吸附周期中回收金属。两个塔串联起来，连续通入溶液进行操作。在最佳充填条件下，当塔 2 流出液中出现金属浓度约为浸出液的 1—2% 时，则塔 1 达到饱和。此时，再与塔 3 串联。然后用大约 1 N 浓度的溶液对饱和塔进行解吸或淋洗。来自饱和塔的淋洗液中的金属，比硫酸盐浸出液中铀浓度要高

10—30 倍。然后将碱性沉淀剂加到合格淋洗液中，以得到可出售的“黄饼”。这种含 50—80% U_3O_8 的产品被进一步精制成核纯产品。

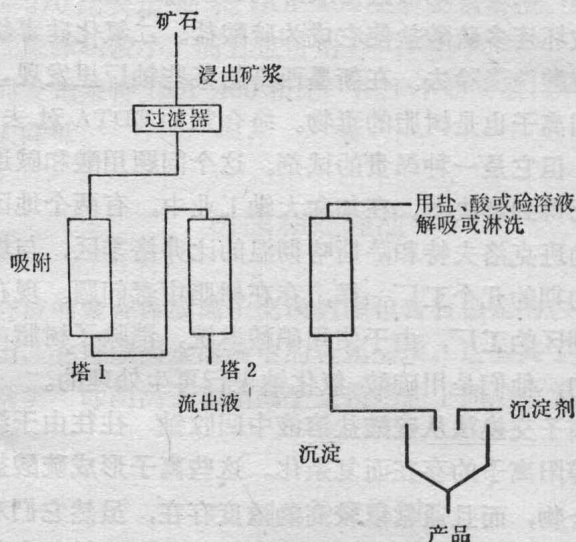


图 1 离子交换流程图

树脂中毒和杂质

虽然可以认为离子交换树脂对某一种金属（例如铀）有特效，但存在于硫酸铀酰浸出液中的铁、钍、二氧化硅、钛和钒等杂质也少量地同铀一起被吸附。某些杂质，如钼、连多硫酸盐、氰钴酸盐和二氧化硅，都是树脂的毒物，即它们被吸附在树脂上，而在淋洗过程中又不能完全除去。每循环一次这些毒物就要占去一些树脂的容量，为了除去这些毒物，就需要增加树脂的处理或再生。

阴离子交换树脂的氰钴酸盐中毒^[4]曾是南非铀回收过程的最大问题。有时, 这些络合物在氰化和硫酸浸出之间用洗矿方法可以除去。连多硫酸盐(如连四硫酸根离子 $S_4O_6^{2-}$)造成的问题, 用 1 M 硝酸盐溶液淋洗已解决。这种处理是用氧化作用破坏连多硫酸盐使它成为硫酸盐。二氧化硅毒物用苛性碱和硫酸洗涤除去。在新墨西哥的某些铀厂里发现, 钼、钽和钛等阳离子也是树脂的毒物。络合剂如 EDTA 对去毒是有效的, 但它是一种昂贵的试剂。这个问题用酸和碱连续洗涤树脂已得到解决^[5]。在加拿大铀工业中, 有两个地区——安大略的班克洛夫特和萨斯喀彻温的比弗洛季区, 与埃利奥特湖区初期的几个工厂一样, 存在树脂中毒问题。现在, 埃利奥特湖区的工厂, 由于使用硝酸淋洗, 消除了树脂中毒问题。最初, 他们是用硫酸-氯化钠进行再生处理的。

用离子交换法从硫酸盐溶液中回收铀, 往往由于溶解的铁和钽等阳离子的存在而复杂化。这些离子形成硫酸盐的阴离子络合物, 而且通常以较高的浓度存在, 虽然它们对树脂的亲合力比硫酸铀酰要低些, 但还是要同硫酸铀酰竞争。这对强碱性交换剂——阴离子交换树脂安珀莱特 IRA-400 来说是合适的。起初, 铀、钽和铁被吸附; 随着塔的继续操作, 铀渐渐置换铁和钽。这同样适用于硫酸根离子。硫酸氢根量的增加, 或进料 pH 值的降低, 会使铀的饱和容量下降。提高 pH 值, 但又不使三价铁沉淀, 则树脂上铀的饱和度较高, 而且吸附的杂质最少。

关于具有较高选择性的阴离子交换剂, 最近报道了罗姆-哈斯公司的安珀莱特 XE-270 弱碱性离子交换树脂^[6], 这种树脂适用于从酸性浸出液中纯化铀。安珀莱特 XE-270 能优先从含三价铁和钽的溶液中提取铀, 而强碱性阴离子交换树

脂则不能做到这一点。而且这种树脂的铀容量比在加拿大一些工厂曾使用过的一般的强碱性安珀莱特 IRA-400 要稍高一些。除较高的铀容量和对铀有较高的选择性之外，安珀莱特 XE-270 比安珀莱特 IRA-400 更容易被淋洗。不仅需要的淋洗床体积较小，而且也可用 NH_4NO_3 或 NaCl 等中性溶液；同安珀莱特 IRA-400 相比，由于不需要酸，所以淋洗费用大大降低。

树脂和处理法

合成的聚合物或离子交换树脂包含有稳定的、活性的离子基团，它可以同水溶液中的金属交换。这些离子交换剂可分成两类，即阴离子和阳离子交换剂。下面是最普通的离子交换剂。

1. 阴离子交换剂

强碱性

季铵型 R_4N^+

弱碱性

伯胺型 $-\text{NH}_2$

仲胺型 $-\text{NHR}$

叔胺型 $-\text{NR}_2$

一般，叔胺型是通用的，因为它比较稳定。

2. 阳离子交换剂

强酸性

磺酸型 $-\text{SO}_3\text{H}$

弱酸性

羧酸型 $-\text{COOH}$ 苯酚型 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

羧酸型树脂是常用的弱酸性阳离子交换剂。

由于活性基团的多样性，所以可用树脂从各种溶液中回收金属。离子交换法在纯化水、脱盐，以及处理工业和城市废水方面还有很大用途。此外，也可以用离子交换法从电镀废液中回收金属。虽然大多数金属在实验室中都可用某些离子交换法回收、分离和纯化，但在工厂规模上，只有少数金属才能用离子交换法来回收。在水法冶金过程中，除铀工业外，离子交换法没有取得迅速进展。在美国密执安化学公司，使用直径 2.5 呎、高 20 呎的 165 个离子交换塔分离稀土元素^[7]，也有用小塔分离低浓度的稀土元素的^[8]。用含 EDTA 的溶液淋洗，可以通过螯合作用改善相邻稀土元素的分离^[9]；在此过程中，当把含络合剂的溶液加入到为稀土元素所饱和的树脂上去时，这种溶液将首先倾向于置换在该溶液中能形成最强络合物的那些离子，即较小的离子。在溶液中形成较弱络合物的较大离子则保留在树脂上。因此，从塔底流出的稀土元素的次序与它们的原子序数相反。

当矿山废水中存在大量的钙和镁时，用磺酸型阳离子交换树脂回收铜、镍和钴是不成功的^[10]。这种树脂的应用性多少受点限制，因为要处理的溶液的 pH 值降到 5.5 以下时，这些金属的吸附容量便迅速下降。然而，对于从浸出液中或者从一般沉淀工序的残液中回收这些金属来说，采用这种树脂还是有一定价值的。最近的工作表明，安珀莱特 IRA-120 磺酸型树脂能够将原液中的 126 ppm Cu, 250 ppm Zn 和 60 ppm Fe 都降低到 0.3 ppm。进料液中还存在少量 Ca, Mg,

Al 和 Si 等盐类^[197]。

羧酸型阳离子交换剂安珀莱特 IRC-50, 在含其他金属离子的溶液中对镍、钴和铜都具有很高的选择性^[10]。当溶

表 1 离子交换法

被吸附的金属	树脂类型	水相	注 释	参 考 文 献
Ag	阳离子	海水	用杜奥里特 C-20 (高铁型)	11
As	阳离子	烟道灰尘浸出液	使 As 与碱金属分离	12
Au	阴离子	氰化物	从溶液和矿浆中回收	13, 14
Au	阴离子	氰化物	用放射性金测定穿透点	15
Au	阴离子	氰化物	研究吸附和包括电淋洗的解吸	16
Bi, Po, Pb	阴离子	氰化物	用杜奥里特 A-101 A 吸收, 其后进行选择性的淋洗	17
Bi, Pb	阴离子	氯化物, 硝酸盐	选择性淋洗	18
Cu, Co, Ni	阳离子	矿水 pH 3.5—4.0	羧酸型 IRC-50	10, 19
Cu, Zn	阳离子	硫酸盐	安珀莱特 IRC-120	20, 197
Cd	阳离子	硫酸盐	使 As 与 Cd 分离	21
Cs	阳离子	硝酸盐	从放射性废水中分离	22
Cr	阳离子	各种酸溶液	用杜奥里特 C-20 从电镀废液中回收铬酸	23
Ge	阳离子	硫酸盐	加丹宁改善树脂对 Ge 的选择性	24
Li	阳离子	各种酸	用杜奥里特 C-20	25
Pd, Rh, Ir	阳离子	盐酸	杜奥里特 C-20 不吸附 Pt, 用盐酸选择性淋洗其他金属	26

续表

被吸附的金属	树脂类型	水相	注 释	参考文献
Ni	阳离子	硫酸盐	用珀马蒂特 Q 型回收 ppm 量	27, 28, 29, 30
Nb, Ta	阴离子	0.05M HF + 9M HCl	用 Dowex-1	31
Nb, Ta	阴离子	盐酸	用 1M HCl + 0.5M 草 酸淋洗 Dowex-2, 使 Nb 与 Ta 分离	32
Pa, Th	阴离子	4—11M HCl	Pa 与 Th 分离, 用 4M HCl 淋洗杜奥里特 A- 101D	33
Pu	阴离子	硝酸	用杜奥里特 C-20 同时 吸附, 用 (NH ₄) ₂ SO ₄ 淋 洗 Th, 用草酸盐淋洗 Pa	34
Pu	阴离子	硫酸, 磷酸, 草 酸	杜奥里特 A-7 或 A-101 D	35
Pu	阳离子	0.3 N HNO ₃	杜奥里特 C-20 吸附 Pu ³⁺ , 用 4M HNO ₃ 淋 洗	36
稀土元素 (RE)	阳离子	酸性溶液	为了分离由杜奥里特 C-20 吸附的稀土元素, 用 柠檬酸控制 pH 值进行淋 洗	7, 8, 37
RE, Mo	阴离子	酸性	用杜奥里特 A-101D 从 烟道灰和气体中回收, 并 使 Mo 与稀土元素分离	38
RE, Mo	阴离子	碱性	浓缩并使 Mo 与稀土元 素分离	39, 40
Th, U	阴离子	硫酸盐	用 IRA-400 回收 U, 用珀马蒂特 FF/530 回收 Th	41

续表

被吸附的金属	树脂类型	水相	注 释	参 考 文 献
Th, RE	阴离子	硫酸盐	用安珀莱特 IRA-400 吸收 Th, 通过用 NaNO_2 还原的办法来防止 Ce 被吸附	42
Th, U	阳离子	氯化物或硝酸盐	杜奥里特 C-3 或 C-2 选择性吸附 Th	43
U	阴离子	硫酸盐	安珀莱特 IRA-400	1, 6, 44, 45
U, Th	阴离子	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	安珀莱特 IRA-400, 使 Th 与 U 分离, 也用杜奥里特 A-101, A-101D	47, 48, 49
U, V	阴离子	碳酸盐浸出液	V 与 U 的分离	50
U	阴离子	磷酸盐	用杜奥里特 A-30B, A-30T	51
V	阳离子	磷酸盐	用杜奥里特 C-20 吸附 V^{4+} , 并用酸或盐溶液淋洗	52
V	阴离子	含氟化物的溶液	在氟化物存在下, 促使杜奥里特 A-101, A-101D 对 V^{5+} 的吸附	53
Zr, Hf	阳离子	硝酸盐	杜奥里特 C-20, 用 1N H_2SO_4 淋洗以分离 Zr, 用 HF 或草酸淋洗 Hf	54
Zn	阳离子	硫酸盐	安珀莱特 IRC-120, 用 25—30% H_2SO_4 淋洗	55
Zr, Hf	阳离子	0.8M H_2SO_4	用 0.09M 柠檬酸 + 0.45M HNO_3 淋洗 Zr, 然后淋洗 Hf	56
V, U	阴离子	硫酸	用安珀莱特 IRA-400 吸附 U, 氧化的 V 用 IRA-400 或 XE-127 回收	57
V, U	阴离子	碳酸盐	选择性淋洗	58

液 pH 值降低到 5.5 以下时, 这些金属的吸附容量就降低了。在某些溶液中, 对这种树脂来说, 钴比铜或镍有更强的亲合力。后来试图用羧酸型离子交换树脂从矿山废水中回收铜和锌没有成功^[198]。用安珀莱特 IRC-50 和 IRC-84 进行的试验表明, 用这两种树脂都不能将铜和锌的浓度有效地降到小于 1 ppm。

表 1 示出了现有的许多回收其他各种金属的离子交换法, 其中有些方法还没有发展到生产规模。其他资料, 可参阅选读资料。

树脂矿浆吸附

除了静态塔离子交换法之外, 这几年还较好地发展了树脂矿浆吸附(RIP)法。这就是从含 10—50% 细分散的、不溶解的矿石颗粒的浸出矿浆中提取需要的金属。这种方法已被用于铀工业。将装有树脂的带筛网的篮放进溶有铀的流动矿浆中, 这样就避免了往往是困难而且昂贵的过滤操作。

由于冲击作用造成较高的树脂损失, 树脂矿浆吸附法就要比塔式离子交换法有较多的树脂贮存。然而, 非清液体系的处理设备和操作费用都较低, 因此, 回收每磅铀的较高的树脂费用可用离子交换回收操作前的较低费用抵销。树脂矿浆吸附系统已用于处理含 40% 固体的铀溶液^[46], 而在金回收系统中固体含量已达 52%^[14], 后者是用如图 2 所示的脉冲塔实现的。

美国矿务局的罗森鲍姆和乔治报道了用离子交换法处理浸出液和矿浆的最新进展^[46]。他们发现最早用于回收矿水和清液中铀的多级逆流离子交换塔也可以有效地用于处理达

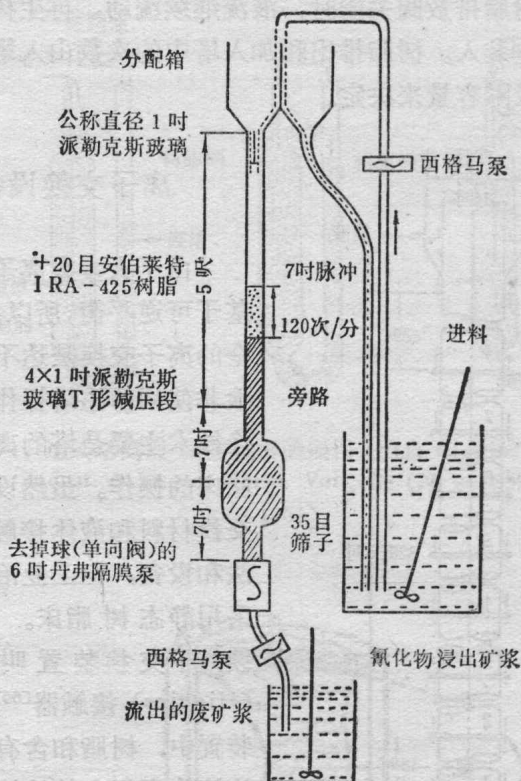


图 2 研究树脂矿浆吸附的脉冲塔装置^[14]

8%固体的溶液。据报道，每分钟每平方呎 15 加仑的流量，回收率和树脂有效吸附容量都很高。吸附塔由孔板分成的多隔室组成，如图 3 所示，每个隔室作为多级逆流系统的一个单元。进料液从塔底部进入，以足够的速率向上流动来流化塔中的树脂。除了树脂经过其出口阀排出时的预定间歇之外，塔的操作是连续的，而且当量体积的树脂经过孔板从一个隔室向下流到下一个隔室。在树脂排出期间，液流停止流

动，当树脂排放阀关闭时，液流继续流动，再生树脂从塔的顶部隔室装入。树脂排出和加入塔中的次数由入塔金属量和树脂的吸附容量来决定。

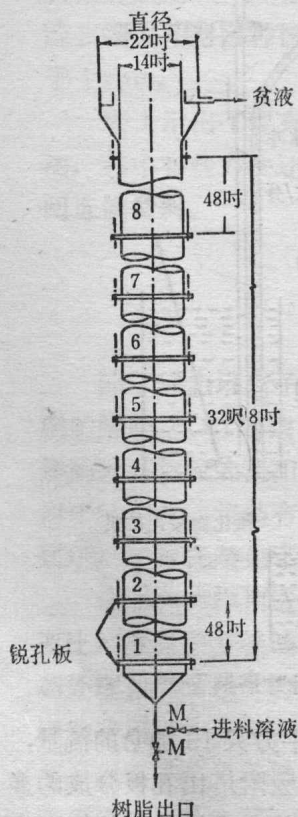


图 3 美国矿务局多隔室的离子交换塔^[46]

离子交换设备

由于大多数离子交换系统基于可逆平衡，所以，实际上完全的离子交换是达不到的^[59]，除非使用静态塔操作。离子交换技术主要是塔的离子交换树脂床的操作。虽然设计了离子交换材料和液体接触的其他方法和设备，但工业冶金过程仍采用静态树脂床。有一种连续离子交换装置叫做希金斯(Higgins)接触器^[60]，在这种装置中，树脂和含有吸附金属的液体用泵交替地输送，在溶液流动的几分钟内，树脂床不动，以固定床操作。在树脂流动的几秒钟内，用合适的泵以脉冲运动的形式来移动树脂。

这个系统如图 4 所示。基于克卢蒂(Gloete)和斯特里特(Str-

eat) 流动床接触器原理，在连续离子交换法方面的最新进展是帕特森(Patterson)和坎迪(Candy)装置^[61]。为了广泛了解

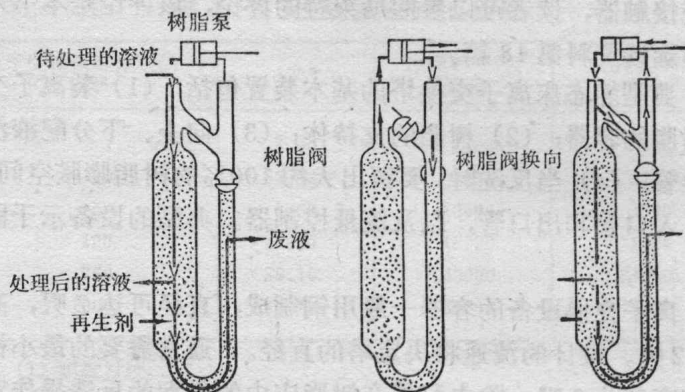


图 4 连续逆流固-液接触器的操作 (引自 Higgins.
I. R., Indust. & Engng Chem. Vol., 53 (№ 8), 635,
August 1961)

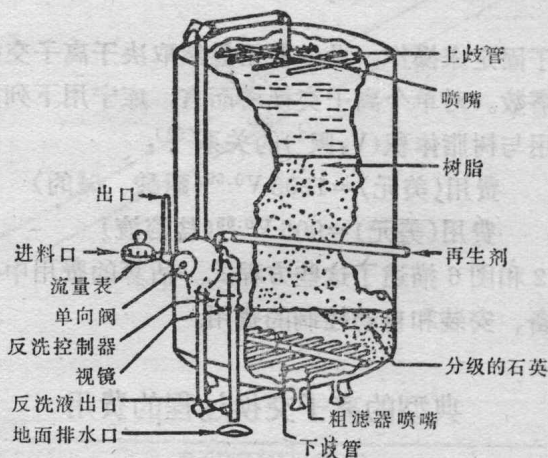


图 5 典型的工业用离子交换设备 (引自 Kunin,
R., Amber Hi-Lites, № 70, July 1962)