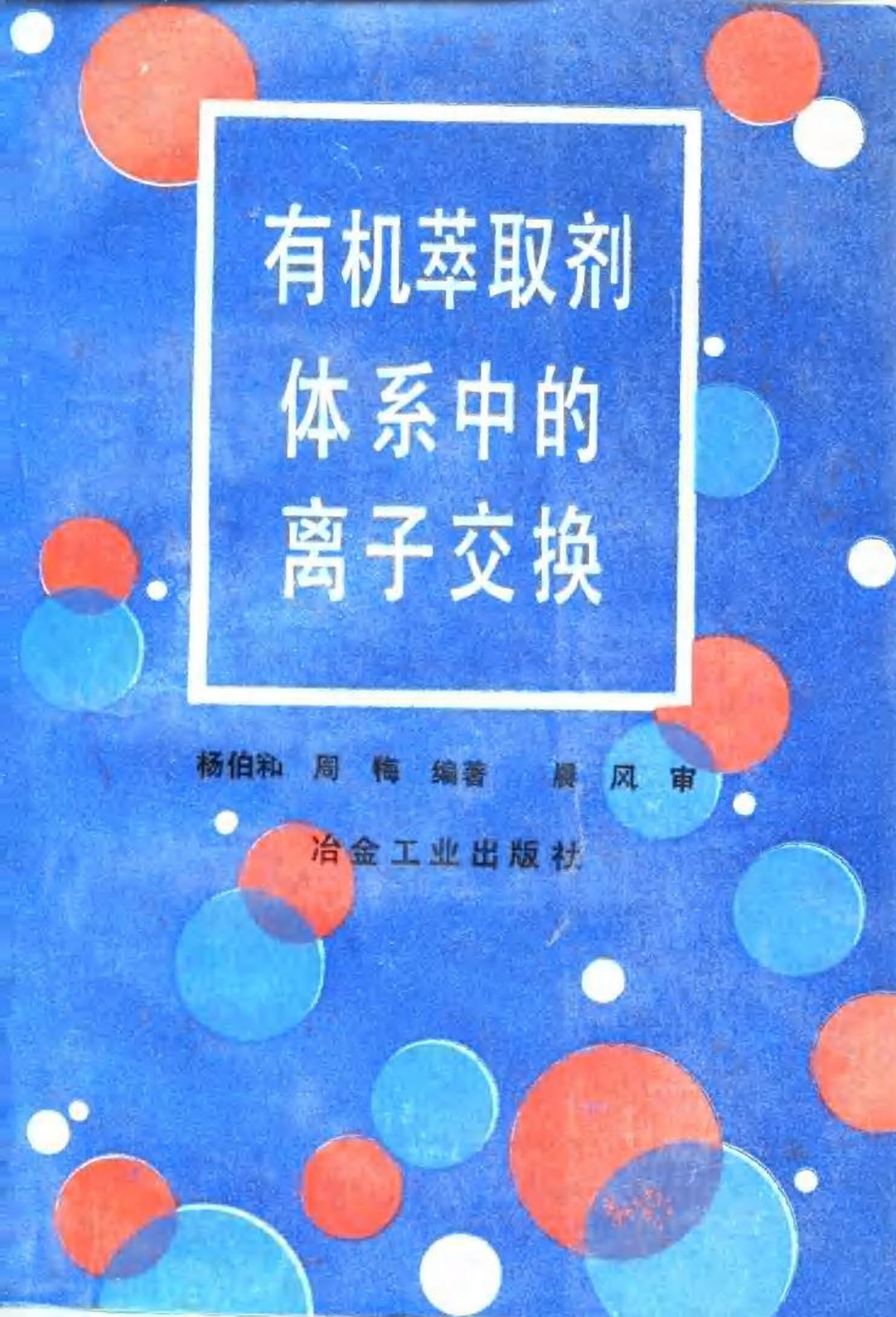




有机萃取剂 体系中的 离子交换

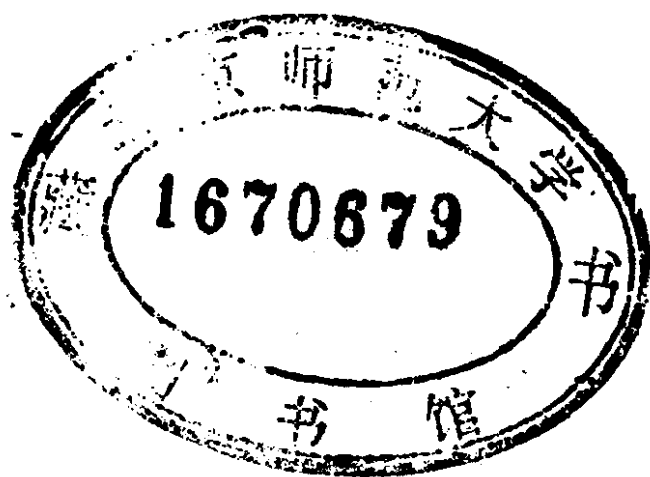
杨伯和 周 梅 编著 展 风 审

冶金工业出版社

有机萃取剂体系 中的离子交换

杨伯和 编著
周 梅
晨 风 审

JY11184/01



冶金工业出版社

理科(二)

(京)新登字036号

内 容 简 介

本书向广大读者介绍70年代以来在湿法冶金领域中发展起来的一项新技术。这项技术把溶剂萃取和离子交换两个过程紧密结合起来,在一个设备中同时进行。这项技术简称为联合法。

本书总结了作者近20年的实际工作经验,并收集了国内外该领域中研究工作的最新资料。全书共八章,不仅深入探讨了联合法的基本原理,介绍了联合法的实验方法和设备,还着重介绍了联合法在铀、金、稀土湿法冶金方面的应用。

本书可供化工、冶金、制药、环保等领域的科研人员和大专院校有关专业的师生参考。

有机萃取剂体系中的离子交换

杨伯和 编著

周 梅

晨 风 审

责任编辑 刁传仁 谭学余

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

中国建筑工业出版社印刷厂定兴排版厂印刷

787×1092 1/32 印张 8.5 字数 187 千字

1993年12月第一版 1993年12月第一次印刷

印数1~1000册

ISBN 7-5024-1288-3

TF·305 定价6.00元

前 言

有机萃取剂体系中的离子交换是在离子交换和溶剂萃取两种技术的基础上发展起来的一项新技术。该技术采用有机萃取剂与离子交换树脂直接接触的方法，使离子交换和溶剂萃取两个过程在一个体系中同时进行，是萃取和离子交换两种方法的联合，所以又称“联合法”或 CIESE (Combined Ion Exchange and Solvent Extraction)。

联合法可以分为两种方法：有机解吸法和树脂反萃取法。前者是用有机萃取剂从树脂上解吸金属或金属络合物；后者是用离子交换树脂从有机相中反萃取金属或金属络合物。体系可以由两相(树脂相和有机相)组成，也可以由三相(树脂相，无机酸和有机相)组成。有机萃取剂负载于一定的载体中(例如纸、硅胶、多孔性树脂等)形成的反相分配色谱，不属于联合法的范围。

联合法充分发挥了离子交换法和溶剂萃取法的优点，尤其在处理低浓度水溶液，提高金属离子的选择性方面有其独特的长处。因此，这项新技术广泛用在化工、冶金、制药、环保各个领域。

作者长期从事这项新技术的开发和研究工作。本书第一章概括介绍了国内外这项技术的大量研究成果。由于这项技术是在离子交换和溶剂萃取两项技术的基础上发展起来的，因此在本书的第二章和第三章分别介绍了离子交换和溶剂萃取的基本概念和基本理论，以及联合法的基本概念和基本理论。第四章从实际应用出发，介绍了实验方法和工业应用的

设备。第五章到第八章分别介绍联合法在各个领域中研究和应用的基本情况。

维也纳大学的J.Korkisch教授向作者提供了他在这个领域的全部研究资料，长沙矿冶研究院的马荣骏教授审阅了全稿，本书的出版得到了核工业总公司黄金开发办公室的关心和支持，在此表示衷心的感谢。

作 者

1993年元月

目 录

第一章 绪论	I
第二章 基本概念	6
第一节 离子交换树脂	6
一、离子交换树脂的基本要求	6
二、离子交换树脂的分类	7
三、离子交换树脂的交换容量和选择性	21
四、离子交换树脂的稳定性	25
第二节 有机溶剂	27
一、有机溶剂的一般性质	27
二、溶剂的分类和互溶性	28
三、溶解度规律	35
四、常用的有机萃取剂	40
第三节 离子交换树脂与溶剂的相互作用	53
一、树脂的水溶胀与“弹性体模型”	54
二、溶剂化作用与离子交换反应	58
第三章 基本理论	64
第一节 离子交换树脂的基本模型	64
一、离子交换的交换平衡和动力学	64
二、质量作用定律	67
三、树脂的双界面模型	69
四、塔板理论	72
第二节 溶剂萃取的基本原理	79
一、溶剂萃取平衡和Nernst分配定律	79

二、溶剂萃取体系的分类	84
第三节 络合物形成原理	90
一、维尔纳配位学说	90
二、络合物的稳定性	92
三、在溶液中生成络合物情况下的离子交换	92
第四章 实验方法和设备	107
第一节 基本实验方法和装置	107
一、实验方法	107
二、树脂的预处理	111
三、离子交换树脂物理性质的测定	113
四、离子交换树脂化学性质的测定	119
第二节 离子交换设备	133
一、树脂在设备内不转移的离子交换设备	134
二、树脂可转移的离子交换设备	139
三、有机萃取剂体系中的离子交换设备	147
第五章 应用联合法分离金属	150
第一节 醚或酮的体系	151
一、在醚存在时的阴离子交换	152
二、在醚存在时的阳离子交换	157
三、在酮存在时的阴离子交换	163
四、在酮存在时的阳离子交换	166
第二节 有机磷化合物体系	169
一、在TOPO存在时的阳离子交换	170
二、在TOPO存在时的阴离子交换	175
三、在TBP存在条件下的分离	175
第三节 有机螯合物体系	178
一、噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA)	178

二、双硫脲	180
三、铜铁试剂	180
四、丁二酮脲	181
第六章 联合法在铀湿法冶金中的应用	184
第一节 淋萃法和联合法	184
第二节 反应机理和反应方程式	189
一、铀的平衡曲线（等温线）	189
二、铀在树脂中的存在状态	190
三、 HSO_4^- 作用的认识	192
四、有机解吸的反应方程式	196
第三节 反应速率和铀的表观内扩散系数	198
第四节 影响解吸过程的因素	199
一、树脂的水含量	199
二、树脂上吸附的硅、钼、铁等 杂质元素的影响	200
第五节 固定床设备试验和 连续逆流移动床设备试验	205
一、固定床设备试验	205
二、连续逆流移动床设备试验	209
三、固定床设备与连续逆流移动床设备的比较	213
第六节 试剂损耗和经济比较	214
一、树脂的机械强度	214
二、有机萃取剂损耗	216
三、工艺流程的技术、经济比较	218
第七章 联合法在金湿法冶金中的应用	219
第一节 用离子交换树脂从氰化物溶液中 提取金	219

第二节	用胺类萃取剂从阴离子交换树脂上	
	解吸金氰络合物	224
一、	用三脂肪胺从阴离子交换树脂上	
	解吸金氰络合物	225
二、	用季铵盐从阴离子交换树脂上	
	解吸金氰络合物	230
第三节	用磷类萃取剂从阳离子交换树脂上	
	解吸金的硫脲络合物	237
一、	用 D ₂ EHPA 从阳离子交换树脂上	
	解吸金的硫脲络合物	238
二、	用中性磷类萃取剂从阳离子交换树脂上	
	解吸金的硫脲络合物	241
第八章	联合法在稀土湿法冶金中的应用	245
结束语		254
参考文献		255

第一章 绪 论

离子交换作为一种自然现象早已被人们认识，但是直到19世纪末期才有人开始较系统地研究这种自然现象。但是，研究工作很长时期一直停留在自然界存在的一些具有离子交换能力的物质（例如粘土、沸石、煤炭等）的研究工作上。

为了改善离子交换剂的交换能力和化学稳定性，20世纪30年代人们开始研究人工合成的无机硅酸盐、人工处理过的磺化煤以及合成的有机离子交换剂。其中决定性的一步是1935年Adams和Holmes制备了酚醛型有机离子交换树脂，特别是以后D'Allelio等人研制出聚苯乙烯为骨架的有机离子交换树脂，使人们能够获得大量性能稳定的离子交换剂，从而为普遍开展离子交换的研究工作，并在工业上普遍应用离子交换技术奠定了基础。

在离子交换领域中，研究和应用工作首先是在以水为溶剂的体系中进行的。但是，当研究工作者把水溶性的有机溶剂（例如乙醇、丙酮等）加入水中后，发现在这样的水-有机溶剂混合体系中，溶质（无机离子）的离子交换现象，尤其在选择性方面，与单纯水溶剂体系相比有很大的区别。

1948年E. I. Akeroyd^[1]等指出：

（1）有机离子交换树脂在水-有机溶剂混合体系中是稳定的。

（2）树脂对阳离子的亲和力与混合溶剂中有机溶剂所占的百分比有关。例如：阳离子交换树脂对 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的亲和力随混合溶剂体系中有机溶剂所占百分

比的增加而增加。这种由于有机溶剂的加入造成亲和力变化的现象，是在混合溶剂体系中树脂对无机离子吸附选择性增加的原因。

(3) 因此，选择适当的混合溶剂组成，可使一些在水溶剂体系难以分离的无机离子具有分离的可能性。

混合溶剂体系与水溶剂体系相比在离子交换选择性方面的区别，引起了人们广泛的兴趣。1953年F. H. Burstall^[2]等用 HCl-丙酮混合溶剂作为被阴离子交换树脂吸附的金氰络合物的解吸剂，原采用盐酸水溶液很难解吸的金氰络合物很容易地被混合溶剂解吸下来。这是应用混合溶剂体系取得成功的典型例子。

水溶性有机络合物（例如EDTA，乙二胺四乙酸）的水溶液也可以看成是一种混合溶剂，它在稀土分离方面成功的应用，对混合溶剂离子交换技术的发展起了一定的推动作用。有机络合物或螯合物的大量应用，不仅可以分离像稀土元素这样的无机离子，而且可以分离有机化合物，例如：抗菌素和氨基酸。混合溶剂体系的离子交换无论在分析化学的分离和检测各种微量元素，还是在制药工业的生化药物的分离提纯等方面，都获得了广泛的应用。

J. Korkisch^[3]和J. S. Fritz^[4]从50年代末期开始系统地研究水-有机溶剂混合体系的离子交换，从而使人们对金属离子在水-有机溶剂混合体系中的离子交换现象有了更清楚的了解。通过对四氢呋喃-水混合溶剂体系中离子交换树脂对金属离子的分配系数影响的研究，1966年J. Korkisch提出所谓 CIESE (Combined Ion Exchange and Solvent Extraction) 的新概念^[5]，这个概念导致了溶剂萃取技术中使用的有机萃取剂作为一种有机溶剂进入离子

交换体系。

溶剂萃取技术是在20世纪40年代随着原子能工业的发展而迅速发展起来的。到50年代中期取得了很大的进展，得到广泛的工业应用。有机萃取剂由于反应速度快、分离效率高，受到有色金属和稀有金属的湿法冶金专家的广泛注意。

由于有机萃取剂正像EDTA一样也是一种有机络合剂，1960年H. Small^[6]试图把有机萃取剂(D2EHPA或TBP)引入离子交换体系，创立新的稀土分离方法。他采用水溶胀的树脂从含稀土的有机相（在甲苯中的有机萃取剂）中吸附稀土元素，使其相互分离，他把这个方法称为胶液萃取（Gel-liquid extraction）。这是把不与水相混溶的有机萃取剂引入离子交换体系的最早尝试。

离子交换法和溶剂萃取法在铀矿加工工业中一直作为两种不同的方法应用，由于这两种方法都有着各自的特点，不可能互相取代，因此如何使这两种方法联合起来，更充分地发挥它们的优点，就成为铀的湿法冶金领域中的重大研究课题。

60年代以来，在铀矿加工工业中出现一种新的流程，即Eluex流程，称为“淋萃法”^[7~9]（Eluex是由Elution和Extraction两词缩合而成），国外称为Bufflex process或Bessines process。这个方法是把离子交换和溶剂萃取作为整个流程中前后衔接的两个工序，即在离子交换树脂从浸出液中吸附铀以后，用1 mol/L的H₂SO₄作淋洗剂把铀从树脂上淋洗下来；然后，用溶剂萃取法从淋洗合格液中萃取铀，使铀得到纯化，通过反萃取可以制备高纯铀浓缩物。

在“淋萃法”的研究基础上，1973年我们从缩短淋萃流

程、节省试剂出发，提出了“有机解吸”（Organic Desorption）的新方法^[10]。这个方法是用有机萃取剂的煤油溶液（有机相）直接与含铀树脂接触，把铀从离子交换树脂中转移到有机相。由于淋洗和萃取两个过程在一个设备中同时完成，因此这个方法具有减少设备、节省试剂、提高产品质量等优点。

与此同时，为了处理核燃料后处理的Purex流程产生的含裂变元素的有机相（TBP的煤油溶液），W.W. Schulz^[11]和P.C. Mayankutty^[12]分别提出用大孔树脂从有机相中吸附裂变元素和钍的方法。这种方法引起许多研究人员的兴趣^[6, 13~21]，A. Pososchi^[22]用树脂从有机相中吸附镍，他把这种方法称为“树脂反萃取色谱”（Back Extraction Chromatography）。

无论是“有机解吸”，还是“树脂反萃取色谱”，都是使离子交换树脂和有机萃取剂处于同一体系中，造成离子交换和溶剂萃取两个过程同时进行。因此，这两个方法称为离子交换与溶剂萃取的联合方法，即CIESE，简称为：联合法。

总之，有机萃取剂体系中的离子交换，即“联合法”，分为两部分^[23]：

（1）有机解吸：该法是先利用离子交换树脂从水溶液中吸附金属离子或络合物，然后用有机相（例如：有机萃取剂的煤油溶液）把金属从树脂上解吸下来。这个方法既利用了离子交换法处理低浓度溶液的经济性，又利用了溶剂萃取法反应速度快、分离效率高的优点。因此，解吸过程具有选择性，一些在水溶液体系中难解吸或解分离的元素可实现解吸或分离。这个方法尤其在低品位金属矿物（例如铀、金、稀土

等)的湿法冶金领域中有广泛应用的前景。

(2) 树脂反萃取: 该法是用溶剂萃取的方法从水溶液中把金属离子或络合物萃取到有机相中, 然后用离子交换树脂从有机相吸附金属(反萃取)。该法同样具有选择性好的特点, 可广泛应用于分析化学方面^[24, 25], 是一些微量元素分析检测更好的分离手段。在湿法冶金领域中, 这个方法只有在处理金属浓度较高的水溶液时才是经济的。在需要避免水溶液反萃取的情况下, 也可以使用这个方法。例如: 在核燃料后处理过程中, 为了避免水溶液反萃取造成大量放射性废液, 可以用大孔树脂从有机相中吸附(反萃取)放射性元素, 从而将放射性元素转移到树脂, 成为容易贮存保管的固体废物。

第二章 基本概念

在有机萃取剂中的离子交换体系主要由两部分组成：作为固相的离子交换树脂（树脂相）；作为液相的有机溶剂（有机相）。

有机相是由有机萃取剂、稀释剂和助溶剂等组成的。有机相在水中的溶解度很小，它不能与水相混溶。

因此，要了解在有机萃取剂中离子交换体系的特性，首先应当了解离子交换树脂和有机溶剂的基本特性。

第一节 离子交换树脂

一、离子交换树脂的基本要求

离子交换树脂是一种人工合成的有机高分子聚合物。在高聚物的骨架上带有不能移动的带电荷的有机离子基团，称为“官能团”。在树脂内部，官能团与电荷符号相反的离子（称为“反离子”）按照电中性的要求组成“交换基团”。在树脂被水溶剂化的条件下，交换基团可以在树脂内部部分或全部电离，此时的离子交换树脂可以看成为固态的电解质溶液。交换基团电离产生的反离子可以自由移动，反离子可以与外部溶液中电荷符号与它相同的离子（称为同离子）进行交换，这就是离子交换树脂能进行离子交换反应的原因。

对离子交换树脂的基本要求是：

- ①它必须不溶于水，也不会因为被水溶剂化而分解。
- ②树脂的高聚物骨架上应有足够数量的交换基团。在树脂被水溶剂化的条件下，交换基团能电离，生成能自由移动的

反离子。

③在溶剂化的条件下，树脂内部应有足够的空间，反离子与外部溶液中相同电荷的离子可以自由扩散，进行交换。

④具有化学稳定性。树脂应不溶于无机酸、碱、盐的水溶液，不溶于各种有机溶剂。

⑤具有物理稳定性。树脂应有足够的机械强度和使用寿命，能够耐热和耐辐照。

二、离子交换树脂的分类

目前，广泛使用的离子交换树脂绝大多数都是以苯乙烯或丙烯酸及其衍生物为基体的。为了保证离子交换树脂不溶于无机酸、碱及有机溶剂，并且在加热时不熔，在分子基体中必须含有一定量的起交联作用的交联剂，例如二乙烯苯，生成苯乙烯-二乙烯苯共聚体或丙烯酸及其衍生物-二乙烯苯共聚体。以这样的共聚体为骨架，通过化学反应引入交换基团后，就成为离子交换树脂。在树脂中交联剂（二乙烯苯）的百分含量称为离子交换树脂的交联度。

1. 按照树脂官能团所带电荷的性质分类：

（1）官能团带负电荷。

这种官能团的反离子是带正电荷的氢离子或金属阳离子，可以与外部溶液中的阳离子进行交换反应。这类树脂称为阳离子交换树脂。

（2）官能团带正电荷。

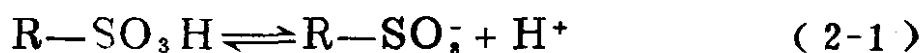
这种官能团的反离子是带负电荷的阴离子（氢氧根离子或其他酸根离子），可以与外部溶液中的阴离子进行交换反应。这类树脂称为阴离子交换树脂。

2. 按照树脂的交换基团在水中电离常数分类（见表2-1）：

表 2-1 离子交换树脂交换基团的表观电离常数^[25]

交 换 基 团	$PK = -\lg K$
$-\text{SO}_3\text{H}$	1
$-\text{COOH}$	4~5
$-\text{OH}(\text{酚})$	9~10
$-\text{N}^+\text{R}_3\text{OH}^-$	1
$-\text{NHR}_1-\text{NR}_2$	3~5
$-\text{NH}_2$	6~9

(1) 强酸性阳离子交换树脂。这是指在树脂骨架(R—)上带有交换基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的离子交换树脂。它在水溶液中电离:



这类树脂具有以下特点:

① $-\text{SO}_3\text{H}$ 交换基团可以直接与苯核键合, 也可以通过甲基桥与苯核键合。

② H^+ 型树脂可与中性盐反应, 生成相应的酸, 同时树脂转换成相应的盐型。

③交换基团的电离程度相当于硫酸、盐酸类无机酸, $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团比 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 基团(即通过甲基桥与苯核键合而成)更容易电离。

④树脂的化学性质与硫酸类似。

⑤树脂的交换容量与外部溶液的pH值无关, 树脂可以在酸性、中性和碱性溶液中使用。

⑥树脂的选择性, 随被交换元素的原子序数、原子价和电离程度的增加而增加, 随水合离子半径的增加而减少。以Dowex50×8为例: