

湿法冶金技术丛书

朱 屯 编著

萃取与 离子交换

冶金工业出版社

湿法冶金技术丛书

萃取与离子交换

朱 屯 编著

北 京

冶金工业出版社

2005

内 容 提 要

本书包括萃取和离子交换两篇,各自又分为基本原理和湿法冶金过程应用两部分。在基本原理方面,介绍了萃取和离子交换的化学基础、相间传质的基本原理和与工程应用有关的基本计算方法以及一些设备的知识。在冶金技术应用方面,介绍了这两种分离方法在重有色金属、贵金属、稀有与稀散金属提取中的应用实例和一些工业流程,特别是近年的许多新工业化的流程。最后附有湿法冶金常用萃取剂及其性质、萃取剂和交换树脂的网络资源等内容。

本书可供从事冶金和萃取、离子交换的研究、教学、设计和生产的科技人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

萃取与离子交换/朱屯编著. —北京:冶金工业出版社, 2005. 4

(湿法冶金技术丛书)

ISBN 7-5024-3676-6

I. 萃… II. 朱… III. ①湿法冶金—萃取 ②湿法冶金—离子交换 IV. TF111.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 128898 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

丛书策划 杨传福 谭学余 加工编辑 刘小峰 美术编辑 王耀忠

责任编辑 侯 璐 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2005 年 4 月第 1 版,2005 年 4 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32;20.125 印张;538 千字;617 页;1-4000 册

55.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

出版者的话

《湿法冶金技术丛书》是一套按湿法冶金单元过程编写的丛书。它包括《浸出》、《固液分离》、《萃取与离子交换》、《还原与沉淀》和《湿法冶金污染控制技术》。

湿法冶金和火法冶金是两种基本的冶金过程。与火法冶金相比,湿法冶金的优点是:(1)适合于处理低品位矿物原料;(2)能处理复杂矿物原料;(3)容易满足矿物原料综合利用的要求;(4)劳动条件好,容易解决环境污染问题。目前,世界上可供开采矿石品位不断下降,资源的综合利用越来越迫切,环境保护的要求越来越严格,对产品纯度要求越来越高,所有这些因素都会促进湿法冶金技术的迅速发展,并使之越发显得重要。为适应国内外有色金属工业的发展趋势,我们组织中国科学院过程工程研究所、同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室、中南大学冶金科学与工程学院等单位的专家、学者编写了这套丛书。本套丛书的组织和编写工作得到了参编者及其所在单位的热情支持,邓彤研究员帮助我们做了许多方面的工作,在此一并表示衷心的感谢。

湿法冶金流程虽然各种各样,但却都是由若干个单元过程组成的。我们试图通过这套丛书,较系统而详细地将有关湿法冶金各单元过程的实用技术介绍给读者。为此,要求编者撰写时除兼顾各单元过程的基本知识外,把重点放在新技术、新设备、新工艺的实际应用和操作要点上。本书的读者对象为从事湿法冶金、化工和环境保护的科研、生产、管理的工程技术人员,也可作为高等院校相关专业的教学参考书。

前 言

《湿法冶金技术丛书》本来计划分别出版有关“萃取”和“离子交换”两本书,后来有人建议由于两者均是讨论溶液中金属的分离,可将两书合并,因此才有了现在这本书。不过,早在1968年以色列著名学者 Marcus 和 Kertes 就写过“*Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*”,也算是前车可鉴。

本书将萃取和离子交换分做两篇,各自又分为基本原理和湿法冶金过程应用两部分。在叙述萃取和离子交换的化学基础时,尽量利用现代配位化学原理对金属离子与萃取剂和树脂功能团之间的反应进行诠释。为了使读者全面认识这两种分离方法的本质,还介绍了相间传质的基本原理和与工程应用有关的基本计算方法以及一些设备的知识。最后附有萃取剂和交换树脂的网络资源,介绍从因特网上查找相关资料的方法和几个主要网站。

在应用方面,本书介绍了这两种分离方法在重有色金属、贵金属、稀有与稀散金属以及其他有色金属提取中的应用实例和一些工业流程,特别是近年出现的许多新工业化的流程。本书没有涉及与稀土金属和核技术有关的萃取和离子交换的工艺流程,主要是因为这两个领域已有专著并正计划出版新著。

在撰写本书时,特别是涉及许多新进展方面的内容,得到许多同行的支持,比如英国的 Grant 先生,南非的 Green 博士、Flaming 博士和 Sole 博士,澳大利亚的 Readett 先生,加拿大的 Dreisinger 教授以及 Zeneca(现 Avecia),Henkel(现 Cognis),Cytec 等国际著名萃取剂公司都曾寄赠论文和资料,并惠允引用,在此一并致谢,在文中不再一一标注谢辞。国内出版过许多萃取和离子交换的书

籍,特别是近期出版的《溶剂萃取手册》,对于作者撰写本书有很大启发和帮助,凡是引用的出版物,都已经在相关章节著录,不再单独致谢。

作者要特别感谢家人对我工作的理解,感谢中国科学院过程工程研究所(原化工冶金研究所)许多同事的多年合作和支持。

由于作者水平所限,本书涉及面比较宽,难免存在一些不足之处,希望同行专家和读者不吝指教。

作 者

2004 年 6 月于北京科学园

目 录

第一篇 萃 取

1 萃取基础和萃取剂	1
1.1 溶液	1
1.1.1 水溶液	1
1.1.2 有机溶剂和有机溶液	2
1.2 金属离子的配位化合物	3
1.2.1 金属离子的水合过程	3
1.2.2 金属离子配合物的形成	5
1.2.3 金属离子配位化合物的结构	6
1.2.4 金属配位化合物的稳定性	7
1.2.5 金属的螯合物	9
1.3 酸性萃取剂	9
1.3.1 萃取剂概述	9
1.3.2 有机磷酸萃取剂	10
1.3.3 羧基酸萃取剂	16
1.3.4 其他酸性萃取剂	19
1.4 中性萃取剂	22
1.4.1 碳氧中性萃取剂	22
1.4.2 磷氧中性萃取剂	23
1.4.3 含硫中性萃取剂	23
1.4.4 取代酰胺萃取剂	24
1.5 胺类萃取剂	25

1.6	螯合萃取剂	28
1.6.1	羟肟	28
1.6.2	取代 8-羟基喹啉	29
1.6.3	β -二酮	29
1.6.4	吡啶羧酸酯	30
1.6.5	冠醚	31
1.7	工业萃取剂的特点	32
	参考文献	33
2	金属萃取的反应原理(一)	34
2.1	酸性萃取剂的萃取反应	35
2.1.1	萃取配合物的生成反应	35
2.1.2	pH 值对平衡的影响	36
2.1.3	金属离子的萃取顺序	38
2.1.4	萃取剂性质的影响	41
2.2	中性萃取剂的萃取反应	48
2.2.1	中性萃取剂的萃取反应	49
2.2.2	溶剂和溶剂化萃取	53
2.2.3	影响中性萃取剂萃取的因素	54
2.3	金属阴离子配合物萃取	56
2.3.1	阴离子交换	56
2.3.2	季铵硫氰酸盐萃取	57
2.3.3	离子缔合体萃取	57
2.3.4	胺类萃取剂结构与性能的关系	62
2.3.5	稀释剂的效应	67
2.3.6	第三相的生成和防止	67
2.4	螯合萃取	69
2.4.1	螯合萃取剂的选择性	69
2.4.2	含有 OH 基的螯合萃取剂	71
2.4.3	配体交换萃取	72
2.5	物理萃取	73

2.6 氨—铵盐溶液中的萃取	74
2.6.1 氨—铵盐溶液中的萃取平衡	74
2.6.2 一般酸性萃取剂从氨溶液中萃取	75
2.6.3 螯合萃取剂从氨溶液中萃取铜	75
2.6.4 氨的共萃取问题	77
参考文献	78
3 金属萃取的反应原理(二)	79
3.1 亲水性和亲油性	79
3.1.1 亲水—亲油平衡数	79
3.1.2 萃取剂油性	80
3.1.3 表面过剩	81
3.2 萃取和反胶团	82
3.2.1 胶团和反胶团	82
3.2.2 萃合物聚合和反胶团	82
3.2.3 有机酸—价金属皂的反胶团	84
3.3 协同萃取	85
3.3.1 中性磷萃取剂和酸性萃取剂	86
3.3.2 肟与酸性萃取剂	88
3.3.3 螯合萃取剂和中性萃取剂	88
3.3.4 两种螯合萃取剂	89
3.3.5 其他协萃体系	89
3.4 酸碱萃取剂耦合萃取	90
3.4.1 萃取金属盐	90
3.4.2 萃取酸	91
3.5 反萃的化学反应	93
3.5.1 酸性萃取剂的反萃	93
3.5.2 金属阴配离子的反萃	94
3.5.3 螯合萃合物的反萃	97
3.6 水的萃取	99
3.6.1 水溶解于稀释剂或溶剂	99

3.6.2	水溶解于萃取剂	100
3.6.3	水与酸共萃	101
3.6.4	一价阳离子有机酸皂中的水	104
3.6.5	水与金属离子共萃	104
3.6.6	有机相夹带水	105
3.6.7	水的活度及其与萃取的关系	105
3.7	盐析作用	107
3.7.1	同离子效应	107
3.7.2	非同离子盐的盐析作用	109
3.7.3	盐析作用的定量处理	110
3.8	酸的萃取	110
3.8.1	酸萃取反应的本质	111
3.8.2	萃取剂结合质子的能力	111
3.9	氰化物的萃取回收	120
3.10	提高反萃液酸富集比的途径	121
3.10.1	提高酸萃取率	121
3.10.2	提高酸的反萃率	122
3.11	氢氧化钠的萃取	124
3.12	由萃取衍生的新分离技术	125
3.12.1	液膜萃取	125
3.12.2	超临界萃取	127
3.12.3	双水相萃取	132
3.13	萃取和反应的耦合过程	135
3.13.1	由氯化钾制取硝酸钾	135
3.13.2	用二氧化碳沉淀碳酸铯	135
3.13.3	N235-硝酸铯—二氧化碳的反应—萃取 耦合过程	138
3.13.4	传质与动力学机理分析	142
3.13.5	温度对反应的影响和反应的热力学参数	144
	参考文献	145

4 金属萃取平衡	147
4.1 萃取反应式和表征平衡的参数	147
4.1.1 萃取反应式	147
4.1.2 萃取平衡常数和其他表达平衡的方式	147
4.1.3 各种平衡表达式之间的关系	154
4.1.4 萃取平衡方程的分解	156
4.1.5 其他萃取反应的平衡常数	159
4.1.6 萃取平衡的热力学处理	159
4.2 测定萃取平衡的实验方法	163
4.2.1 萃取平衡常数的测定方法	163
4.2.2 其他测定方法	166
4.2.3 萃取平衡实验	167
4.3 平衡数据的表达	170
4.3.1 萃取平衡等温线	170
4.3.2 萃取平衡在等温线上的表达	172
4.3.3 其他萃取平衡图	173
4.3.4 金属分离时的平衡线	173
4.4 温度对萃取平衡的影响	174
4.4.1 对水相反应的影响	175
4.4.2 对萃合物在有机相溶解度的影响	175
4.4.3 对萃合物构型的影响	175
4.5 萃取中的稀释剂	177
4.5.1 溶剂和稀释剂	177
4.5.2 稀释剂对萃取剂性质的影响	177
4.5.3 稀释剂对萃取的影响	179
4.5.4 工业稀释剂	179
参考文献	181
5 金属萃取动力学	182
5.1 概述	182
5.1.1 研究萃取动力学的目的	182

5.1.2	影响萃取动力学的因素	182
5.2	萃取过程中的传质	183
5.2.1	分子扩散	184
5.2.2	传质系数	184
5.2.3	双膜模型	185
5.3	金属萃取动力学	187
5.3.1	萃取剂的表面活性	187
5.3.2	两相界面构造	188
5.3.3	反应区	189
5.3.4	扩散控制或反应控制	189
5.3.5	反应的控制步骤	191
5.4	萃取动力学实验方法	191
5.4.1	工程动力学数据测定	191
5.4.2	萃取动力学实验装置	192
5.5	萃取动力学模型	195
5.5.1	非稳态模型	195
5.5.2	稳态模型	196
5.6	影响萃取动力学的化学因素	197
5.6.1	萃取剂的结构与反应活性	198
5.6.2	羟肟萃取剂结构与动力学行为	201
5.6.3	动力协萃现象	203
5.6.4	金属离子性质与萃取速度	203
5.6.5	影响萃取速度的其他因素	204
5.6.6	羟肟萃取剂萃取铜的动力学	205
	参考文献	206
6	连续流动萃取和计算	207
6.1	连续流动萃取	207
6.2	错流萃取及其计算	208
6.3	逆流萃取及其计算	209
6.3.1	逆流萃取的迭代求解法	209

6.3.2	联立方程求解法	211
6.3.3	多成分料液逆流萃取的计算	212
6.4	逆流萃取的图解方法	216
6.4.1	多级逆流萃取的平衡线和操作线	216
6.4.2	阶梯作图法及其应用	216
6.5	逆流萃取流程	220
6.5.1	萃取一反萃流程及计算	220
6.5.2	萃取一洗涤一反萃流程	221
6.5.3	分流及回流萃取流程	221
	参考文献	223
7	萃取设备	224
7.1	混合—澄清槽	224
7.1.1	基本结构	224
7.1.2	混合室的设计和改进	225
7.1.3	澄清槽的设计和改进	228
7.2	克若布斯混合—澄清槽	231
7.3	垂直平稳流的混合—澄清槽	231
7.4	萃取塔	237
7.4.1	填料塔	237
7.4.2	转盘塔和振动板塔	238
7.4.3	脉冲塔	239
7.4.4	萃取塔的计算和放大	241
7.4.5	萃取塔的放大计算	242
7.5	工业萃取的运行	243
7.5.1	连续相的选择	243
7.5.2	减少夹带	244
7.6	相间污物的产生和处理	245
7.6.1	相间污物和乳化	245
7.6.2	相间污物的组成	245
7.6.3	相间污物的处理方法	246

7.6.4 减少相间污物的途径	247
7.7 水相除油和萃取剂回收	248
7.8 有机相的除水和再生	252
7.8.1 有机相夹带水的去除	252
7.8.2 有机相的再生	252
参考文献	254
8 铜、钴、镍的萃取及应用	255
8.1 铜的萃取化学	255
8.1.1 一般酸性萃取剂萃取铜	255
8.1.2 螯合萃取剂萃取铜	256
8.2 羟肟萃取剂	257
8.2.1 羟肟萃取剂的主要类型	257
8.2.2 羟肟萃取剂的萃取化学	260
8.2.3 羟肟萃取铜的动力学和机理	262
8.2.4 工业羟肟萃取剂的性质	263
8.3 羟肟萃取剂的工业应用	268
8.3.1 现代铜湿法冶金工业概貌	268
8.3.2 工业萃取过程设计	270
8.3.3 工业萃取的运行	274
8.3.4 典型铜萃取厂	275
8.4 氯化物体系中铜的湿法冶金及萃取	277
8.4.1 氯化物体系中硫化铜矿的浸取	277
8.4.2 氯化物体系中铜的萃取	277
8.5 氨—铵盐溶液中铜的湿法冶金及萃取	279
8.5.1 氨—铵盐溶液中铜的浸取	279
8.5.2 氨—铵盐溶液中铜的萃取	280
8.6 钴、镍萃取分离概述	281
8.7 硫酸盐溶液中分离钴、镍	282
8.7.1 硫酸盐溶液中钴、镍的萃取化学	282
8.7.2 硫酸盐溶液中钴、镍的工业萃取过程	283

8.8	氨—铵盐溶液中萃取分离钴、镍	292
8.8.1	酸性萃取剂在氨—铵盐溶液中的应用	292
8.8.2	羟肟螯合萃取剂在氨溶液中的应用	293
8.9	氯化物溶液中萃取分离钴、镍	295
8.9.1	含氧萃取剂在氯化物中萃取钴、镍	295
8.9.2	胺类萃取剂在氯化物中分离钴、镍	296
8.9.3	氯化物体系的钴、镍工业萃取过程	297
8.9.4	季铵盐萃取剂分离钴、镍	302
8.9.5	氯化物体系中萃取分离钴、镍的几个问题	304
8.10	硫氰酸盐与钴、镍的萃取	307
8.10.1	硫氰酸盐溶液中萃取钴、镍	307
8.10.2	季铵硫氰酸盐萃取分离钴、镍	308
	参考文献	310
9	贵金属萃取	312
9.1	水溶液化学	312
9.1.1	氧化态	312
9.1.2	重要配位化合物	312
9.2	贵金属提取冶金	314
9.2.1	贵金属物料的富集	314
9.2.2	贵金属的工业萃取过程	315
9.3	金的萃取	318
9.3.1	卡必醇萃取金	318
9.3.2	甲基异丁基酮萃取金	319
9.3.3	醇类萃取金	320
9.4	钼的萃取	321
9.4.1	含硫萃取剂萃取钼	321
9.4.2	螯合萃取剂萃钼	323
9.4.3	取代氨基酸萃钼、钨	324
9.5	铂的萃取	324
9.5.1	叔胺萃取铂	324

9.5.2 磷氧中性萃取剂萃取铂	324
9.6 铈的萃取	325
9.7 铈的萃取	327
9.8 钼、钨的萃取	327
9.8.1 四氧化物的溶剂萃取	327
9.8.2 低价钼、钨的萃取	328
9.9 金的萃取精炼	329
9.9.1 金的传统精炼方法	329
9.9.2 明纳托流程	330
9.10 氰化液中金的萃取	332
9.10.1 季铵盐萃取金	332
9.10.2 胺—中性磷氧萃取金	332
9.10.3 中性磷萃取剂萃取金	333
9.10.4 胍类萃取剂的开发	333
参考文献	335
10 稀有及稀散元素的萃取分离	337
10.1 锆、铪的萃取	337
10.1.1 锆、铪的提取冶金	337
10.1.2 锆、铪阳离子的萃取	337
10.1.3 硫氰酸溶液中分离锆、铪	339
10.1.4 盐酸及硝酸溶液中锆、铪的萃取	339
10.1.5 硫酸体系中锆、铪的分离	342
10.1.6 萃取制取超细氧化锆	343
10.2 铌、钽的萃取分离	344
10.2.1 铌、钽的提取冶金	344
10.2.2 MIBK 分离铌、钽	345
10.2.3 TBP 分离铌、钽	347
10.2.4 矿浆萃取	348
10.2.5 醇类分离铌、钽	349
10.2.6 取代酰胺分离铌、钽	351

10.3	镓的提取冶金和萃取	351
10.3.1	镓的提取冶金	351
10.3.2	铝酸钠溶液中镓的萃取	354
10.3.3	盐酸溶液中镓的萃取	359
10.3.4	硫酸溶液中萃取镓	360
10.4	铟的萃取	363
10.4.1	铟的湿法冶金	363
10.4.2	酸性萃取剂萃取分离铟	364
10.4.3	铟的阴配离子萃取	368
10.5	铊的萃取	368
10.5.1	铊的资源 and 提取冶金	368
10.5.2	镓、铟、铊的溶液化学性质比较	368
10.5.3	酸性萃取剂分离铊	369
10.5.4	中性萃取剂萃取铊	370
10.6	锗的萃取	372
10.6.1	锗的资源 and 提取冶金	372
10.6.2	盐酸溶液中锗的萃取	373
10.6.3	螯合萃取剂萃取锗	374
10.6.4	锗的协同萃取	375
10.6.5	叔胺萃取锗	377
10.7	铍的萃取	377
10.7.1	铍的资源 and 提取冶金	377
10.7.2	有机磷酸萃取铍	378
10.7.3	中性有机磷萃取	380
10.8	铷、铯的萃取	381
10.8.1	铷、铯资源 and 提取冶金	381
10.8.2	铷、铯的分离萃取	382
	参考文献	385