

第八章 离子交换

吸附或离子交换是溶液中的分子或离子在固-液两相之间的平衡，固相是吸附剂或离子交换剂，液相为需要处理的溶液，例如：铀矿浸出液。

离子交换法是一种从溶液中提取和分离元素的技术，利用离子交换剂在特定体系中对不同离子亲和力的差异，可以有效分离包括稀土元素在内的难分离元素。

一般来说，离子交换过程都在离子交换柱中进行。分离元素的方法包括：在吸附过程中分离元素的前列法和在解吸过程中分离元素的流洗法或排代法。在铀矿加工工艺中，由于在硫酸浸出液中存在铀的配合阴离子，可以用阴离子交换树脂从硫酸浸出液中选择性地吸附铀，在吸附过程中使铀与浸出液中的其它元素（杂质）分离。因此，比较简单的前列法自然成为离子交换法处理含铀浸出液的主要方法，也就是本章讨论的主要内容。

在离子交换色谱技术中广泛应用的流洗法或排代法，由于在铀矿加工工艺中基本没有应用，因此在本章中不讨论。

8.1 离子交换和铀矿加工工业

离子交换现象虽然早在 1848 年就被英国的农业化学家 H. S. Thompson 所发现，后来由 J. Thomas Way 进行了全面研究，但是对于现代离子交换技术的发展有决定意义的是 1935 年 B. A. Adams 和 E. L. Holmes 合成了具有离子交换功能的高分子材料，即：聚酚醛系强酸性阳离子交换树脂和聚苯胺醛系弱碱性阴离子交换树脂。

第二次世界大战以后，美国 and 英国一些公司广泛进行合成离子交换树脂研究工作，美国的 G. F. d'Alelio 成功地合成了聚苯乙烯系离子交换树脂，这种树脂具有吸附容量高、化学和物理的稳定性好的优点^[8.1]。

由于从铀矿浸出液中直接沉淀铀时，铀难以定量回收，并且很难与浸出液中的其它元素完全分离。为了解决这个问题，在 1947 年 ~ 1949 年美国原子能委员会的有些实验室曾研究用磺酸型阳离子交换树脂从铀矿浸出液中回收铀，虽然铀可以定量被吸附，但是浸出液中的钙、镁、铁、铝、钛也同时被吸附，达不到纯化的目的。当时季铵盐型阴离子交换树脂已在工业上用于处理水，并且可以分离许多元素的配合阴离子，由于水溶液中的铀酰离子也有可能形成配合阴离子，因此考虑研究新的季铵盐型阴离子交换树脂 Amberlite IRA-400 从铀矿浸出液中回收铀的可能性^[8.2]。试验证明，在硫酸浸出液中，由于 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成配合阴离子，可以用 Amberlite IRA-400 从浸出液中选择性地吸附铀，使铀与浸出液中大多数其它金属（杂质）分离；树脂吸附的铀很容易被氯化物或硝酸盐解吸，得到铀的浓溶液；用碱可以从解吸液中沉淀铀，得到高品位的铀浓缩物。

在实验室试验成功的基础上，1952 年由南非 West Rand 公司建立了世界上第一个采用离子交换工艺提取铀的工厂^[8.3]。到 1962 年，美国、加拿大、澳大利亚、法国和南非相继建立了一大批采用离子交换技术的铀水冶厂，占这些国家铀水冶厂总数的 69%，基本情况见表 8-1^[8.3]。

表 8-1 1962 年一些国家铀水冶厂的基本情况

国 家	铀水冶厂总数	采用离子交换法的工厂数
美国	29	13
加拿大	19	17
澳大利亚	5	3
法国	4	2
南非	17	16
合 计	74	51

在五十年代建立的采用离子交换技术的铀水冶厂规模都很大，有的工厂的矿石日处理量达到 3000 t 以上。世界各国（包括我国）在建立铀矿加工工业的初期，几乎无一例外都采用了离子交换技术，这也大大推动离子交换技术本身（包括工艺和设备）的发展，最突出的是直接从浸出矿浆中提取铀（Resin in Pulp，缩写为 RIP），目前仍是应用离子交换法的主要优点。

从铀矿的碳酸盐浸出液中回收铀，也可以采用阴离子交换树脂吸附的方法。由于大多数碱法浸出的浸出液中杂质元素含量很低，不需要纯化就可以直接沉淀铀。因此，只有当浸出液中铀浓度很低或浸出矿浆的固-液分离很困难的情况下，才采用离子交换方法从碱性浸出液中回收铀。

工业实践表明，从低浓度的溶液中提取或分离金属，离子交换法在经济上具有一定程度的优势。因此，离子交换法不仅可以应用于铀矿浸出液，尤其是铀矿原地浸出或地表堆浸的浸出液处理，而且可以应用于处理铀矿矿坑水，从海水中提取铀以及处理工艺流程中的含铀废水；在湿法冶金方面，离子交换法可以应用于从矿石中提取铜、金或稀土等；水的软化 and 纯化处理，也是离子交换法的主要应用领域之一。

8.2 离子交换树脂

离子交换剂是离子交换技术的物质基础，离子交换剂可以分为两大类：（1）天然或合成的无机离子交换剂，例如：沸石、磺化煤等，（2）合成的有机高分子离子交换剂，即各种类型的离子交换树脂。

在铀的离子交换工艺中主要应用离子交换树脂，因此了解离子交换树脂的结构和性能是十分必要的。

8.2.1 离子交换树脂的结构和分类

8.2.1.1 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 高分子聚合物的骨架上带有不

能移动的带电荷的有机离子基团，称为：官能团。在树脂的内部，官能团与电荷符号相反的离子（称为：反离子）按照电中性的要求共同组成“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成为固态的电解质溶液。交换基团电离产生的反离子可以在树脂内部自由移动，并且可以与树脂外部溶液中电荷符号相同的离子（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) 离子交换树脂必须不溶于水，也不会因为被水溶剂化而分解。
- (2) 离子交换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，树脂内部应当有足够的空间，反离子与外部溶液中相同电荷的离子可以不受阻碍地自由扩散，进行交换。
- (4) 离子交换树脂必须具有化学稳定性。离子交换树脂应当不溶于无机酸、碱、盐的水溶液，也不溶于各种有机溶剂。
- (5) 离子交换树脂必须具有物理稳定性。离子交换树脂应当有足够的机械强度和使用寿命，能够耐热和耐辐照。

8.2.1.2 离子交换树脂的结构

目前，广泛使用的离子交换树脂绝大多数都是以聚合的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既不溶于无机酸、碱、盐的水溶液，也不溶于各种有机溶剂，并且在加热时不熔，在合成树脂时必须加入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，形成立体交联结构的树脂骨架。通过化学反应，在树脂的共聚体骨架上引入交换基团以后，就成为离子交换树脂。在树脂中交联剂（二乙烯苯）含量的百分率称为树脂的交联度，交联剂加入量越多，立体交叉网络的交联程度越大，网络交织得越紧密。

离子交换树脂的交联结构还因为所加入的交联剂性质不同而不同，在交联剂的用量相同时，由于交联剂的性质不同可能改变交联结构的均匀性，例如：二乙烯苯具有对位、间位和邻位三种异构体，用间位二乙烯苯交联时，交联结构比较均匀；用对位二乙烯苯交联时，交联键的分布就不均匀，在树脂的交联结构中一部分交联键很密，交联程度高，而另一部分交联键很稀，交联程度低；用邻位二乙烯苯交联时，虽然能共聚，但是只能形成嵌段共聚体的结构。合成树脂用的工业二乙烯苯，主要的组成是对位和间位二乙烯苯，因此用工业二乙烯苯形成的交联结构是不均匀的。

采用不同的交联剂还可能改变被交联大分子的链间距离，例如：用烷撑双甲基丙烯酸酯和烷撑双甲基丙烯酰胺等长链化合物代替二乙烯苯作交联剂，在用量相同时，形成的交联结构不仅比较均匀，而且交联大分子的链间距离也更大。因此，可以用烷撑双甲基丙烯酸酯和烷撑双甲基丙烯酰胺等作为交联剂制备凝胶态的均孔（指树脂溶胀后的凝胶孔）树脂，孔的大小由化学反应控制。

在树脂的共聚体骨架上引入交换基团的化学反应（氯甲基化反应或胺化反应），可以在引入交换基团的同时产生副交联键，也会提高树脂立体结构的交联程度。由氯甲基化反应

产生的副交联键，一般分布比较均匀。

在六十年代，开发合成了具有物理孔结构的离子交换树脂，称为：大孔型离子交换树脂，它们具有真正的毛细孔，孔径可达 10^3 nm。这种物理孔结构稳定，不受外界条件变化的影响，但是物理孔的存在，使凝胶球体呈两相结构，即：高分子凝胶骨架（其中存在凝胶孔）和物理孔（大孔）。大孔型树脂和凝胶型树脂的孔结构参数见表 8-2^[8.1]。

表 8-2 大孔型树脂和凝胶型树脂的孔结构参数

树脂牌号	比表面 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙度 / ($\text{mL}_{\text{孔}} \cdot \text{mL}_{\text{树脂}}^{-1}$)	平均孔径 / nm	备注
Amberlyst 15	42.5	0.32	29	大孔型
Amberlite IR-120	<0.1	0	-	凝胶型
Amberlyst A-27	62.9	0.51	64.5	大孔型
Amberlite IRA-400	<0.1	0	-	凝胶型
骨炭	60	0.45	13	

8.2.1.3 离子交换树脂的溶胀

由于离子交换树脂是由亲油性的大分子骨架和亲水性的交换基团组成的，干燥的离子交换树脂接触水或有机溶剂时，在树脂结构的不同部分会分别发生溶剂化作用，都会引起树脂体积的膨胀（溶胀）。

当干燥的离子交换树脂与水接触时，水分子浸入树脂，由于水分子对交换基团官能团的溶剂化作用，使官能团之间的静电排斥作用增大，造成树脂骨架的碳链伸长，树脂体积增大。当官能团溶剂化造成的静电排斥作用与立体交联网络的反作用达到平衡后，树脂体积就不再膨胀。因此，树脂的立体交联网络确保树脂在溶剂化过程中不会崩解。

水溶胀后树脂凝胶孔内的水有两种形态：一部分水分子直接与树脂骨架连接，成为树脂的水合水；另一部分水分子存在于凝胶孔内，可以自由运动，树脂的交换基团可以在其中电离，形成树脂内部的电解质溶液，这是离子交换反应能够进行的基础。因此，水溶胀是离子交换树脂进行离子交换反应的必要条件和前提。

水溶剂化的树脂（水溶胀）与其它溶剂（包括有机溶剂）接触时，只有极性超过水的溶剂（可以用溶剂的介电常数来衡量）才能够取代溶胀水。不溶于水的有机溶剂，极性一般比水小，不会改变树脂的水溶胀程度。但是，可溶于水的有机溶剂可以进入树脂的溶胀水中，改变溶胀水的组成，从而改变树脂的溶胀程度。因此，不仅干燥的树脂接触溶剂以后会发生溶胀，而且已经水溶胀的树脂接触不同的水溶液或不同的溶剂时，树脂的体积（溶胀程度）也会发生变化。树脂的溶胀程度与溶剂的性质、树脂的交联度、交换基团的性质和数量、反离子的性质、介质等有关。

当离子交换树脂的交联度在 1%~25% 的范围内，树脂的溶胀与树脂的交联度之间存在以下经验关系^[8.1]：

$$\frac{V_a}{V_t} - 1 = \frac{K}{X} \tag{8-1}$$

式中： V_a 为溶胀后的树脂体积，

V_t 为干树脂的体积，

X 为树脂的交联度，

K 为与给定的离子交换树脂的离子型式有关的常数，对于聚苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂，K 值与树脂离子型式的关系见表 8-3^[8.1]。

表 8-3 K 值与树脂离子型式的关系

阳离子	H ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺
K	10.7	11.8	9.1	9.1	5.2

一般来说，离子交换树脂的溶胀程度随树脂的交联度增加而降低，而且与树脂中大分子链的交错缠绕程度有关；随树脂交换基团的增加，即：交换容量的提高，离子交换树脂的溶胀程度增加；离子交换树脂的溶胀程度随反离子（即：树脂的离子型式）的离子价增加而降低，对同价离子则随离子半径的增大而减小；当树脂从水溶液中转入极性较低的有机溶剂中时，树脂的溶胀降低，体积收缩。干燥的不同类型 Amberlite 离子交换树脂在各种溶剂中的溶胀程度见表 8-4^[8.1]。

表 8-4 不同类型的 Amberlite 离子交换树脂在各种溶剂中的溶胀

树脂 牌号	树脂骨架	交换基团	交联 度 /%	离子 型式	树 脂 体 积 膨 胀 度 / %						
					水	乙醇	丙酮	冰醋酸	吡啶	苯	石油醚
IR-120	聚苯乙烯系	磺酸基	8	H ⁺	43	38	18	8	-	0	0
				Na ⁺	73	0	0	0	-	0	0
IRC-50	聚丙烯酸系	羧酸基	-	H ⁺	48	98	0	0	-	0	0
				Na ⁺	202	0	1	-	-	3	1
IRA-400	聚苯乙烯系	季铵基 I 型	6~8	OH ⁻	37	63	25	-	20	18	5
				Cl ⁻	45	63	20	-	28	11	5
IRA-401	聚苯乙烯系	季铵基 II 型	6~8	OH ⁻	25	55	38	-	-	50	10
IR-45	聚苯乙烯系	伯仲叔胺基	6~8	OH ⁻	31	52	40	-	50	35	15
				Cl ⁻	45	30	10	-	25	0	0
IR-4B	苯酚-甲醛缩聚物	弱碱基	-	OH ⁻	23	18	0	-	3	3	3
				Cl ⁻	73	5	0	-	3	3	0

大多数离子交换树脂是凝胶态的，这类树脂在干燥条件下几乎没有任何孔隙，在水溶胀状态下，由于树脂体积膨胀，具有 2 nm ~ 4 nm 大小的凝胶孔^[8.4]。凝胶孔并不是真正意义上的孔，只是由于离子交换树脂处于水合状态时，大分子链舒伸，链间距离扩大而形成的。由于凝胶孔的存在，才使反离子能自由出入树脂，离子交换过程才能顺利进行。

8.2.1.4 离子交换树脂的分类

离子交换树脂按照官能团的电荷性质分为：阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。阳离子交换树脂的官能团带负电荷，反离子为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；阴离子交换树脂的官能团带正电荷，反离子为带负电荷的阴

离子（氢氧根离子或其它酸根离子），可以与外部溶液中的阴离子进行交换反应。

离子交换树脂按照树脂交换基团在水中的电离常数分为：强酸性、弱酸性、强碱性和弱碱性，离子交换树脂的交换基团在水中的表观电离常数见表 8-5^[8.5]。

表 8-5 离子交换树脂的交换基团在水中的表观电离常数

交 换 基 团	树 脂 分 类	pK = -log K
-SO ₃ H	强 酸 性	1
-COOH	弱 酸 性	4 ~ 5
-OH（酚）		9 ~ 10
-N ⁺ R ₃ OH ⁻	强 碱 性	1
-NHR ₁ , -NHR ₂	弱 碱 性	3 ~ 5
-NH ₂		6 ~ 9

离子交换树脂按照树脂骨架的物理结构分为：凝胶型离子交换树脂、大孔型离子交换树脂和载体型离子交换树脂。凝胶型离子交换树脂是一种外观透明的均相高分子凝胶结构树脂，树脂的水溶胀是这类树脂进行离子交换反应的必要前提；大孔型离子交换树脂颗粒内部有毛细孔道，即使在树脂不溶胀的条件下，也能进行离子交换反应；载体型离子交换树脂以球形硅胶或玻璃球等非活性材料为中心核，在核的表面上覆盖着离子交换树脂的薄层，这类树脂可以承受比较高的压力而不被破坏，而且载体的存在可达到改变树脂密度的目的。树脂骨架的物理结构见图 8-1^[8.1]。

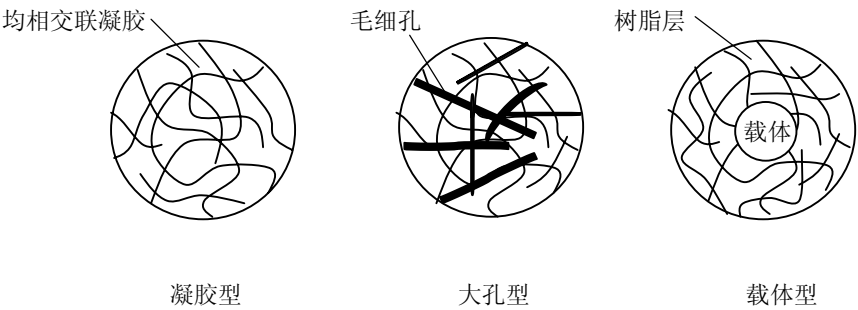
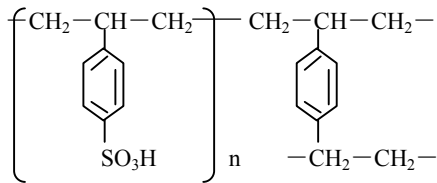


图 8-1 不同物理结构的离子交换树脂

8.2.1.4.1 强酸性阳离子交换树脂

强酸性阳离子交换树脂是指在树脂的骨架（R-）上带有交换基团 -SO₃H 的离子交换树脂，强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂（国产牌号 001 或 732）的骨架结构：



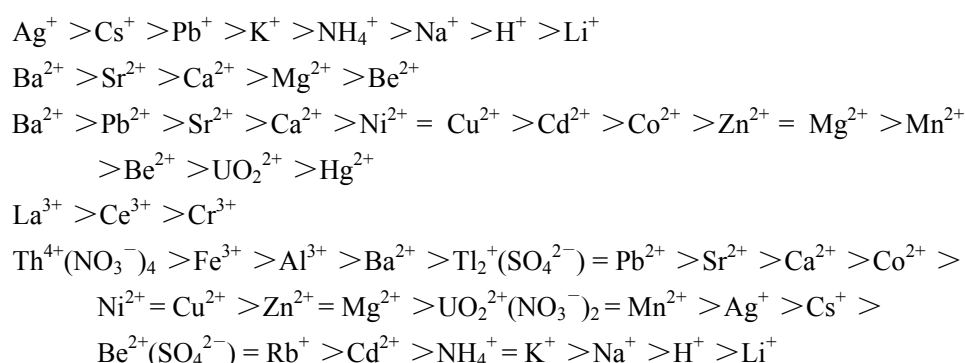
它在水溶液中电离：



强酸性阳离子交换树脂具有以下特点：

- (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^+ 型树脂可以与中性盐反应，在溶液中生成相应的酸，同时树脂转换为相应的盐型。
- (3) 交换基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的电离程度相当于硫酸、盐酸类的无机酸。 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团比通过甲基桥与苯核键合的 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 基团更容易电离。
- (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。

例如：Dowex 50×8 在稀溶液中的选择性次序为^[8.5]：



在浓溶液中，有时一价离子比多价离子的吸附选择性好。

- (7) 如果需要把树脂完全转换为 H^+ 型，必须用过量的相当高浓度的强酸。
- (8) 以苯乙烯-二乙烯苯为骨架的树脂，在氧化剂或酸、碱溶液中是稳定的。

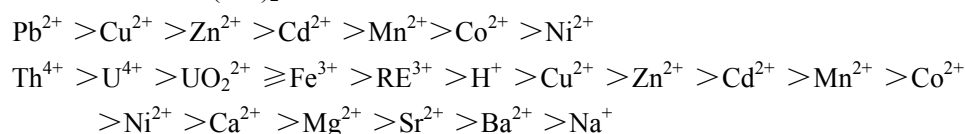
8.2.1.4.2 中等酸性阳离子交换树脂

这类阳离子交换树脂是指在树脂骨架 (R-) 上带有交换基团 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 或 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ 的离子交换树脂。

中等酸性阳离子交换树脂具有以下特点：

- (1) 树脂的化学性质类似于亚磷酸或磷酸。
- (2) H^+ 型树脂交换基团的电离能力，介于强型和弱型阳离子交换树脂之间。
- (3) 树脂的交换容量取决于外部溶液的 pH 值，对大多数一价或二价阳离子，能被树脂吸附的有效 pH 范围为溶液的 $\text{pH} > 5$ 。
- (4) 树脂的选择性取决于吸附离子的类型和外部溶液的 pH 值。

例如：交换基团为 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 的树脂选择性次序为^[8.5]：



pH = 6.7 ~ 8.5 时: Cs > Rb > K > Na > Li

pH = 10.0 时: Cs > Rb > K > Li > Na

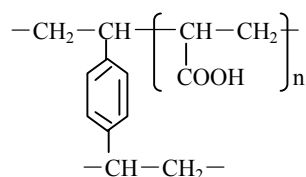
pH = 12.6 时: Li > Na ≥ Rb ≥ Cs > K

(5) 以苯乙烯-二乙烯苯为骨架的树脂, 在化学试剂中以及不超过 120℃ ~ 130℃ 的条件下是稳定的, 树脂的机械强度比强酸性树脂稍差。

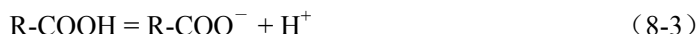
(6) 在选择性次序中, 位于 H⁺ 离子前的阳离子被树脂吸附后, 如果采用酸性溶液进行解吸, 需要消耗大量的酸。因此, 应当考虑采用配位剂进行解吸。

8.2.1.4.3 弱酸性阳离子交换树脂

弱酸性阳离子交换树脂是指在树脂骨架 (R-) 上带有交换基团 -COOH 的离子交换树脂, 弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂 (国产牌号 111) 的骨架结构:



它在水溶液中电离:



弱酸性阳离子交换树脂具有以下特点:

- (1) H⁺ 型树脂不能与中性盐反应。
- (2) 交换基团的电离程度类似于醋酸。
- (3) 树脂的交换容量完全取决于外部溶液的 pH 值, 有效应用的溶液 pH 值范围为 pH = 6 ~ 14。因此, 树脂只能在中性或碱性溶液中使用。
- (4) 树脂对 H⁺ 有很高的选择性, 对多价离子的选择性很大, 尤其是对能生成配合物的 Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 有较大的亲和力。

一般来说, H⁺ > Ca > Mg > Na

pH = 7 时: Cu > Co > Ni > Ca > Mg

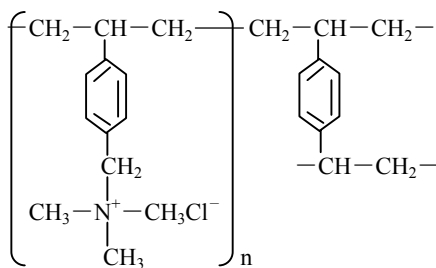
(5) 用等当量的无机强酸可以使树脂完全转换为 H⁺ 型, 树脂转型过程中会发生较明显的体积变化。

(6) 树脂可以用于分离简单或复杂的有机碱。

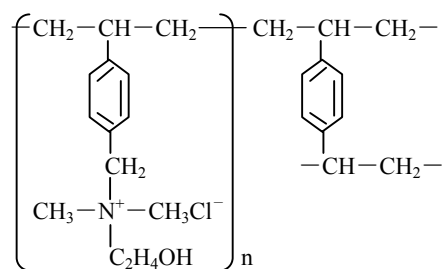
8.2.1.4.4 强碱性阴离子交换树脂

强碱性阴离子交换树脂是指在树脂骨架 (R-) 上带有交换基团 -N⁺(CH₃)₃Cl⁻ (季铵 I 型) 或 -N⁺(CH₃)₂C₂H₄OH • Cl⁻ (季铵 II 型) 的离子交换树脂。

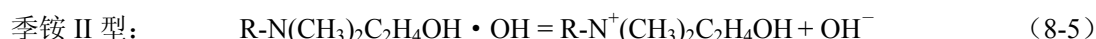
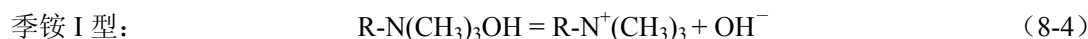
强碱性苯乙烯系季铵 I 型阴离子交换树脂 (国产牌号 201×7 或 717) 的骨架结构:



强碱性苯乙烯系季铵 II 型阴离子交换树脂（国产牌号 202）的骨架结构：



OH^- 型树脂在水溶液中电离：



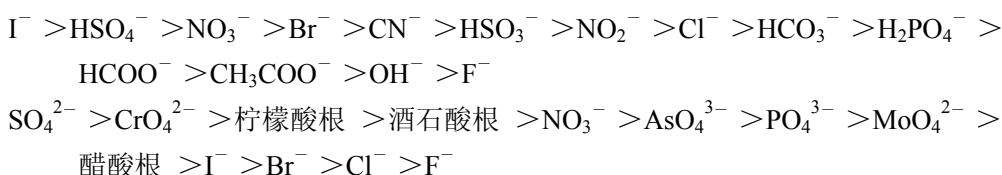
强碱性阴离子交换树脂具有以下特点：

- (1) OH^- 型树脂可以把中性盐分解成相应的碱，同时树脂转换成相应的盐型。
- (2) 交换基团的电离程度类似于碱金属氢氧化物。 OH^- 型的树脂可以吸附弱酸，例如：硼酸或硅酸。季铵 I 型树脂的碱性比季铵 II 型树脂高。

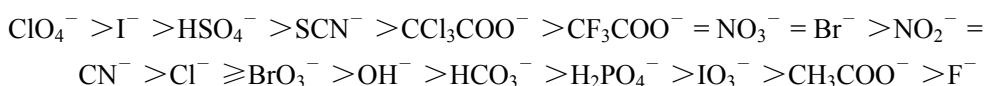
(3) 树脂的交换容量与外部溶液的 pH 值无关。

(4) 树脂的阴离子选择性随离子电荷的增加而增加，随水合离子半径的增加而减少。

Dowex 1×8（季铵 I 型）^[8.5]：



Dowex 2×8（季铵 II 型）^[8.5]：



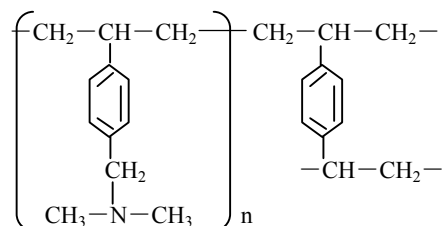
(5) 树脂完全转换为 OH^- 型，需要过量的氢氧化钠溶液，当树脂由 Cl^- 型转换为 OH^- 型时，需要氢氧化钠更多。季铵 II 型树脂比季铵 I 型树脂容易转换成 OH^- 型。

(6) 树脂适用的溶液 pH 值范围为 pH = 1 ~ 13，能在高酸溶液中（例如：12 mol/L HCl）使用，在酸、碱溶液中稳定。 OH^- 型树脂操作温度不要超过 50℃（季铵 II 型），或 60℃（季铵 I 型）。 OH^- 型树脂能从空气中吸附二氧化碳。

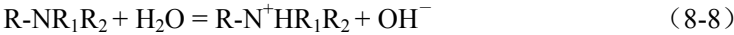
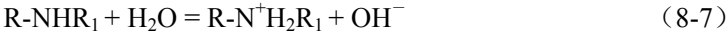
8.2.1.4.5 弱碱性阴离子交换树脂

弱碱性阴离子交换树脂是指在树脂骨架（R-）上带有交换基团 $-\text{NH}_2$ ，取代胺 $-\text{NHR}_1$ 或 $-\text{NR}_1\text{R}_2$ （伯胺或仲胺）的离子交换树脂。

弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂（国产牌号 301）的骨架结构：



弱碱性阴离子交换树脂在水溶液中电离：



弱碱性阴离子交换树脂具有以下特点：

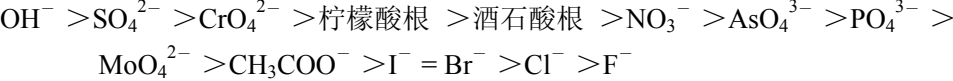
- (1) 树脂不能与中性盐反应，树脂也不能吸附硅酸那样的弱酸。
- (2) 交换基团的电离程度类似于氨。
- (3) 自由碱型的树脂能吸附无机酸并生成相应的盐；酸根型树脂与水接触时，由于水解而释放酸。

(4) 树脂的交换容量取决于外部溶液的 pH 值和吸附离子的电荷数。树脂适用的溶液 pH 值范围为 pH = 3 ~ 9，因此只能用于中性或酸性的溶液。

(5) 树脂能以范氏力与一些化合物键合，树脂的胺基也能与一些阳离子形成配合物。

(6) 只需要用微过量的碳酸钠、氢氧化钠或氨（或芳香胺）就能使树脂转换为自由碱型。因此，树脂很容易再生。

(7) 树脂对各种阴离子的选择性次序为^[8.5]：



(8) 树脂在稀酸或稀碱中是稳定的。

国内外常用的离子交换树脂基本性能见表 8-6^[8.6]。

表 8-6 国内外常用的离子交换树脂基本性能

树脂牌号	视密度 (g·L ⁻¹)	含水量 /%	最高操作温度 /℃	适用的 pH 范围	理论交换容量		备注
					mmol/g 干树脂	mmol/mL 湿树脂	
001×7 (732)*	750~850	45~55	120	0~14	>4.2		凝胶型
Amberlite IR-120	850	44~48	120	0~14	4.5~5.2	1.9	凝胶型
Dowex 50	800~850	43~44	120	0~14	4.8		凝胶型
Amberlite 200	800	46~51	150	0~14		1.75	大孔型
111 (110)*		70	100	4~14	9.0	2.5~3.0	凝胶型
Amberlite IRC-84	750	43~50	120	4~14		3.5	凝胶型
Amberlite IRC-50	690	43~53	120	5~14		3.5	大孔型
201×7 (717)*	650~750	40~50	77(Cl 型)	0~14	>3.0	1.3	凝胶型
Amberlite IRA-400	710	42~48	77(Cl 型)	0~14		1.4	凝胶型
Dowex 1×8	720	45~50	77(Cl 型)	0~14	3.5	1.35	凝胶型
Amberlite IRA-900	670	58~64	77(Cl 型)	0~14			大孔型
331 (330,701)*	550~650	55~65		0~9	~10		凝胶型
Amberlite IR-45	670	40~45	100	0~7		1.9	凝胶型
Amberlite IRA-93	610	46~54	100	0~9		1.25	大孔型

* 国产树脂，括号内是曾用过的牌号

8.2.2 离子交换树脂的交换容量和选择性

8.2.2.1 离子交换树脂的交换容量

离子交换树脂的交换容量是树脂最重要的性能指标。由于树脂的交换容量与离子交换反应条件有关，因此有几种不同的交换容量概念。

(1) 理论交换容量（又称“总交换容量”）

理论交换容量是指单位量（质量或体积）的 Cl^- 型或 H^+ 型离子交换树脂中能进行离子交换反应的交换基团的总数（mmol），它实际是树脂交换容量的理论值或最大值。

树脂的单位量用 1 g 表示，则称为：质量理论交换容量。

树脂的单位量用 1 mL 表示，则称为：体积理论交换容量。

(2) 工作交换容量

工作交换容量是指在一定的工作条件下，离子交换树脂对离子的交换吸附能力。工作交换容量又可以分为：穿透交换容量、饱和交换容量和再生交换容量。

穿透交换容量是指：在柱式操作中，被吸附离子在流出液中的浓度达到规定的穿透浓度时，树脂所达到的交换容量。穿透交换容量不仅与具体的操作条件和离子交换反应速度有关，而且与穿透浓度的规定值有关。

饱和交换容量是指：在柱式操作中，被吸附离子在流出液中的浓度与流入液中的浓度相等时，树脂所达到的交换容量。饱和交换容量是动力学意义上的工作交换容量，它与具体的操作条件和离子交换反应速度有关。

再生交换容量是指：在指定的再生剂（或解吸剂）用量相同条件下测定的树脂交换容量。再生交换容量与再生剂的用量有关，在实际使用时，从经济原因考虑一般不要求树脂达到完全再生（或解吸），所以树脂的再生交换容量一般小于新树脂的饱和交换容量。

离子交换树脂的交换容量用单位量树脂所吸附离子的量表示。可以用树脂的质量单位表示：mmol/g 干树脂；也可以用树脂的体积单位表示：mmol/mL 湿树脂。工厂从操作和计量方便考虑，经常采用 mg/g 干树脂(简化为 mg/g)或 mg/mL 湿树脂(简化为 mg/mL)表示。

离子交换树脂除了进行离子交换反应外，还具有吸附中性分子的能力。因此，在有些条件下测定的树脂交换容量中还包括树脂对中性分子的吸附容量。随树脂结构的不同，吸附容量在树脂交换容量中所占的分数也会不同。

8.2.2.2 离子交换树脂的选择性

离子交换树脂在给定的吸附交换平衡条件下，优先吸附某种反离子的特性称为离子交换树脂的选择性。

在溶液中不存在配位剂的条件下，树脂（R-）对金属离子 A^{x+} 和 B^{y+} 的交换平衡可以表示为：



离子交换树脂的选择性实质上反映了离子交换树脂对不同离子在交换吸附亲和力方面的差别，这种差别可以用选择性系数 K 来表示：

$$K_{\frac{B}{A}} = \frac{[\text{R}_y\text{B}]^x [\text{A}^{x+}]^y}{[\text{R}_x\text{A}]^y [\text{B}^{y+}]^x} = D_B / D_A \quad (8-10)$$

式中：[R_xA] 和 [R_yB] 为结合在树脂官能团上的 A^{x+} 和 B^{y+} 的浓度，

[A^{x+}] 和 [B^{y+}] 为在溶液中 A^{x+} 和 B^{y+} 的浓度，

D_A 和 D_B 为树脂从溶液中交换吸附 A 离子和 B 离子的分配系数。

如果 $K_A^B > 1$ ，则离子交换树脂对 B 离子的选择性比 A 离子好。

如果 $K_A^B < 1$ ，则离子交换树脂对 B 离子的选择性比 A 离子差。

离子交换树脂的选择性系数不是常数，它受离子交换树脂的交联度、官能团性质、外部溶液的离子浓度和组成等因素的影响，表 8-7 和表 8-8 的数据可以说明树脂的交联度和树脂的骨架结构对选择性系数的影响^[8.7]。

表 8-7 不同交联度的 Dowex 50 树脂的选择性系数

离 子	4 % DVB	8 % DVB	16 % DVB
H^+	1.00	1.00	1.00
Li^+	0.76	0.79	0.68
Na^+	1.20	1.56	1.61
NH_4^+	1.44	2.01	2.27
K^+	1.72	2.28	3.06
Rb^+	1.86	2.49	3.14
Cs^+	2.02	2.56	3.17
Ag^+	3.58	6.70	15.6
UO_2^{2+}	0.79	0.85	1.05
Mg^{2+}	0.99	1.15	1.10
Zn^{2+}	1.05	1.21	1.18
Co^{2+}	1.08	1.31	1.19
Cu^{2+}	1.10	1.35	1.40
Cd^{2+}	1.13	1.36	1.55
Ni^{2+}	1.16	1.37	1.27
Mn^{2+}	1.15	1.43	1.54
Ca^{2+}	1.39	1.80	2.20
Sr^{2+}	1.57	2.27	3.16
Pb^{2+}	2.20	3.46	5.65
Ba^{2+}	2.50	4.02	6.52
Cr^{3+}	1.60	2.00	2.50
Ce^{3+}	1.90	2.80	4.10
La^{3+}	1.90	2.80	4.10

DVB 为二乙烯苯（交联剂）

离子交换树脂的选择性系数与反离子的原子序数、电荷数、离子（或配合离子）的半径有关，有以下经验规则：

（1）在室温条件下，离子交换树脂总是按次序从稀水溶液中优先吸附高电荷离子。

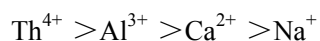
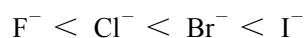
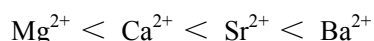
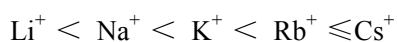


表 8-8 不同的强碱性阴离子交换树脂的选择性系数

离 子	Dowex 1	Dowex 2
Cl^-	1.00	1.00
氨基醋酸盐	0.10	0.10
苯基磺酸盐	-	4.0
BrO_3^-	-	1.01
Br^-	2.8	2.3
NO_3^-	3.8	3.3
苯酚盐	5.2	8.7
F^-	0.09	0.13
H_2PO_4^-	0.25	0.34
OH^-	0.09	0.56
ClO_4^-	-	32.0
I^-	8.7	7.3
CN^-	1.6	1.3
甲酸盐	0.22	0.22
CH_3COO^-	0.17	0.18
水杨酸盐	32.2	28.0
HSO_4^-	4.1	6.1
HSO_3^-	1.3	1.3
SCN^-	-	18.5
HCO_3^-	0.32	0.53

(2) 在水溶液中离子浓度相同的条件下, 树脂对电荷数相同离子的选择性随原子序数的增加而增加, 这是因为水合离子的半径随原子序数的增加而减小的缘故。



(3) 如果反离子与树脂官能团之间有较强的相互作用, 则该反离子将优先被选择。例如: 羧酸官能团的树脂优先选择 H^+ ; 二苦胺官能团的树脂优先选择 K^+ 。

(4) 增加树脂的交联度, 或降低外部溶液的浓度, 可以增加树脂的选择性。

(5) 树脂的交联网络结构对离子在树脂内部的扩散有一定程度的影响, 大孔树脂的选择性一般比凝胶态树脂低。

应当指出, 在有机溶剂或水-有机溶剂混合体系中, 树脂的选择性与单纯水溶剂体系相比有很大的提高。这不仅是因为溶剂极性减少, 造成树脂溶胀程度减小, 更重要的是因为能与被吸附离子形成配合物的有机溶剂, 使被吸附离子的电荷符号和离子半径都发生了变化的缘故。因此, 用有机配位剂与被吸附离子形成配合物的方法, 是提高树脂选择性的有

效办法。

8.2.3 离子交换树脂的稳定性

8.2.3.1 离子交换树脂的物理稳定性

离子交换树脂的物理稳定性中最重要的是树脂的机械强度，其次是耐热性。离子交换树脂在核反应工程中应用时，辐射稳定性也是必须考虑的。

离子交换树脂的机械强度是指：树脂在各种机械力的作用下抵抗破碎的能力。离子交换树脂在外力作用下的破碎与树脂球内存在的内应力有关，树脂的内应力越大，越容易破碎。提高树脂骨架结构的均匀性，有利于减少内应力，增加树脂的机械强度。

离子交换树脂的耐热性是指：树脂能承受多高温而不发生热分解的能力。研究表明，离子交换树脂的耐热性与树脂的骨架结构有密切关系。凝胶型的强酸性阳离子交换树脂的工作温度为 120℃，而强碱性阴离子交换树脂的工作温度只能在 60℃ 以下，大孔型的强酸性阳离子交换树脂可以在 150℃ 的条件下工作。

阳离子交换树脂的辐射破坏主要是由于交联键的断裂引起的，而阴离子交换树脂的辐射破坏主要是由于官能团的分解造成的。一般规律是：阳离子交换树脂的辐射稳定性比阴离子交换树脂高；在辐射条件下，高交联度树脂比低交联度树脂更稳定；树脂的交联结构越均匀，辐射稳定性越高；树脂在水溶液中比在干燥状态下更容易受辐射破坏。

8.2.3.2 离子交换树脂的化学稳定性

离子交换树脂的化学稳定性是以树脂耐受酸、碱、盐等化学试剂作用，以及耐受氧化剂作用的能力来衡量的。

离子交换树脂的孔结构对树脂的化学稳定性影响很大，大孔型树脂的抗氧化能力比凝胶型树脂强，提高树脂的交联度也有利于提高抗氧化能力。一般来说，离子交换树脂在使用时，应当尽可能减少氧化作用的因素，以利于延长树脂的使用寿命。

周期性改变树脂外部溶液的组成，例如：树脂与酸、碱溶液周期性交替接触，会造成树脂溶胀体积的周期性收缩和膨胀，在这种操作条件下，会降低树脂的机械强度。

离子交换树脂的使用寿命，可以用单位量（质量或体积）树脂处理溶液的数量（体积）表示，也可以用交换-再生的循环周期数表示。前种方法反映树脂的化学稳定性与使用寿命之间的关系，后种方法反映树脂的物理稳定性与使用寿命之间的关系。

8.3 离子交换的基本原理

8.3.1 离子交换平衡

离子交换平衡是研究在给定条件下，当树脂和溶液中的离子组成不随时间变化而变化（达到平衡状态）时，各种交换离子在树脂和溶液之间的分配关系及其有关的物理-化学规律。

8.3.1.1 离子交换的基本过程

首先研究一定量的离子交换树脂与一定体积外部溶液中的离子进行离子交换反应。例如： H^+ 型的阳离子交换树脂与溶液中的 Na^+ 离子发生交换反应：



由于离子交换反应的可逆性，它们最终会达到一定的交换平衡，可以用等温线来表示

不同离子交换树脂的交换平衡特性，见图 8-2^[8.8]。

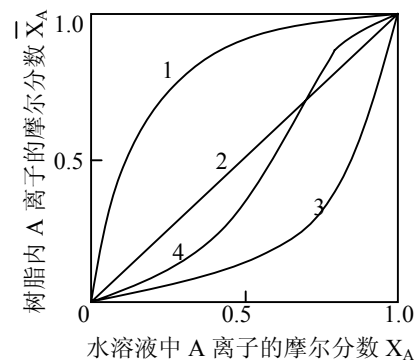


图 8-2 离子交换等温线

图 8-2 显示不同形状的离子交换等温线，反映不同树脂的吸附特性。曲线 1 表示，在整个浓度范围内，总是优先吸附 A 离子；曲线 3 表示，在整个浓度范围内，总是优先吸附 B 离子；曲线 2 表示，树脂对 A 离子和 B 离子具有相同的吸附性能，即：选择性系数等于 1；曲线 4 的 S 形表示，树脂中存在两种官能团。

树脂与溶液之间的离子交换反应，不仅发生在树脂颗粒的表面，而且还在树脂颗粒的内部进行，可以用图 8-3 表示。

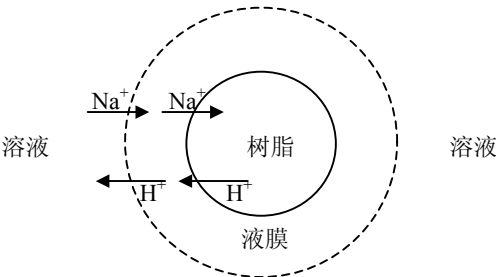


图 8-3 离子交换过程示意图

完成一个离子交换过程需要经过五个步骤：

(1) 外部溶液中的可交换离子穿过树脂颗粒表面的液膜，到达树脂表面，这个过程称为：膜扩散。

(2) 可交换离子在树脂颗粒内部扩散，到达树脂交换基团附近的交换位置，这个过程称为：内扩散。

(3) 可交换离子与树脂交换基团的反离子发生离子交换反应，可交换离子与树脂官能团结合，反离子则脱离树脂官能团。

(4) 反离子在树脂颗粒内部扩散，到达树脂表面，这也是内扩散过程。

(5) 反离子穿过树脂颗粒表面的液膜，进入外部溶液，这也是膜扩散过程。

应当指出，可交换离子与树脂交换基团的反离子发生离子交换反应（步骤 3）的速度

是很快，但是离子的扩散速度比较慢，尤其是离子在树脂颗粒内的扩散速度比在水溶液中慢 1~2 个数量级，见表 8-9^[8,9]，这就是树脂与溶液之间的离子交换反应比水溶液中的离子互换反应速度慢的原因。

表 8-9 离子在水溶液中和在树脂中的扩散系数

离子	在水溶液中	在树脂中	
	$D / (10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	树脂	$\overline{D} / (10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
H^+	93.4	ZK 225 Dowex HCRM×8	5.4~5.59 3.0
Cs^+	21.1	Dowex 50W×8	3.0
K^+	19.8	Dowex 50W×10 ZK 225	1.34 1.21
Na^+	13.5	Dowex 50W×8 Dowex 50W×10	1.6~2.05 0.94
Tl^+	20.0	-	-
Li^+	10.4	-	-
Cu^{2+}	7.2	Dowex 50W×8	0.27~0.28
Zn^{2+}	7.2	Dowex 50W×8	0.029~0.20
Sr^{2+}	-	Dowex 50W×8	0.13~0.195
Pb^{2+}	9.8	-	-
Cd^{2+}	7.2	-	-
Ni^{2+}	6.9	-	-
Ba^{2+}	-	Dowex 50W×8	0.07~0.116
Br^-	-	Dowex 2×2 Dowex 2×6	0.64 0.39
BrO_3^-	14.4	-	-
OH^-	52.3	-	-
Cl^-	20.3	Dowex 21K Dowex 2×6	3.0~4.2 0.35
SO_4^{2-}	10.8	Dowex 21K MG 1	1.2~2.5 0.25
NO_3^-	19.2	-	-
PO_4^{3-}	-	Dowex 2×6	0.057

8.3.1.2 质量作用定律

按照电中性的原则，式（8-11）中交换到树脂上的 Na^+ 离子的摩尔数与树脂所释放的 H^+ 离子的摩尔数完全相等，即：离子交换反应是严格按照定量关系进行的。

离子交换现象的可逆性和离子交换的等当量交换过程表明，可以应用质量作用定律来定量地表示离子交换平衡。R. Gans 首先进行这方面的研究^[8,10]，对于一价阳离子 B^+ 与阳离子交换树脂 R^-A^+ 进行离子交换的过程：



R. Gans 应用质量作用定律，用最简单的形式（没有考虑活度系数）得到平衡常数 K_C 的表

示式：

$$K_C = [R^-B^+] [A^+] / [R^-A^+] [B^+] \quad (8-13)$$

式中：[R⁻A⁺] 和 [R⁻B⁺] 为 A⁺ 和 B⁺ 在树脂相的浓度，(mmol/g 干树脂 或 mol/L 湿树脂)

[A⁺] 和 [B⁺] 为 A⁺ 和 B⁺ 在溶液中的浓度，(mol/L)

在达到离子交换平衡后，离子在树脂相的浓度与在溶液相的浓度之比称为离子的分配系数 D。则 A⁺ 离子的分配系数：

$$D_A = [R^-A^+] / [A^+] \quad (8-14)$$

B⁺ 离子的分配系数：

$$D_B = [R^-B^+] / [B^+] \quad (8-15)$$

因此，K_C = D_B / D_A。

如果用活度取代浓度，那末热力学平衡常数 K 可以表示为：

$$K = \frac{\bar{a}_{B^+} a_{A^+}}{a_{A^+} \bar{a}_{B^+}} = K_C \frac{\bar{\gamma}_{B^+} \gamma_{A^+}}{\gamma_{A^+} \bar{\gamma}_{B^+}} \quad (8-16)$$

式中：̄a_{A⁺} 和 ̄a_{B⁺} 为 A⁺ 和 B⁺ 在树脂相的活度，

a_{A⁺} 和 a_{B⁺} 为 A⁺ 和 B⁺ 在溶液中的活度，

̄γ_{A⁺} 和 ̄γ_{B⁺} 为 A⁺ 和 B⁺ 在树脂相的活度系数，

γ_{A⁺} 和 γ_{B⁺} 为 A⁺ 和 B⁺ 在溶液中的活度系数。

由于准确测定活度系数 γ 十分困难，尤其是离子交换树脂在结构上的不均匀性，使得离子在树脂相的活度系数更难以准确测定。因此，严格地按照质量作用定律处理离子交换数据是很困难的。

H. P. Gregor 企图用热力学方法解决这个问题，他把水溶胀的离子交换树脂看成为一个弹簧体，在 1952 年提出了树脂的“弹性体模型”^[8.10]，见图 8-4。

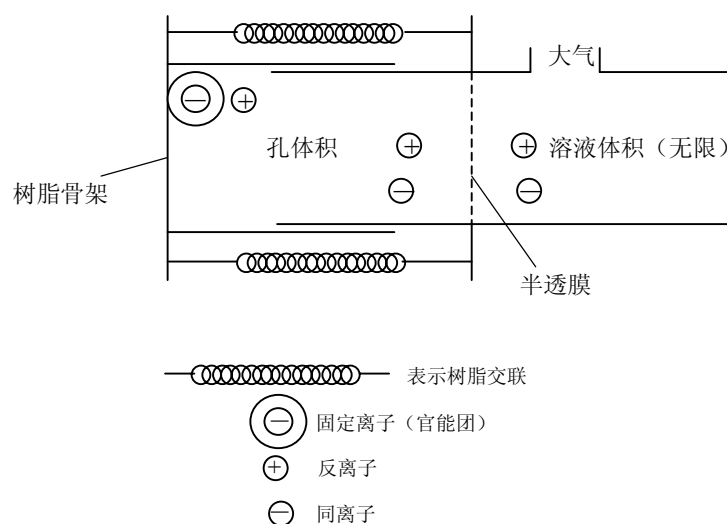


图 8-4 离子交换树脂的弹性体模型

根据这个理论模型，人们认为树脂颗粒是可以伸缩的弹性容器，包括：固定离子（官能团）和反离子组成的交换基团，固定离子固定在相当于树脂骨架的弹性模板上，而与固

定离子电荷符号相反的反离子可以自由移动。由于只有反离子可以通过树脂相与外部溶液相之间的界面进入外部溶液，而固定离子不能如此移动，因此在这个意义上可以把树脂与外部溶液之间的界面看成为“半透膜”。应当指出，“半透膜”只是一种理论上的概念，实际并不存在这样的隔膜。

H. P. Gregor 的弹性体模型可以解释树脂的溶胀，他按照对这个弹簧体的分析，认为必须考虑在两个离子互相交换时引起的树脂体积变化，可以用下式表示^[8,10]：

$$RT \ln \frac{\bar{a}_{A^+} \bar{a}_{B^+}}{\bar{a}_{B^+} \bar{a}_{A^+}} = P(\bar{V}_{B^+} - \bar{V}_{A^+}) \quad (8-17)$$

式中： \bar{V}_{A^+} 和 \bar{V}_{B^+} 为 A^+ 离子和 B^+ 离子在树脂相的比体积，

P 为树脂的溶胀压。

由式 (8-17) 可见，只有当 $\bar{V}_{A^+} = \bar{V}_{B^+}$ 时，热力学平衡常数 K 才会恒定不变。

E. Glueckauf 不认为溶胀压力对离子交换平衡起着主要作用，他认为交换平衡主要由交换过程涉及的各种离子相互间的作用所决定，他推导的一价离子相互交换达到平衡时的平衡常数 K 为^[8,10]：

$$\ln K = (\phi_{B^+} - \phi_{A^+})_{(R)} + \ln \frac{V_{A^+}}{V_{B^+}} + \frac{P}{RT} (V_{B^+} - V_{A^+})_{(a)} \quad (8-18)$$

式中： ϕ_{A^+} 和 ϕ_{B^+} 为 A^+ 和 B^+ 的渗透系数，

V_{A^+} 和 V_{B^+} 为 A^+ 和 B^+ 在溶液相的离子体积，

脚标 (R) 和 (a) 分别代表树脂相和溶液相。

H. P. Gregor 和 E. Glueckauf 的概念虽然有分歧，但是两者都有相当的价值。当树脂的交联度较低时，树脂的溶胀程度较大，相应树脂内固定离子的浓度较低，在这种情况下 H. P. Gregor 的概念更适用；当树脂的交联度较高时，树脂的溶胀程度较小，相应树脂内固定离子的浓度较高，因此离子之间的相互作用较大，在这种情况下 E. Glueckauf 的概念更适用。

8.3.1.3 树脂的双界面物理模型

由 H. P. Gregor 的弹性体模型可以推断，水溶胀的离子交换树脂类似一个充满水的海绵体，见图 8-5^[8,10]。

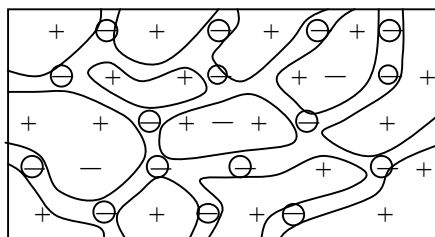


图 8-5 离子交换树脂的海绵体模型

从图 8-5 可见，树脂颗粒作为体积可以伸缩的海绵体，是由两相（固相和液相）组成的。一相是带电荷（官能团）的交联聚合的树脂骨架（固相）；另一相是在凝胶孔中的溶胀

水（液相），由于溶胀水中存在大量可以自由移动的反离子，因此这个液相称为：树脂的内部溶液。

作者在研究有机萃取剂体系中的离子交换时，发现树脂的内部溶液在离子交换过程中起着十分重要的中间介质的作用。为了突出树脂内部溶液的作用，合理解释树脂在有机溶剂中的离子交换机理，提出了离子交换树脂的双界面物理模型，见图 8-6^[8.11]。

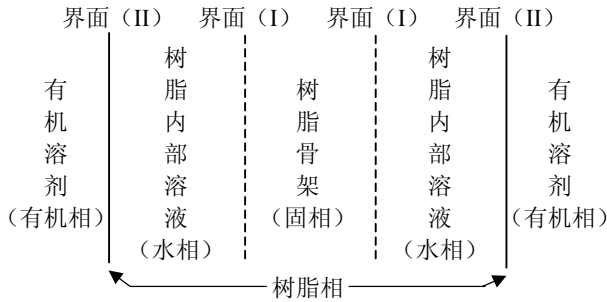


图 8-6 离子交换树脂的双界面物理模型

水溶胀的离子交换树脂处于外部溶剂（包括：水溶液或有机溶剂）中时，整个体系存在三个物理相：除了外部溶液作为一相以外，离子交换树脂本身还存在树脂骨架（固相）和树脂内部溶液（水相）两相。因此，在相与相之间存在两个相界面：即树脂骨架与树脂内部溶液之间的界面（I）和树脂内部溶液与外部溶液（包括：水溶液或非水溶液）之间的界面（II）。界面（I）实际是作为树脂骨架的大分子链，在树脂水溶胀后出现凝胶孔时形成的；对于大孔树脂，也就是树脂内部毛细孔表面与凝胶孔表面的总和。界面（II）实际就是树脂球的外表面。即使外部溶液是水溶液，界面（II）也是客观存在的。总之，无论外部溶液是水溶液还是非水溶液，整个体系宏观上是两相：树脂相和外部溶液相；在微观上是三相。树脂的双界面模型明确表明，树脂内部溶液必须作为一相考虑。

提出树脂的双界面模型，其理论基础是认为离子交换过程涉及的反应是在两个相界面上进行的，即：认为反应过程主要是界面反应，而不是均相反应。界面（I）的反应，实质是树脂交换基团在溶胀水中的电离和反离子的互换，这是离子交换的基础和前提。界面（II）的反应，当外部溶液是水溶液时，是树脂外部与树脂内部水溶液之间以浓度梯度为推动力的互溶过程；当外部溶液是含有机萃取剂的非极性溶剂（例如：煤油）时，是溶质在液-液两相之间的分配（液-液萃取）过程。因此，当外部溶液是水溶液时，树脂的双界面模型也是适用的。

树脂内部溶液在离子交换过程中的作用包括两个方面：

（1）树脂内部溶液的存在是进行离子交换的必要条件，也就是说没有树脂内部溶液就不能进行离子交换反应。

树脂具备离子交换性能的前提是：（a）树脂内部有足够大的孔道，使外部溶液的离子能进入树脂内部，（b）树脂的交换基团能发生电离，形成可以自由移动的反离子。要满足这两个条件，树脂必须溶胀，同时形成树脂的内部溶液。

当外部溶液是水溶液时，干燥的树脂一旦接触水，立即被水溶胀，树脂的交换基团能在水中发生电离，自然形成树脂内部溶液。但是，当外部溶液是非极性的有机溶剂时，干燥的树脂不能溶胀，也就不可能形成树脂内部溶液，由表 8-10 的数据可见，离子交换反应就不能进行^[8,11]。

表 8-10 用有机萃取剂从含铀树脂上解吸铀

有机相	有机相 / 树脂相 (体积比)	干燥的含铀树脂		水溶胀的含铀树脂	
		有机相 U /(g · L ⁻¹)	树脂相 U /(mg · L ⁻¹)	有机相 U /(g · L ⁻¹)	树脂相 U /(mg · L ⁻¹)
0.2 mol/L 三脂肪胺 + 7 % 混合醇的煤油溶液	5/1	<0.001	126.5	5.30	62.88
0.2 mol/L D2EHPA + 0.1 mol/L TRPO 的煤油溶液	2/1	<0.001	126.5	15.80	50.64
0.2 mol/L D2EHPA + 0.2 mol/L TBP 的煤油溶液	2/1	<0.001	126.5	13.50	61.68

(2) 树脂内部溶液的组成和 pH 值对离子交换反应有一定的影响，通过改变树脂内部溶液的组成和 pH 值可以改善树脂的性能，使一些难以进行的反应可以进行。例如：对于吸附在阴离子交换树脂上的硫酸铀酰，用 TBP 的煤油溶液是不能解吸的，但是如果用硝酸处理含铀树脂，使树脂内部溶液中有一定量的 NO₃⁻ 存在，就可以用 TBP 的煤油溶液把铀从树脂上解吸下来。

在离子交换树脂处于有机萃取剂的煤油溶液中时，由于界面 (II) 的反应服从液-液萃取的分配定律，就使一些在水溶液条件下难以进行的反应成为可能，还可以通过改变树脂内部溶液的组成和 pH 值，改善树脂的离子交换性能。可以认为，在有机萃取剂存在条件下的离子交换过程，实质上是界面 (I) 的离子交换反应和界面 (II) 的溶剂萃取反应的联合过程 (Combined Ion Exchange and Solvent Extraction，缩写为 CIESE)。

8.3.2 离子交换速度和动力学

8.3.2.1 离子交换反应的速度控制步骤

离子交换反应是属于树脂与溶液之间的非均相反应，整个反应过程如前所述按照五个步骤进行。1947 年，G. E. Boyd 明确指出，在离子交换过程中存在两种速度控制机理，当外部溶液中可交换离子的浓度小于 0.001 mol/L 时，该离子在液膜中的扩散成为速度控制步骤；当外部溶液中可交换离子的浓度大于 0.1 mol/L 时，该离子在树脂颗粒内的扩散成为速度控制步骤。

离子交换动力学的理论研究表明， $\frac{M_R \bar{D} \delta}{CD_{r0}} (5 + 2 \alpha_{B,A})$ 值决定着速度控制步骤^[8,10]：

当 $\frac{M_R \bar{D} \delta}{CD_{r0}} (5 + 2 \alpha_{B,A})$ 远小于 1 时，为颗粒扩散控制。

当 $\frac{M_R \bar{D} \delta}{CD_{r0}} (5 + 2 \alpha_{B,A})$ 远大于 1 时，为液膜扩散控制。

当 $\frac{M_R \bar{D} \delta}{CD_{r0}} (5 + 2 \alpha_{B,A})$ 接近于 1 时，为颗粒扩散和液膜扩散共同控制。

式中：M_R 为树脂官能团浓度，即单位体积树脂（纯粹为树脂颗粒的体积）所具有的摩尔数，(mol/L)

C 为溶液中交换离子的浓度, (mol/L)

\bar{D} 为离子在树脂中的互扩散系数, (cm^2/s)

D 为离子在液膜中的互扩散系数, (cm^2/s)

r_0 为树脂颗粒半径, (mm)

$\alpha_{B,A}$ 为树脂对 A、B 两离子的分离因数,

δ 为液膜厚度, 通常 $\delta = 10 \sim 100 \mu\text{m}$, 有关 δ 的经验公式为^[8.12]:

$$\delta = 0.1r_0\text{Re}^{-0.84} = 0.1r_0(\rho d\omega/\mu)^{-0.84}$$

在低流速时, $\delta = 0.2r_0/(1+70\omega r_0)$

在高流速时, $\delta = 0.0029/\omega$

式中: Re 为雷诺准数,

ρ 为液体密度,

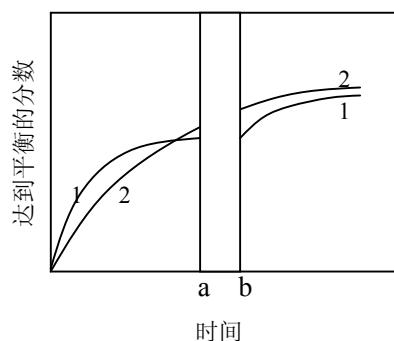
μ 为液体粘度,

ω 为液体表观线速度,

$$d = 2r_0$$

由于颗粒扩散控制与液膜扩散控制的离子交换反应, 在平衡前后树脂颗粒内反离子的浓度分布是不同的。因此, 可以用“中断时间”试验法来区分或判断离子交换过程的速度控制步骤^[8.10]。

所谓“中断时间”试验法是在进行适当长时间的离子交换反应后, 迅速分离树脂和溶液, 使交换过程中断适当时间, 再让树脂与溶液重新接触继续进行交换反应。以研究离子在树脂上的交换率 (或研究离子在溶液中的浓度) 与试验时间作图, 见图 8-7。



a ~ b 为试验中断时间

1 颗粒扩散控制, 2 液膜扩散控制

图 8-7 “中断时间”试验法

如果离子交换过程是颗粒扩散控制, 在试验中断期间树脂内部的反离子仍在树脂中继续扩散, 结果使反离子在树脂中的浓度沿树脂颗粒半径的方向均匀化, 降低了树脂表面的反离子浓度。因此, 当树脂再度与中断试验前的溶液接触时, 溶液与树脂表面的反离子浓度梯度比中断试验前要大, 此时的交换反应速率比中断试验前明显增加, 交换速率曲线出

现明显的拐点，如同图 8-7 的曲线 1。

如果离子交换过程是液膜扩散控制，由于反应过程中反离子在树脂中的浓度分布是均匀的，当树脂再度与中断试验前的溶液接触时，溶液与树脂表面的反离子浓度梯度没有变化。因此，中断试验前后的交换反应速率没有明显变化，交换速率曲线呈现连续平滑的形状。如同图 8-7 的曲线 2。

离子交换的反应速率受到各种因素的影响，F. Helfferich 对离子交换反应速率与各种影响因素之间的一般规律进行概括，见表 8-11^[8,10]。

表 8-11 离子交换速率的影响因素

影 响 因 素	颗 粒 扩 散 控 制	液 膜 扩 散 控 制
反离子在树脂中的迁移率	$\propto \bar{D}$	无影响
反离子在溶液中的迁移率	无影响	$\propto D$
同离子的迁移率	无影响	无影响
树脂颗粒半径 r_0	$\propto 1/r_0^2$	$\propto 1/r_0$
树脂容量 Q	无影响	$\propto 1/Q$
树脂官能团的性质	官能团与反离子缔合时交换速率慢	无影响
树脂的交联度	交换速率随交联度增加而降低	无影响
树脂的选择性	选择性好的反离子，吸附速率快、解吸速率慢（除了溶液体积无限以外）	
溶液中交换离子的浓度 C	无影响	$\propto C$
溶液体积	交换速率随溶液体积增加而降低	
温度	每升高 1℃，交换速率增加 4%~8%	每升高 1℃，交换速率增加 3%~5%
液相流速或搅拌强度	无影响	交换速率随液相流速或搅拌强度增加而增加

8.3.2.2 离子交换的动力学模型

一般来说，在树脂中，两种不同的反离子 A 和 B 之间进行离子交换时，A 和 B 具有相反的移动（扩散）方向。由于 A 和 B 的淌度（迁移率）不同，迁移较快的反离子会以较高的速度扩散，从而引起瞬间的过量电荷传递，形成扩散电场，这个扩散电场会使原来迁移较快的离子速度变慢，原来迁移较慢的离子速度加快。总之，由浓度梯度造成的扩散作用加上电迁移作用，使两种反离子的净流动率相等，以满足等当量交换以及树脂或溶液各自的电中性要求。因此，离子交换过程中两种运动方向相反的离子的互扩散系数不是恒定的常数，离子的通量不能简单地采用基于浓度梯度的 Fick 第一定律，而应当采用同时考虑扩散作用和电作用的 Nernst-Planck 方程：

$$J = J_D + J_E = -\bar{D} \left(\frac{dC}{dX} + ZC \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dX} \right) \quad (8-19)$$

式中： J_D 和 J_E 分别为受扩散作用和电场作用的离子通量，

$\frac{dC}{dX}$ 为离子在树脂中的浓度梯度，

Z 为离子的电荷数，

$\frac{d\phi}{dX}$ 为电场的电势梯度，

\bar{D} 为树脂中离子的自扩散系数，或称单独扩散系数，

F 为法拉第常数，($F = 9.648456 \times 10^4 \text{ C/mol}$)

R 为理想气体常数，($R = 8.31441 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$)

T 为绝对温度，(K)。

用在树脂中反离子 A 和 B 的互扩散系数 \bar{D}_{AB} ，取代式 (8-19) 中的自扩散系数 \bar{D} ，则式 (8-19) 简化为：

$$J = -\bar{D}_{AB} \frac{dC}{dx} \quad (8-20)$$

$$\text{式中：} \bar{D}_{AB} = \bar{D}_A \bar{D}_B \frac{Z_A^2 C_A + Z_B^2 C_B}{Z_A^2 C_A \bar{D}_A + Z_B^2 C_B \bar{D}_B}$$

式中： \bar{D}_A 和 \bar{D}_B 为反离子 A 和 B 在树脂中的自扩散系数，

Z_A 和 Z_B 为反离子 A 和 B 的电荷数，

C_A 和 C_B 为反离子 A 和 B 在树脂中的浓度。

从这个理论得到的结论是：运动方向相反的 A、B 两种离子的交换速度是不同的。当交换过程由颗粒扩散控制时，在交换过程的初期，树脂上存在的淌度大的离子的交换速度较快；当交换过程由液膜扩散控制时，在交换过程的初期，树脂上存在的淌度小的离子的交换速度较快。例如： H^+ 型的阳离子交换树脂与溶液中的 Na^+ 交换，当交换过程由颗粒扩散控制时，溶液中 Na^+ 取代树脂上 H^+ 的速度比其逆过程快；当交换过程由液膜扩散控制时，溶液中 Na^+ 取代树脂上 H^+ 的速度比其逆过程慢。

许多离子交换过程都伴随化学反应，例如：缔合-解离的配位作用。F. Helfferich 在分析这类离子交换动力学时，提出：壳层推进模型，也称为：缩核模型^[8,13]。壳层推进模型认为，在树脂中进行的离子交换过程，首先是在树脂的表面进行的，随离子交换的不断进行，反应层的前沿（即树脂中反应完的部分与没有反应的部分之间的界面）逐渐向树脂颗粒的内部推进，直至核心并达到平衡为止。交换过程的速度受交换离子穿过树脂中已反应壳层的速度所控制。

壳层推进模型与颗粒扩散控制之间的差别为：颗粒扩散控制的离子交换速度，仅与树脂颗粒的半径有关；壳层推进模型的离子交换速度，不仅与树脂颗粒的半径有关，而且与液相中交换离子的浓度有关。

8.3.3 离子交换法回收铀的基本原理

铀矿石的浸出主要分为酸性溶液浸出和碱性溶液浸出，通常酸性溶液浸出采用硫酸溶液，碱性溶液浸出采用碳酸盐（钠盐或铵盐）溶液。因此，用离子交换法从溶液（或矿浆）中回收铀，主要考虑铀的硫酸溶液和铀的碳酸盐溶液。

8.3.3.1 从硫酸溶液中吸附铀

按照铀的水溶液化学，在铀矿石的硫酸浸出液中，铀以 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 的配合物形式存在，溶液中各种配合物组成取决于溶液中 SO_4^{2-} 的浓度。因此，在铀的硫酸溶液中，不仅存在 UO_2^{2+} 阳离子和 UO_2SO_4 中性分子，还存在 $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ 和 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 阴离子。

8.3.3.1.1 用阳离子交换树脂吸附铀

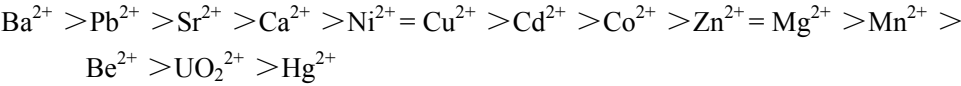
在研究离子交换法从硫酸溶液中回收铀的初期，人们首先想到的是采用阳离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀：



由于式 (8-21) 的结果, 使溶液中 UO_2^{2+} 阳离子浓度减少, 促使溶液中的硫酸铀酰配合物 (中性分子或阴离子) 解离, 由此可见, 阳离子交换树脂可以定量地从硫酸溶液中吸附铀。

苯乙烯系强酸性阳离子交换树脂, 例如: 前苏联的 KY-2 树脂, 能定量地从硫酸溶液中吸附铀, 树脂的铀容量随溶液 pH 值增加而增加, 一般在 10 min 左右就可以达到交换平衡^[8.14]。

Dowex 50×8 强酸性阳离子交换树脂, 对溶液中二价阳离子的选择性次序为^[8.5]:



KY-2 树脂在 0.25 mol/L H_2SO_4 溶液中, 对各种阳离子的分配系数见表 8-12^[8.14]。

表 8-12 KY-2 树脂对各种阳离子的分配系数

阳离子	UO_2^{2+}	Th^{4+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Ce^{3+}
分配系数 D*	29.2	263	124	255	540	128	1000

* 分配系数 D 为吸附达到平衡时, 阳离子在树脂相的浓度与溶液中的浓度之比

由此可见, 采用强酸性阳离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀时, 铀的吸附选择性比较差, 阳离子交换树脂在吸附铀的同时, 大量吸附了溶液中的其它元素 (杂质), 既降低了树脂的铀容量, 又无法达到纯化铀的目的。因此, 从矿石浸出液中吸附铀, 一般不采用强酸性阳离子交换树脂。

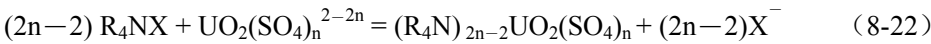
以 -COOH 为交换基团的弱酸性阳离子交换树脂, 由于能与 UO_2^{2+} 离子形成羧基配合物, 对铀有较好的选择性。例如: 前苏联的 CГ-1 树脂, 在溶液 pH 值为 2.8 ~ 4.5 的范围内, 吸附铀容量达到最大值, 同时杂质吸附较少, 曾在前苏联的铀矿加工厂中应用于从硫酸溶液中提取铀^[8.14]。

8.3.3.1.2 用阴离子交换树脂吸附铀

由于在铀矿的硫酸浸出液中, 存在硫酸铀酰的阴离子配合物, 因此可以采用阴离子交换树脂, 同样利用配合物的生成平衡, 定量地从硫酸溶液中吸附铀。由于浸出液中大量存在的其它杂质难以在硫酸溶液中形成阴离子, 阴离子交换树脂在硫酸溶液中对铀的吸附选择性很高, 既可以得到较高的铀容量, 又使铀达到纯化。因此, 强碱性阴离子交换树脂从铀矿的硫酸浸出液中提取铀, 得到广泛的应用。

强碱性阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀的机理, 长期以来一直存在两种观点, 即“交换机理”和“加成机理”。

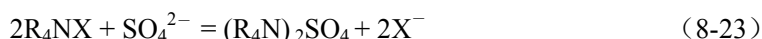
强碱性阴离子交换树脂 ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$) 在水中可以完全电离, 在硫酸溶液中存在硫酸铀酰的阴离子配合物 ($\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$, $n=2, 3$)。因此, 大多数人都认为强碱性阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀, 是单纯的离子交换反应 (即: 交换机理)^{[8.2][8.15][8.16]}:



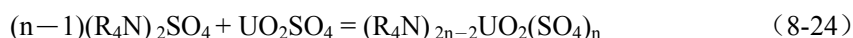
式中: X^- 是树脂交换基团的反离子, 例如: Cl^- 或 NO_3^- 。

1956 年 T. V. Arden^[8.17]提出另一种观点, 并由 А. Н. Зеликман^[8.18]进行论证, 认为强碱性阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀的过程, 实际上是分成两步进行的。首先是树脂

交换基团的反离子 X^- 与溶液中的 SO_4^{2-} 离子相互交换：

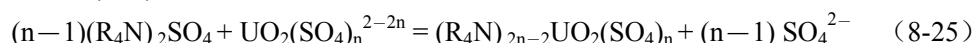


然后溶液中存在的 UO_2SO_4 中性分子与树脂上的 SO_4^{2-} 结合，形成硫酸铀酰配合阴离子被吸附在树脂上：



这个反应是加成反应，因此把这个机理称为：加成机理。由于 SO_4^{2-} 型的树脂存在 site sharing（共占交换位置）效应^[8,10]，因此不带电荷的 UO_2SO_4 进入树脂是可能的。

作者曾对强碱性阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀的机理进行了实验研究^[8,19]。考虑到 SO_4^{2-} 型的树脂除了按反应（8-24）进行加成反应外，由于溶液中存在硫酸铀酰的阴离子配合物 $UO_2(SO_4)_n^{2-2n}$ ，也有可能进行以下离子交换反应：



由于阴离子交换树脂对 SO_4^{2-} 的亲合力比对 Cl^- 的亲合力大，交换反应（8-23）是容易进行的。只有交换反应（8-22）的速度比交换反应（8-25）快，即： Cl^- 型树脂的反应速度比 SO_4^{2-} 型树脂的反应速度快，才能排除进行反应（8-24）的可能，而直接进行交换反应（8-22）。但是，试验证明在含铀的硫酸溶液中， SO_4^{2-} 型树脂吸附铀的速度比 Cl^- 型树脂吸附铀速度快 18 % 左右^[8,19]。因此，不能排除进行反应（8-24）的可能性。

进一步的试验证明，当溶液中 UO_2SO_4 的含量达到最大值时，阴离子交换树脂吸附铀的分配系数也达到最大；树脂由于吸附 UO_2SO_4 中性分子而形成的铀容量是树脂吸附的全部铀容量的 68 %^[8,19]。可见，吸附 UO_2SO_4 中性分子的加成反应是不能忽视的。

因此，认为强碱性阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀，只进行交换反应（8-22）是不合适的。应当认为，强碱性阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀时，首先发生交换反应（8-23），使树脂转换为 SO_4^{2-} 型；下一步既可能发生加成反应（8-24）也可能发生交换反应（8-25），取决于溶液中 SO_4^{2-} 离子的浓度：当溶液中 SO_4^{2-} 离子浓度较高时，溶液中硫酸铀酰阴离子配合物较多，则以交换反应（8-25）为主；当溶液中 SO_4^{2-} 离子的浓度较低时，溶液中硫酸铀酰中性分子较多，则以加成反应（8-24）为主^[8,19]。

一般来说，提高溶液中 SO_4^{2-} 离子的浓度，虽然增加了硫酸铀酰阴离子配合物，但是也增加了溶液中 HSO_4^- 离子的浓度，结果反而造成树脂铀容量的下降。用 Amberlite IRA-400 树脂从 U_3O_8 浓度为 1.18 g/L， H_2SO_4 浓度为 5 g/L 的溶液中吸附铀时，溶液中的总 SO_4^{2-} 离子浓度对树脂铀容量的影响见表 8-13^[8,15]。

表 8-13 溶液中总 SO_4^{2-} 离子的浓度对树脂铀容量的影响

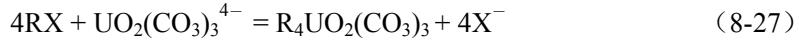
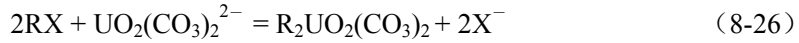
溶液中总 SO_4^{2-} 浓度 / (g · L ⁻¹)	20	30	50
树脂 U_3O_8 容量 / (g · L ⁻¹)	72.5	70.0	67.5

因此，从铀矿浸出液中吸附铀时，要求尽可能降低溶液中 SO_4^{2-} 离子的浓度，吸附过程应当以加成反应为主。

8.3.3.2 从碳酸盐溶液中吸附铀

按照铀的水溶液化学，在铀矿石的碳酸盐浸出液中，由于 UO_2CO_3 不溶于水，因此溶液中的铀以 UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 的阴离子配合物 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 和 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 为主，从碳酸盐

溶液中吸附铀主要采用阴离子交换树脂，吸附机理是单纯的离子交换：



溶液中 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}] / [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]$ （浓度比）会直接影响树脂的铀容量，当溶液中 CO_3^{2-} 离子的浓度较高时，交换反应以（8-27）为主。降低溶液中 CO_3^{2-} 离子的浓度，既减少了 CO_3^{2-} 离子竞争吸附，也增加了树脂吸附 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的比例，有利于提高树脂的铀容量。

由于溶液中 UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 的阴离子配合物十分稳定，因此一般不能用阳离子交换树脂从铀的碳酸盐浸出液中吸附铀。由于浸出液的pH值较高，因此也不能采用一般的弱碱性阴离子交换树脂从铀的碳酸盐浸出液中吸附铀。

但是，由于铀矿的碳酸盐浸出选择性较好，浸出液中杂质较少，一般都采用直接沉淀的方法制备产品，很少采用离子交换法进行纯化处理。

8.3.3.3 从含铀树脂上解吸铀

用阴离子交换树脂从浸出液中吸附铀，使铀得到浓集和纯化以后，需要通过解吸使铀从树脂转入溶液，以便制备铀产品。

从含铀树脂上解吸铀的主要依据是离子交换反应的可逆性，利用质量作用定律，用高浓度并与树脂亲和力较大的可交换离子，例如： HSO_4^- ，通过离子交换把铀从树脂上取代下来，但是需要较长的接触时间和较多的解吸剂。也可以利用配位作用，采用与铀能形成不被树脂吸附的配合物的配位剂，把铀从树脂上解吸下来。

用阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸附铀以后，无论吸附机理如何，在树脂上的铀都以 $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{R}_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$ 两种形态存在，在树脂内部溶液中同时存在 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 四种反离子，树脂的内部溶液呈酸性。

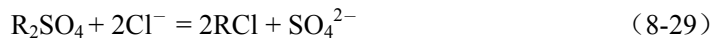
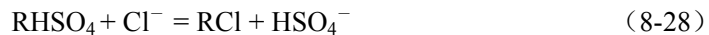
用阴离子交换树脂从碳酸盐溶液中吸附铀以后，在树脂上的铀以 $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$ 和 $\text{R}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 两种形态存在，在树脂的内部溶液中 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 四种反离子同时存在，树脂的内部溶液呈碱性。

8.3.3.3.1 树脂上硫酸铀酰配合物的解吸

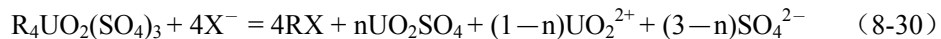
从阴离子交换树脂上解吸硫酸铀酰配合物，常用的解吸剂是氯化物（例如：氯化钠）或硝酸盐（例如：硝酸钠），为了避免铀在解吸液中水解，解吸液应当始终保持pH值小于2，因此在解吸剂中必须加入一定量的酸。利用质量作用定律，也可以采用1 mol/L H_2SO_4 解吸树脂上的铀。

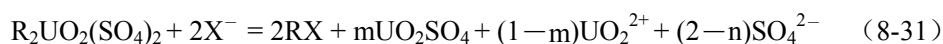
不含硫酸盐的0.9 mol/L NaCl + 0.1 mol/L HCl 溶液解吸体积为 V_R 的含铀树脂时，树脂上的铀和 SO_4^{2-} 的解吸曲线见图8-8^[8.20]。

由图8-8可见，解吸剂中的 Cl^- 首先把树脂上的 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 解吸下来：



然后才解吸铀，进入解吸液中的 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 很快离解，因此在解吸液中铀主要以 UO_2SO_4 和 UO_2^{2+} 形式存在^[8.21]：





式中： X^- 为 Cl^- 或 NO_3^- ， n 和 m 为与解吸条件有关的常数。

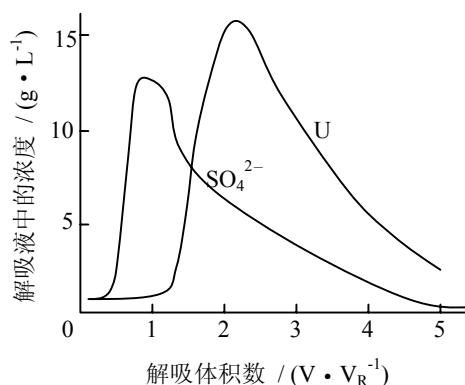


图 8-8 氯化物从树脂上解吸铀和 SO_4^{2-} 的解吸曲线

由于被树脂吸附的硫酸铀酰配合物解吸后在解吸液中被离解，形成不利于再吸附的中性分子或阳离子形式，对于从树脂上完全解吸铀是十分有利的^[8,21]。

用氯化物解吸时，解吸剂只需要 0.1 mol/L 的酸（盐酸或硫酸）就已足够。解吸剂的 Cl^- 浓度为 0.5 mol/L ~ 1.5 mol/L 时，铀的解吸率随解吸剂 Cl^- 浓度增加而增加；当解吸剂的 Cl^- 浓度为 1.5 mol/L 时，解吸效率最高；进一步提高解吸剂的 Cl^- 浓度，解吸效率明显降低。当解吸剂的 Cl^- 浓度超过 5 mol/L ~ 6 mol/L 时，因为生成了能被树脂强烈吸附的 $UO_2Cl_3^-$ 和 $UO_2Cl_4^{2-}$ ，树脂上吸附的铀不能被解吸，但是可以用水洗涤的方法，使树脂上的氯合铀酰离子离解，成为不被树脂吸附的 UO_2^{2+} 离子，达到解吸的目的。

硝酸铵-硝酸溶液是常用的解吸剂，解吸剂中的硝酸浓度为 0.1 mol/L ~ 0.4 mol/L，铀的解吸率随解吸剂中 NO_3^- 浓度的增加而增加，当解吸剂中 NO_3^- 浓度为 1 mol/L 时解吸效率最高。但是，如果树脂上吸附了一定量的磷酸盐，在硝酸铵-硝酸的解吸过程中容易形成磷酸铀酰铵沉淀，解吸铀的过程成为该沉淀物的溶解过程，从而降低了铀的解吸速率，因此应当采用单纯的硝酸溶液解吸。

1979 年，衡阳铀厂曾进行了硝酸-热水解吸铀的小型试验和扩大试验，首先用 1 ~ 2 倍树脂床层体积的 85 g/L HNO_3 溶液通过树脂床，在解吸铀的同时，使树脂上的 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 被 NO_3^- 取代，然后用 40℃ ~ 45℃ 的热水解吸铀，节省了解吸剂，提高了解吸液中的铀浓度^[8,22]。

可以用浓度超过 1 mol/L 的硫酸从阴离子交换树脂上解吸铀，由于解吸剂的酸度比较高，按照溶液中硫酸的解离平衡：



解吸剂中以 HSO_4^- 为主。由于强碱性阴离子交换树脂对 HSO_4^- 的亲合力较大，利用质量作用定律，解吸剂中的 HSO_4^- 与树脂上的 $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ 和 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 交换，解吸液中的 $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ 和 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 部分离解，形成不易被 HSO_4^- 型树脂吸附的 UO_2SO_4 和 UO_2^{2+} 离子。解吸后的树脂被转换为 HSO_4^- 型，通过水洗，就转换为 SO_4^{2-} 型。

当采用硫酸盐（例如：硫酸铵）解吸铀时，解吸效率不如硫酸，这也表明 HSO_4^- 比 SO_4^{2-} 从阴离子交换树脂上解吸铀的能力强。

从强碱性阴离子交换树脂上解吸铀，硝酸盐的解吸效率最高，其次是氯化物，而硫酸的解吸效率较差，见图 8-9^[8.23]。

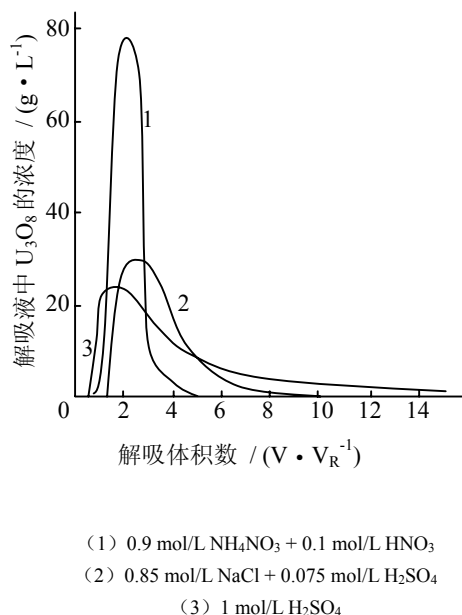


图 8-9 不同解吸剂的解吸曲线

虽然硝酸盐和氯化物的解吸液酸度低，直接沉淀铀时试剂消耗少，但是解吸后的树脂成为 Cl^- 型或 NO_3^- 型，返回吸附时会干扰铀的吸附。采用硫酸解吸时，解吸后的树脂成为 SO_4^{2-} 型，对吸附铀有利，但是解吸液酸度高，直接沉淀铀需要消耗较多的试剂，因此硫酸解吸液多数采用萃取处理，形成“淋萃”流程。

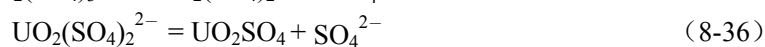
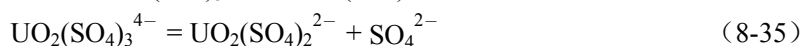
对于含铀的弱碱性阴离子交换树脂，采用硫酸铵-硫酸混合解吸剂，铀的解吸率比两个组分单独作为解吸剂使用时的解吸率之和还高^[8.24]。

按照树脂的双界面模型，可以用有机萃取剂从阴离子交换树脂上解吸铀^[8.25]。解吸过程中，树脂内部溶液中的 HSO_4^- 起着中介介质的作用。如果用脚标 (R)、(A) 和 (O) 分别表示树脂骨架（固相）、树脂内部溶液（水相）和有机萃取剂（有机相），有机萃取剂从阴离子交换树脂上解吸硫酸铀酰的解吸过程为：

(1) 在树脂骨架和树脂内部溶液之间的界面 (I)，发生离子交换反应：



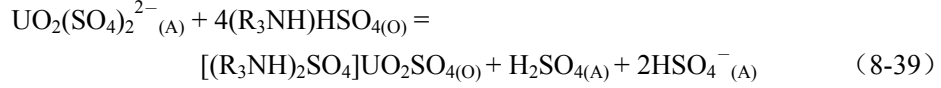
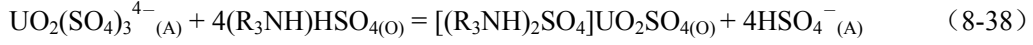
(2) 在树脂内部溶液中， $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 达到离解平衡：



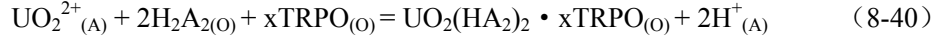
因此，在树脂内部溶液中，既存在阴离子 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ，也存在中性分子 UO_2SO_4 和阳离子 UO_2^{2+} 。

(3) 在树脂内部溶液和有机萃取剂之间的界面 (II)，发生溶剂萃取反应：

当使用胺类萃取剂时：

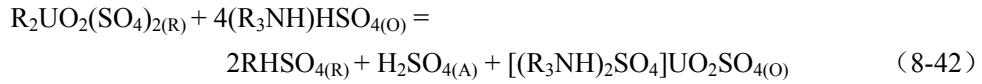


当使用酸性磷类萃取剂时：

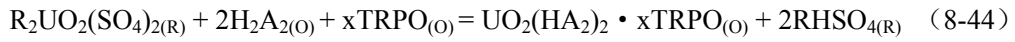
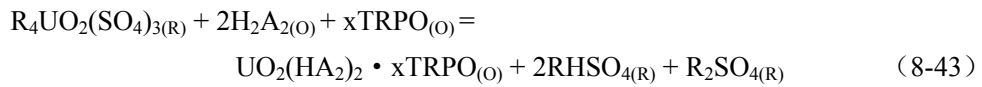


综上所述，可以得到用有机萃取剂（胺类或酸性磷类）从阴离子交换树脂上解吸硫酸铀酰的总解吸方程式为：

当使用胺类萃取剂时：



当使用酸性磷类萃取剂时：



由于萃取过程的选择性，采用有机萃取剂解吸的方法，通过选择不同类型的有机萃取剂，在解吸的过程中，可以使铀得到进一步纯化。

也可以用碱性解吸剂（例如：碳酸铵）解吸阴离子交换树脂上的硫酸铀酰。但是，由于树脂是从酸性溶液中吸附铀，采用碱性解吸剂解吸前，需要预先中和树脂，避免解吸剂损耗和产生 CO_2 气体；碳酸铵溶液解吸时要控制解吸液中的铀浓度，避免在树脂床层中产生三碳酸铀酰铵结晶^[8.26]。

采用硫酸铵-碳酸铵混合解吸剂，从强碱性阴离子交换树脂上解吸铀时，由于既存在 SO_4^{2-} 的离子交换作用，又存在 CO_3^{2-} 与 UO_2^{2+} 的配位作用，因此解吸率比两个组分单独作为解吸剂使用时的解吸率之和要高^[8.27]。

8.3.3.3.2 树脂上碳酸铀酰配合物的解吸

用阴离子交换树脂从碳酸盐溶液中吸附铀以后，在树脂上的铀以 $\text{R}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$ 和 $\text{R}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 两种形态存在，一般不应当采用酸性解吸剂解吸铀，避免解吸剂损耗和产生 CO_2 气体。

从阴离子交换树脂上解吸碳酸铀酰，可以采用氯化钠溶液或硝酸钠溶液，利用解吸剂中的 Cl^- 或 NO_3^- 与树脂上的碳酸铀酰配合阴离子交换，把铀从树脂上解吸下来。解吸剂中加入少量碳酸盐可以稳定 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ，避免铀的水解，提高铀的解吸率。采用硝酸钠溶液解吸时，加入一定量的 Na_2CO_3 较好，在使用同样体积解吸剂（5.5 个树脂床层体积）条件下，用硝酸钠溶液解吸树脂上的碳酸铀酰，结果见表 8-14^[8.16]。

表 8-14 用硝酸钠溶液解吸树脂上的碳酸铀酰

解 吸 剂	U ₃ O ₈ 解吸率 / %
1.0 mol/L NaNO ₃	96.4
1.5 mol/L NaNO ₃	98.3
2.0 mol/L NaNO ₃	99.0
1.0 mol/L NaNO ₃ + 5 g/L Na ₂ CO ₃	99.7
1.5 mol/L NaNO ₃ + 5 g/L Na ₂ CO ₃	99.8
2.0 mol/L NaNO ₃ + 5 g/L Na ₂ CO ₃	99.8

采用氯化钠溶液作为解吸剂时,加入一定量 NaHCO₃ 较好,美国阿特拉斯公司的 Moab 铀厂曾采用 60 g/L NaCl + 1.6 g/L NaHCO₃ 溶液作为解吸剂,得到含 U₃O₈ 为 9 g/L ~ 10 g/L 的解吸液^[8.28]。

采用氯化钠溶液或硝酸钠溶液解吸后的树脂,由于是 Cl⁻ 型或 NO₃⁻ 型,返回吸附时会干扰铀的吸附。采用 (NH₄)₂CO₃ + NH₄HCO₃ 作为解吸剂可以避免这个麻烦,而且可以从解吸液制备三碳酸铀酰铵产品。对不同组分的碳酸铵溶液的解吸效果进行比较的试验结果见表 8-15^[8.26]。

表 8-15 不同组分碳酸铵溶液的解吸效果

解 吸 剂	解吸峰铀浓度 / (g · L ⁻¹)	总解吸体积数 / (V · V _R ⁻¹)	备 注
1.0 mol/L (NH ₄) ₂ CO ₃	17.8	11.7	
1.5 mol/L (NH ₄) ₂ CO ₃	22.8	8.8	
2.0 mol/L (NH ₄) ₂ CO ₃	26.0	9	
2.5 mol/L (NH ₄) ₂ CO ₃	29.7	18	树脂床有晶体
1.0 mol/L NH ₄ HCO ₃	18.2	16.6	
1.5 mol/L NH ₄ HCO ₃	23.6	10	
2.0 mol/L NH ₄ HCO ₃	24.6	9	
2.5 mol/L NH ₄ HCO ₃	28.0	11	树脂床有晶体
1.35 mol/L (NH ₄) ₂ CO ₃ + 0.15 mol/L NH ₄ HCO ₃	-	8	
1.20 mol/L (NH ₄) ₂ CO ₃ + 0.30 mol/L NH ₄ HCO ₃	-	7	
1.05 mol/L (NH ₄) ₂ CO ₃ + 0.45 mol/L NH ₄ HCO ₃	-	8	
0.90 mol/L (NH ₄) ₂ CO ₃ + 0.60 mol/L NH ₄ HCO ₃	-	7	
0.60 mol/L (NH ₄) ₂ CO ₃ + 0.90 mol/L NH ₄ HCO ₃	-	7	树脂床有气泡

由表 8-15 可见,随解吸剂浓度的增加,解吸液中铀浓度提高,但是解吸剂浓度超过 2.0 mol/L,树脂床层内会出现三碳酸铀酰铵的晶体。因此,采用碳酸铵和碳酸氢铵作解吸剂时,总碳酸盐浓度应当控制在 1.5 mol/L 以内。

8.4 从溶液中回收铀的离子交换工艺

从铀矿石的浸出液（或矿浆）中提取铀的离子交换工艺，可以分为：吸附、解吸和再生三个工序。一般来说，离子交换过程都在离子交换塔（或槽）中进行。由于不同工序使用的溶液不同，在每个工序以后需要冲洗树脂床层，然后进入下个工序操作。

虽然铀矿石的硫酸浸出液中存在大量杂质元素，由于阴离子交换树脂对铀有极好的选择性，除了少量能形成阴离子的杂质元素（例如：钼、铁、磷、氟）和能以中性分子形式进入树脂的 SiO_2 以外，浸出液中的其它杂质元素很少被树脂吸附。因此，铀的离子交换工艺基本采用处理量比较大的前列法，在吸附铀的同时，实现铀的纯化。

通过吸附，在树脂上富集和纯化铀以后，用适当的解吸剂把树脂上吸附的铀和杂质几乎完全解吸下来，除了有机萃取剂解吸以外，解吸过程基本上没有明显的纯化作用。正因为如此，铀的离子交换工艺得到的解吸液不要求达到核纯，可以用于制备铀浓缩物。

除了硫酸解吸和有机萃取剂解吸以外，解吸后的树脂都需要进行再生。再生的目的有两个：（1）使树脂转换为 SO_4^{2-} 型，以利于进行吸附；（2）去除由于与树脂的亲合力强而没有被解吸的杂质（所谓树脂“中毒”），或阻塞树脂孔道、妨碍离子在树脂内扩散的杂质（例如： SiO_2 ），使树脂恢复吸附铀的能力。

离子交换法可以处理浸出矿浆，这是离子交换法的主要优点。由于树脂是难溶于水溶液的固体，除了机械磨损和老化以外，在离子交换过程中树脂的损耗很小，因此离子交换法处理低浓度溶液也是经济合理的。

8.4.1 吸附料液

铀矿加工工业中有两种吸附料液：酸性浸出液和碱性浸出液。

酸性浸出液一般是稀硫酸溶液，由于矿石中可以被稀硫酸溶解的矿物较多，因此在酸性浸出液中，除了有一定量的 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 和 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 的配合物以外，还存在大量杂质，例如：铁、钠、铝、锰、钙、镁、钼、锆、钍、稀土等金属和氟、磷、硅等非金属，在酸性浸出液中这些元素的形态和具体组成由铀矿石的组成和浸出条件决定。从酸性浸出液中用阴离子交换树脂吸附铀，由于大多数金属离子都以阳离子形式存在，因此都不被树脂吸附；只有一些形成阴离子的元素能与铀一起被树脂吸附，树脂对铀的吸附选择性很好。

碱性浸出液一般是稀碳酸盐（钠盐或铵盐）溶液，由于矿石中可以被碳酸盐溶解的矿物较少，因此一般碱性浸出液中，除了有一定量的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 的配合物以外，主要杂质是 Na^+ 和 NH_4^+ 。但是，在碱性浸出液中经常会含有一些阴离子，例如： PO_4^{3-} 、 MoO_4^{2-} 、 VO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 AlO_2^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 等，这些阴离子和溶液中存在的腐植酸盐，会对阴离子交换树脂吸附铀有一定程度的影响。

按吸附料液中固体含量的多少，可以分为清液吸附和矿浆吸附。离子交换方法可以处理固体含量达 50 % 的高浓度矿浆，这是离子交换优于溶剂萃取的主要方面。

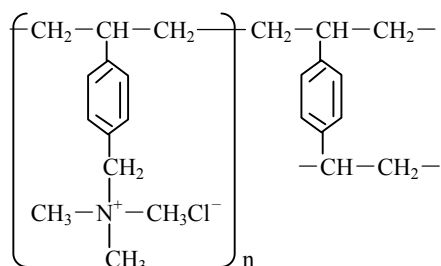
8.4.2 用阴离子交换树脂从浸出液中吸附铀

8.4.2.1 从浸出液中吸附铀的阴离子交换树脂

无论从酸性浸出液，还是从碱性浸出液中吸附铀，一般都采用阴离子交换树脂。已在

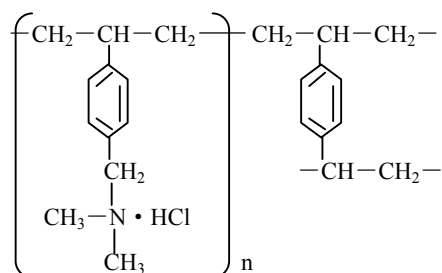
工厂广泛使用的凝胶型强碱性阴离子交换树脂, 包括: 美国 Rohm & Haas 公司的 Amberlite IRA-400、Dow Chemical 公司的 Dowex 21K 和 Sybron 公司的 Ionac 641, 法国 Chemical Process 公司的 Duolite 101-D, 德国 Permutit AG 公司的 Permutit SK, 以及中国上海树脂厂生产的 201×7 (即 717) ^[8.29]。

国产的 201×7 树脂, 生产厂很多, 是苯乙烯系强碱性阴离子交换树脂, 交换基团为季铵, 结构式为:



201×7 树脂粒度: 0.7 ~ 1.2 mm, 密度: 1.11 ~ 1.13 g/cm³, 耐磨率 > 98 %, 膨胀度: 1.5 ~ 1.6 mL/g, 交换容量: 3.8 mmol/g 干树脂 ^[8.30]。

为了提高从浸出液吸附铀时对铁的选择性, 可以采用 351 树脂, 它是苯乙烯系弱碱性大孔阴离子交换树脂, 交换基团为叔胺, 结构式为:



351 树脂粒度: 0.6 ~ 1.6 mm, 交换容量: 4.5 mmol/g 干树脂 ^[8.30]。

可以应用于逆流矿浆吸附的 259×8 树脂, 采用 TiO₂ 为载体增加密度, 属于苯乙烯系强碱性阴离子交换树脂, 交换基团为季铵, 结构式与 201×7 相同。259×8 树脂粒度为 1.0 ~ 1.6 mm, 氯型真密度达 1.25 g/cm³, 膨胀系数为 1.3 ~ 1.9, 交换容量: 3.2 mmol/g 干树脂 ~ 3.8 mmol/g 干树脂, 标准铀容量 65 mg/g 干树脂 ~ 70 mg/g 干树脂 ^[8.31]。

用于从原地浸出液中吸附铀的 263 (原名 700) 树脂, 结构式与 201×7 相同, 交联度为 9, 是大孔型的苯乙烯系强碱性阴离子交换树脂, 交换速度较快。虽然干树脂计的理论容量较高, 但水溶胀度较大, 树脂吸附铀的体积容量与 201×7 树脂基本一致。

8.4.2.2 离子交换工艺的研究方法

一般来说, 离子交换工艺试验可以采用两种方法: (1) 静态 (间歇) 试验, (2) 动态 (柱上) 试验。

8.4.2.2.1 静态 (间歇) 试验

这是一种最简单、最原始的方法。操作的方法是把一定量的树脂与一定体积的溶液放在合适的容器中, 用搅拌或振荡的方式混合均匀, 一直到离子交换反应在两相之间达到平衡为止。然后, 用过滤、倾析、离心等方法分离树脂和溶液。分别分析树脂相和溶液相中铀的浓度。

这种方法的可以用来测定分配系数，也可以用来研究离子交换动力学。对于一些不适合柱上操作的情况，例如：溶液粘度太大、溶液中含有悬浮固体、在离子交换过程中会放出气体或生成沉淀等特殊情况，可以使用这种方法。

由于离子交换平衡，除了溶液铀浓度很高的情况以外，一次静态平衡试验不可能使树脂达到吸附饱和状态。因此，要测定树脂的饱和铀容量，需要多次重复操作，直到平衡后吸附液铀浓度不变为止。

对于有机萃取剂的离子交换体系，在进行静态（间歇）试验时，不但需要预先使树脂水溶胀，而且应当过滤树脂，并用滤纸把滤后树脂颗粒之间的水吸干，以保证有机萃取剂能与水溶胀的树脂直接接触。

8.4.2.2.2 动态（柱上）试验

一般来说，离子交换反应是可逆的平衡反应，为了保证反应进行完全，必须不断用新溶液取代已进行反应并达到反应平衡的溶液，采用柱上操作的方法可以达到这个目的。因此，无论是在实验室进行试验，还是在工业上应用，采用的离子交换设备都是柱式（或塔式）设备。

实验室使用的离子交换柱大多数是玻璃的，柱长度与柱直径之比约为 10~30，柱底用合适的材料作为树脂的支座，以阻止树脂随溶液流出柱外。通常使用的支座材料为：玻璃毛、带孔瓷板、不锈钢孔板、泡沫塑料、布、塑料网等。出液管一般应做成弯管，弯管的出口位置应当高于柱内树脂床层，使柱内的树脂始终浸泡在溶液中；也可以在出液管加活塞控制流量，防止柱内溶液流干。

离子交换柱一般应当垂直安置。首先在柱内加满水，赶走柱内空气；然后把预先水溶胀的树脂加入柱中，让树脂在柱内自由沉降到树脂支座上，逐渐堆积成树脂床（一定要注意：在操作过程中不能带入空气）。

溶液通常自上而下通过树脂床层，从柱底排出。但是，也可以由柱底进料，自下而上从树脂床层上部溢流，在这种操作方式条件下，溶液的流量要控制在一定的范围内，以免树脂从柱中溢出。

流入柱子的溶液流量可以采用高位槽稳压控制，也可以用流量计控制。在实验室条件下，通过柱子的溶液流量一般以实测为准。流出柱子的溶液用分部收集器收集取样，进行相应的分析。

由于离子交换树脂在转型过程中会发生体积变化，因此树脂装柱时不应当完全充满玻璃柱，也就是在树脂床层的上部保留一段空柱子，以适应转型过程中的体积变化。

离子交换树脂都是球形颗粒，它们在柱内堆积成树脂床，在树脂颗粒之间存在溶液可以流动的空隙。树脂床层的空隙率为：

$$\varepsilon = V/V_R \quad (8-45)$$

式中： ε 为树脂床层的空隙率，（%）

V 为树脂床层中的空隙体积，

V_R 为柱内树脂填充的柱体积，也就是树脂床层体积。

树脂床层的空隙率 ε 是柱上试验方法的重要参数，它受溶液流量、树脂密度等各种因素的影响。在实验过程中，应当注意在不同介质条件下 ε 的变化，通常以实测为准。

柱上试验时，吸附液以恒定的流速通过树脂床层，吸附液在树脂床层的停留时间（或吸附液与树脂的接触时间）为：

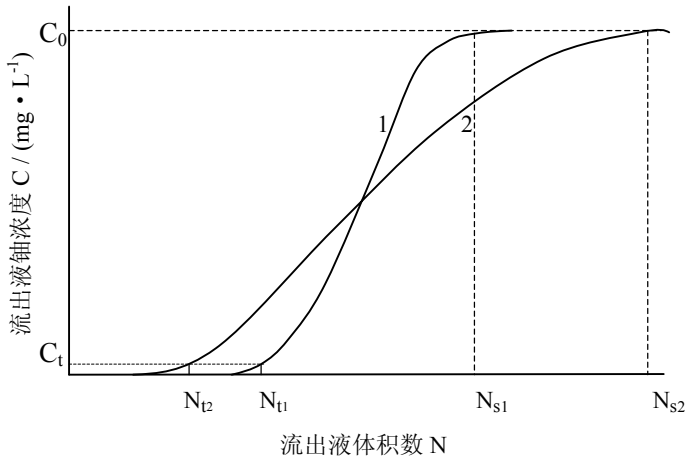
$$t = V / v = V_R \varepsilon / v \quad (8-46)$$

式中： v 为吸附液的流速，（ml/min）

当流出液中铀浓度达到规定的穿透浓度时，流出液的累计体积一般可以称为：穿透体积 V_t ，在工艺上把穿透体积 V_t 与树脂床层体积 V_R 的比值，即：穿透体积数 $N_t (= V_t / V_R)$ 称为：穿透点，表示吸附过程的穿透特性。一般以进料溶液铀浓度的 2 % 作为规定的穿透浓度，但是通常也采用由环保要求决定的排放液铀浓度作为规定的穿透浓度，例如：5 mg/L 或 0.5 mg/L 。

当流出液中铀浓度与进料溶液铀浓度相等时，流出液的累计体积一般称为：饱和体积 V_s ，在工艺上把饱和体积 V_s 与树脂床层体积 V_R 的比值，即：饱和体积数 $N_s (= V_s / V_R)$ 称为：饱和点，表示吸附过程的饱和特性。

用流出液铀浓度 C 与流出液体积数 N （流出液体积数 $N =$ 流出液累计体积 / 树脂床层体积）可以作吸附曲线，见图 8-10^[8.16]。



C_0 为进料液铀浓度， C_t 为规定的穿透浓度
 N_{t1} 和 N_{s1} 为曲线 1 的穿透点和饱和点， N_{t2} 和 N_{s2} 为曲线 2 的穿透点和饱和点

图 8-10 吸附曲线

饱和点与穿透点之比 (N_s / N_t) 由图 8-10 曲线的斜率决定，它是一个重要的参数，反映了树脂的吸附性能和系统的其它特性。一般认为 $N_s / N_t = 2$ （例如：图 8-10 的曲线 1）是最佳的吸附条件，在此吸附条件下，对于采用两个离子交换塔串联的吸附铀系统，当第二塔（末塔）穿透时，第一塔的树脂就能达到吸附饱和；如果曲线太陡，说明吸附液流速太慢，处理量没有达到最佳值；如果曲线较缓（例如：图 8-10 的曲线 2），则表明树脂的吸附性能不好，或吸附液流速太快。 N_s / N_t 越大，在多段塔式操作系统中，为了保证当末段穿透时，第一段树脂达到吸附饱和，所需要的段数就越多，也就是所需要的离子交换塔设备越多。

增加树脂床层高度并不影响吸附曲线的斜率，只是使曲线向右位移。因此，在正确设计下可以获得多段塔式操作中所希望的穿透体积与饱和体积之间的关系，满足这种条件的树脂床高度，称为：交换区或单元床层高度。在实验室条件下，采用含铀的碳酸盐溶液测定了溶液铀浓度和溶液流速对单元床层高度的影响，见图 8-11^[8.16]。

在塔式吸附条件下，由于吸附液连续流动，树脂确实能达到完全饱和。但是，对于槽式吸附，例如：蓝式矿浆吸附，由于在每个槽中分批接触的吸附作用只能进行到树脂上的铀与溶液中残留的铀平衡为止，虽然经过无限次（无限个槽）接触，树脂最终会达到完全饱和，但是由于经济上的限制，使树脂不可能达到完全饱和。因此，塔式吸附确实比槽式吸附的饱和度高，这也是工业应用的离子交换设备多数采用塔式设备的原因。

当溶液相为有机萃取剂的煤油溶液时，由于有机相比水的密度小而且与水不互溶，在固定床离子交换柱条件下，有机相应自上而下通过树脂床层，同时自然把水排出柱外，使有机相能与树脂直接接触，进行离子交换反应。但是，洗涤树脂床层时洗涤水必须自下而上通过树脂床层，使床层中的有机相全部从柱顶溢流，排出柱外。

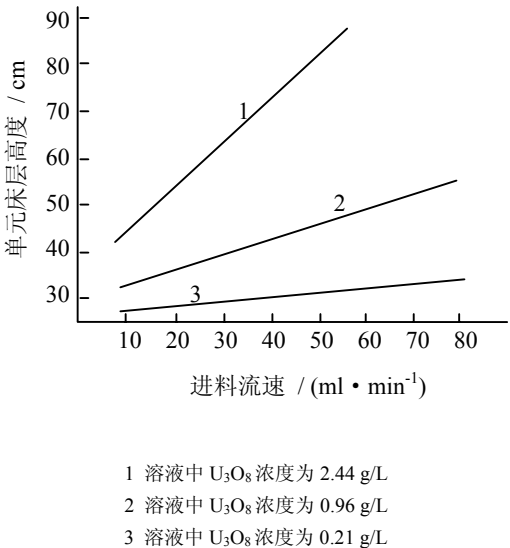


图 8-11 单元床层高度与进料溶液流速和铀浓度的关系

8.4.2.3 用阴离子交换树脂从硫酸浸出液中吸附铀

由铀的水溶液化学可知，在铀的硫酸浸出液中，铀主要以 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 的配合物形式（阴离子和中性分子）存在。当用阴离子交换树脂从硫酸浸出液中吸附铀时，与铀竞争的阴离子包括 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- ，以及可形成阴离子的杂质。任何阴离子在树脂上的吸附量都与它在溶液中的浓度、溶液的 pH 值和树脂对该阴离子的相对亲和力有关。

8.4.2.3.1 溶液铀浓度的影响

由于吸附平衡，提高溶液的铀浓度，树脂吸附的铀容量必然提高。在 5 g/L H_2SO_4 、30 g/L SO_4^{2-} 的含铀溶液中，Amberlite IRA-400 树脂吸附铀的容量与溶液中铀浓度的关系见表 8-16^[8.32]。

表 8-16 树脂吸附的铀容量与溶液铀浓度的关系

溶液中 U_3O_8 浓度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	树脂的 U_3O_8 容量 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
0.22	46.6
0.59	59.3
1.18	70.9
2.95	88.9

8.4.2.3.2 溶液 pH 值的影响

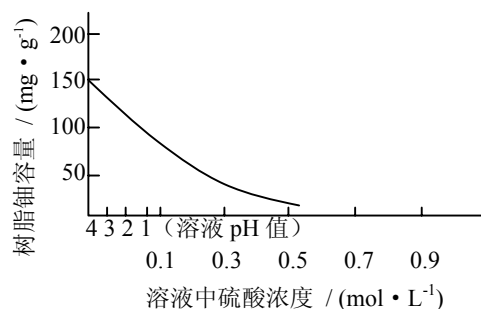
强碱性阴离子交换树脂对溶液中 HSO_4^- 有较大亲和力, 而且随溶液酸度提高 (pH 值下降), 溶液中 HSO_4^- 增加, 减少了能与 UO_2^{2+} 形成阴离子配合物的 SO_4^{2-} , 结果造成树脂铀容量的下降。

溶液酸度 (pH 值) 对树脂铀容量的影响见表 8-17^[8.33] 和图 8-12^[8.34]。

表 8-17 溶液 pH 值对树脂铀容量的影响

溶液 pH 值	树脂的 U_3O_8 容量 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1.4	46
1.9	58
2.4	64
2.9	68
3.4	70

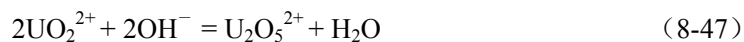
* 溶液中 $\text{U}_3\text{O}_8 = 1 \text{ g/L}$, $\text{MgSO}_4 = 50 \text{ g/L}$



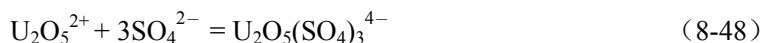
Amberlite IRA-400 树脂, 溶液铀浓度为 0.5 g/L

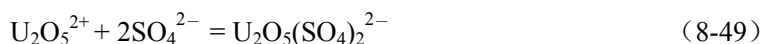
图 8-12 溶液酸度 (pH 值) 对树脂铀容量的影响

溶液 pH 值提高到 3~4 时, UO_2^{2+} 离子会发生水解反应:



伴随水解反应的进行, 还可能发生以下反应:



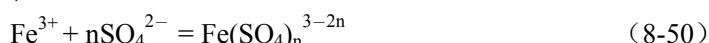


因此, 提高溶液的 pH 值对提高树脂的铀容量有利。但是, 如果溶液中有磷酸盐或砷酸盐存在, 会使铀在 pH = 2 时形成沉淀, 而且 H_2PO_4^- 和 H_2AsO_4^- 会与铀竞争, 影响树脂的铀容量。

8.4.2.3.3 溶液中铁对吸附铀的影响

铁是铀矿石中常见的元素, 在硫酸浸出铀的过程中容易进入液相。在铀矿石的浸出液中, 铁一般以二价或三价状态存在。曾考察过溶液中 Fe^{2+} 对树脂吸附的影响, 当溶液中 $\text{Fe}^{2+} = 2 \sim 9.5 \text{ g/L}$ 时, Fe^{2+} 不影响铀的吸附, 即使溶液中有 PO_4^{3-} 存在, Fe^{2+} 也不被树脂所吸附^[8.35]。因此, 主要考虑 Fe^{3+} 对树脂吸附铀的影响。

在硫酸溶液中, Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 可以形成配合物:



$n=1, 2, 3$, 该配合反应的分步稳定常数 $K_1=90$ 、 $K_2=900$ 、 $K_3=5000$, 经计算可知, 在硫酸溶液中, 铁的各级配合物的组成为^[8.34]:

$$[\text{Fe}^{3+}] : [\text{FeSO}_4^+] : [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-] : [\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{3-}] = 1 : 23.75 : 56.24 : 78.12$$

由此可见, 在铀的硫酸浸出液中, 铁主要以阴离子配合物形式存在, 而且 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ 占的比例较大。从吸附动力学角度, 铁的阴离子配合物的吸附速度比铀快, 因此树脂与铀的浸出液接触时, 首先吸附铁, 由于铁占据了树脂的交换基团, 造成流出液中铀的穿透点提前。但是树脂对 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ 的亲合力不如铀的阴离子配合物, 由于竞争, 树脂上的铁可以被铀取代, 直到达到一定程度的平衡为止。因此, 在铀的饱和树脂上总有少量的铁。铁对树脂吸附铀的主要影响是减慢了铀的吸附速度, 延长了铀达到饱和的时间, 而且造成解吸液中含铁, 影响产品质量。

要降低铁对吸附铀的影响, 主要可以采取两种方法: (1) 利用 Fe^{2+} 不被树脂吸附的特点, 把溶液中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 严格控制浸出液的氧化-还原电位, 降低浸出液中 Fe^{3+} 的比例。(2) 由于当溶液的 pH = 1.5 时, 溶液中即使 Fe^{3+} 的浓度较高, 铁对树脂吸附铀的容量也没有明显影响。因此, 严格控制溶液的 pH 值, 可以避免铁的影响。

当浸出液中 Fe^{3+} 的浓度很高时, 除了采用把溶液中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 以外, 可以选用对铁吸附较少的弱碱性阴离子交换树脂, 例如: 351 树脂, 在同样的吸附条件下, 351 树脂吸附的铁比 201×7 树脂少得多, 但是吸附速度稍慢一些。

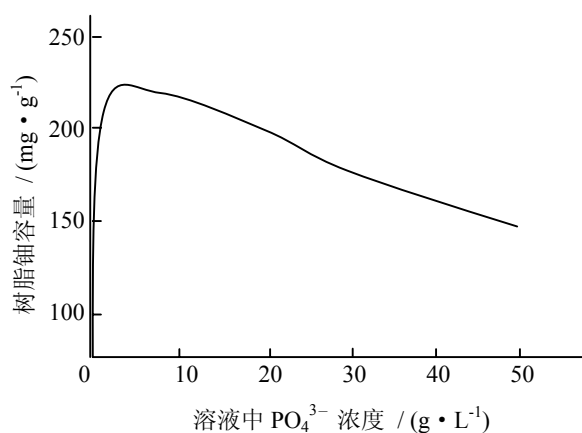
在考虑 Fe^{3+} 对树脂吸附铀的影响时, 必须考虑溶液中是否存在 PO_4^{3-} 。当溶液的 pH = 1.45 时, 如果溶液中没有 PO_4^{3-} , 溶液中 Fe^{3+} 浓度从 0.4 g/L 提高到 4.68 g/L, 树脂吸附铀的容量不变; 如果溶液中存在 1.45 g/L 的 PO_4^{3-} , 当溶液中 Fe^{3+} 浓度从 0.4 g/L 提高到 1 g/L 左右时, 树脂吸附铀的容量急剧下降, 继续提高溶液中 Fe^{3+} 浓度, 树脂吸附的铀容量下降减慢, 最后趋于不变^[8.35]。

8.4.2.3.4 溶液中磷酸盐对吸附铀的影响

溶液中磷酸盐对树脂吸附铀的影响, 除了溶液中 H_2PO_4^- 会与铀的阴离子配合物竞争吸附, 降低树脂铀容量以外, 还出现树脂铀容量增加的现象。

采用 201×7 树脂吸附时, 随溶液中磷浓度 (以 PO_4^{3-} 计) 的增加, 树脂吸附铀的容量起初上升, 在溶液中 $\text{PO}_4^{3-} = 2 \text{ g/L} \sim 8 \text{ g/L}$ 时达到最大, 约为 220 mg/g 干树脂, 超过按照

吸附 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 计算的理论容量 (202 mg/g 干树脂); 而后下降, 但是当溶液中 PO_4^{3-} 达到 50 g/L 时, 树脂的铀容量仍有 150 mg/g 干树脂, 比树脂从纯硫酸铀酰溶液中吸附铀的容量还高, 见图 8-13^[8.35]。



溶液中 $\text{U} = 0.822 \text{ g/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 29 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 1.45$

图 8-13 溶液中磷的浓度 (以 PO_4^{3-} 计) 对 201×7 树脂吸附铀的影响

在含磷酸盐的铀溶液中, 溶液中 H_2PO_4^- 与 UO_2^{2+} 离子的配合物 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$ 只需要与树脂的一个官能团结合而被吸附, 但是 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 或 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 需要与树脂的两个或四个官能团结合才被吸附。当溶液中存在 H_2PO_4^- 时, 由于溶液中 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$ 比 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 更加稳定, 树脂主要以 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$ 形式吸附铀。因此, 使树脂的铀容量增加。

铀的硫酸浸出液中的磷酸盐虽然能提高树脂吸附铀的容量, 但是吸附在树脂上的铀如果采用铵盐或钾盐进行解吸, 会在树脂中形成难溶的沉淀物, 例如: $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 它们的溶度积分别为 4.36×10^{-27} 和 1.76×10^{-24} , 此时铀的解吸过程实质是树脂中沉淀物的溶解过程, 这就使铀的解吸过程变慢, 解吸液铀浓度下降, 解吸剂用量增加。

8.4.2.3.5 溶液中钒对吸附铀的影响

五价钒在酸性溶液中以 VO_3^- 或 VO_4^{3-} 形式存在, 如果浓度超过 1 g/L, 它们就会比铀优先被树脂吸附, 不仅降低了树脂的铀容量, 而且对解吸造成困难。

由于四价钒在硫酸溶液中以 VO^{2+} 形式存在, 不被阴离子交换树脂吸附, 因此用铁屑还原的方法, 控制溶液的氧化-还原电位为 400 mV ~ 450 mV, 在溶液中由于铁屑还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 可以把全部五价钒还原为四价钒, 从而避免钒的吸附^[8.16]。

8.4.2.3.6 溶液中 NO_3^- 和 Cl^- 对吸附铀的影响

吸附系统中的 NO_3^- 和 Cl^- , 一般是工艺过程引入的, 例如: 硝酸盐或氯化物解吸后的树脂, 或返回吸附的尾矿水。溶液中的 NO_3^- 和 Cl^- 能与硫酸铀酰阴离子配合物竞争被吸附; 树脂上的 NO_3^- 和 Cl^- , 在树脂返回吸附的初期会造成铀的泄漏。

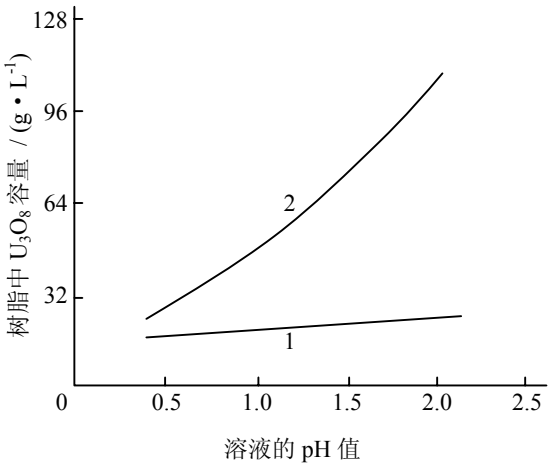
由于阴离子交换树脂对 NO_3^- 有较强的亲和力，溶液中的 NO_3^- 只要大于 0.5 g/L，就会抑制铀的吸附，造成穿透体积数和树脂铀容量的明显下降，见表 8-18^[8.36]。

表 8-18 溶液中 NO_3^- 对树脂吸附铀的影响

NO_3^- 浓度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	穿透体积数 / ($V \cdot V_R^{-1}$)	树脂铀容量 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相当于原容量的分数 / %
0.0	134	120	100
0.5	110	101	84.3
1.0	96	89.5	74.5
1.5	62	60.6	50.5

* 溶液中 $\text{U} = 0.25 \text{ g/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 20 \text{ g/L}$

溶液中 Cl^- 的存在不仅与硫酸铀酰配合阴离子竞争吸附，而且由于 Cl^- 与 UO_2^{2+} 也能发生配合作用，会影响硫酸铀酰配合阴离子的形成及其稳定性^[8.20]。因此，当溶液中 Cl^- 的浓度超过 2 g/L，就会使树脂吸附铀的容量下降，见图 8-14^[8.21]。



1 溶液中: $\text{U}_3\text{O}_8 = 3.1 \text{ g/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 28 \text{ g/L}$, $\text{Cl}^- = 21 \text{ g/L}$
2 溶液中: $\text{U}_3\text{O}_8 = 3.0 \text{ g/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 81 \text{ g/L}$, $\text{Cl}^- = 0 \text{ g/L}$

图 8-14 溶液中 Cl^- 浓度对树脂吸附铀的影响

当溶液中 SO_4^{2-} 浓度较高时，溶液中 SO_4^{2-} 可以取代被树脂吸附的 NO_3^- 和 Cl^- ，保持树脂对铀的吸附性能。一般来说，用硝酸盐或氯化物解吸后的树脂，必须用硫酸转型后才能返回吸附使用。

但是，当溶液中 Cl^- 的浓度超过 4 mol/L 时，由于 Cl^- 与 UO_2^{2+} 的配合作用，溶液中的铀能形成 UO_2Cl_3^- 和 $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ 而被树脂吸附，树脂的铀容量随溶液中 Cl^- 浓度的增加而提高。

溶液中 NO_3^- 与 UO_2^{2+} 也能形成配合物，但是只有当溶液中 NO_3^- 浓度较高时，才能形成阴离子配合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ ，被树脂吸附。

8.4.2.4 用阴离子交换树脂从碳酸盐浸出液中吸附铀

在铀的碳酸盐浸出液中，铀以碳酸铀酰阴离子配合物 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 或 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式存在，以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 为主，用强碱性阴离子交换树脂很容易吸附浸出液中的铀。由于碳酸盐浸出液中杂质较少，因此树脂吸附铀的容量比从酸性浸出液中吸附的容量高。

用阴离子交换树脂从碳酸盐浸出液中吸附铀时，除了铀浓度对树脂的吸附容量有影响以外，溶液中一些可以与铀竞争吸附的阴离子，对铀的吸附有明显影响。

8.4.2.4.1 溶液中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 对吸附铀的影响

溶液中 CO_3^{2-} 浓度不仅影响溶液中铀的碳酸铀酰阴离子配合物生成，而且 CO_3^{2-} 会与铀竞争吸附，从而降低铀容量，见图 8-15^[8.37]。

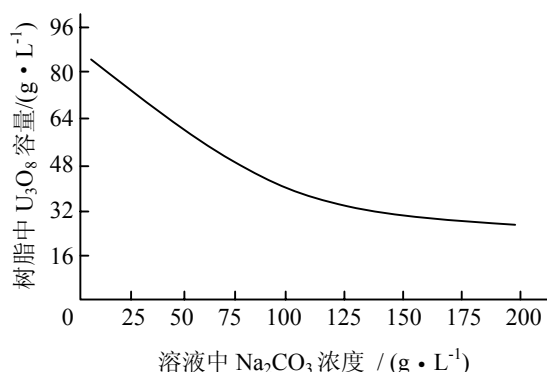


图 8-15 溶液中 CO_3^{2-} 浓度对树脂吸附铀的影响

溶液中 HCO_3^- 对树脂吸附铀的影响比 CO_3^{2-} 的影响更大， HCO_3^- 的影响与酸性溶液中 HSO_4^- 的影响类似^[8.21]。溶液中 HCO_3^- 浓度增加，不但会减少溶液中的 CO_3^{2-} ，降低溶液中铀的碳酸铀酰阴离子配合物的生成趋势；而且在溶液中 HCO_3^- 与铀的碳酸铀酰阴离子配合物竞争吸附，严重影响树脂对铀的吸附。

溶液的 pH 值可以反映溶液中 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 的比值，当溶液的 pH 值从 10.0 降到 9.0 时，树脂吸附的铀容量可减少 50 % ~ 80 %，一般认为对吸附铀比较合适的溶液 pH 值为 10.5 左右^{[8.20][8.21]}。

8.4.2.4.2 溶液中 NO_3^- 和 Cl^- 对吸附铀的影响

与树脂从酸性浸出液中吸附铀一样，碳酸盐浸出液中的 NO_3^- 和 Cl^- 也是工艺过程引入的，并且对树脂吸附铀的影响更大。

溶液中的 Cl^- 浓度从 0 g/L 起，只要增加 2 g/L，就可能使 Amberlite IRA-400 树脂吸附铀的容量下降 20 %^[8.38]。也有研究工作指出：在 5 % 的碳酸钠溶液中，有 2 g/L 的 Cl^- 存在时，树脂吸附铀的容量下降 60 %^[8.39]。

溶液中的 NO_3^- 对树脂吸附铀的影响更明显，在 3 % 的碳酸钠溶液中，有 1.05 g/L 的 NO_3^- 存在时，树脂吸附铀的容量下降 70 %^[8.16]。

因此，采用硝酸盐或氯化物解吸时，不仅要注意含 NO_3^- 和 Cl^- 的废水处理，而且要注意树脂上的 NO_3^- 和 Cl^- 在返回吸附时会转入吸附液，如果该吸附液返回浸出，会造成

浸出液中 NO_3^- 和 Cl^- 的积累，直到对铀的吸附发生干扰。

8.4.2.4.3 溶液中 SO_4^{2-} 对吸附铀的影响

在碳酸盐浸出过程中，铀矿石中的部分硫化物可能被氧化成硫酸盐而溶解，这是碳酸盐浸出液中 SO_4^{2-} 的主要来源。在碳酸盐浸出液中的 SO_4^{2-} ，一般很难去除。 SO_4^{2-} 作为阴离子在溶液中必然会与铀的碳酸铀酰阴离子配合物竞争吸附，从而影响树脂对铀的吸附容量，见图 8-16^[8.38]。

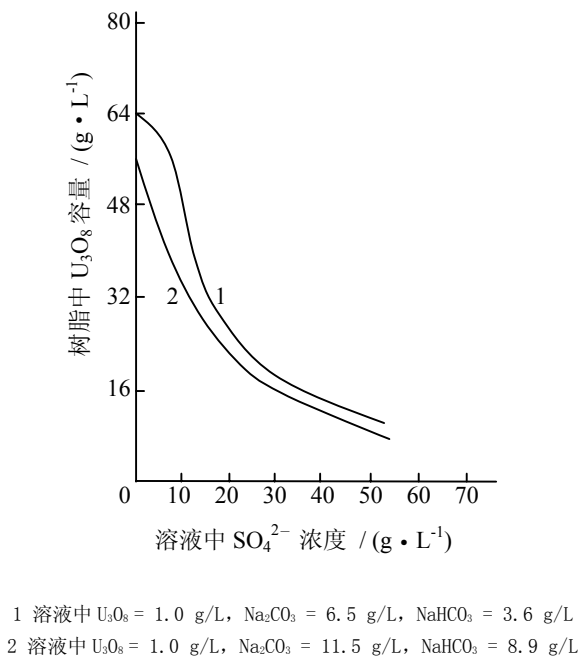
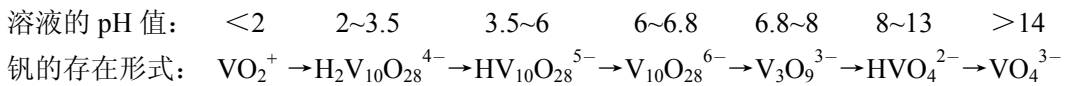


图 8-16 溶液中 SO_4^{2-} 浓度对树脂吸附铀的影响

8.4.2.4.4 溶液中的钒对吸附铀的影响

在铀矿石碳酸盐浸出液通常的 pH 范围内(即: pH 小于 10), 阴离子交换树脂对钒的亲合力比铀大, 溶液中的钒比铀优先被树脂吸附, 溶液中的钒可以把树脂上吸附的铀置换下来, 可以利用这个性质分离铀和钒^[8.40]。

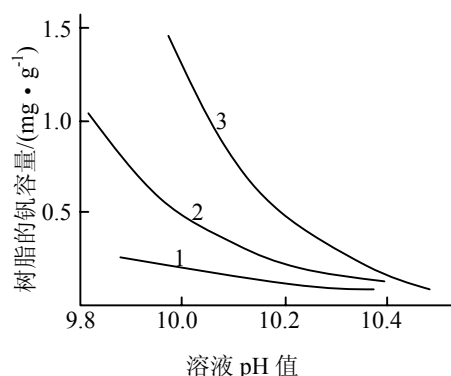
碳酸盐溶液中五价钒的存在形式与溶液的 pH 值有关, 当溶液的 pH 值从小于 2 增加到大于 14, 溶液中钒的存在形式会逐渐变化^[8.41]:



由于碳酸盐溶液中钒一般以五价形式存在, 因此阴离子交换树脂对钒的吸附特性也与溶液的 pH 值有关, 见表 8-19^[8.42]。当溶液的 pH 值从 9.0 增加到 11.0 时, 溶液中钒的阴离子会由多钒酸配合阴离子转变为 VO_4^{3-} , 阴离子交换树脂对钒的吸附特性发生变化, 树脂对钒的亲合力显著下降, 尤其是溶液的 pH 值大于 10.8 时, 甚至于溶液中的铀可以把树脂上吸附的钒置换下来^[8.42]。实验发现, 当溶液的 pH 值在 9.8 ~ 10.4 范围内, 树脂吸附钒的容量随溶液 pH 值提高而下降, 见图 8-17^[8.40]。

表 8-19 溶液 pH 值对树脂吸附铀和钒的影响

进料溶液 pH 值	树脂吸附 U_3O_8 的容量 / ($g \cdot L^{-1}$)	树脂吸附 V_2O_5 的容量 / ($g \cdot L^{-1}$)
6.9	21.12	87.52
8.9	12.28	88.64
11.2	74.56	2.24



溶液中: $U = 0.1 g/L$, $Na_2CO_3 + NaHCO_3 = 27 g/L$
 1. $V = 21.5 mg/L$, 2. $V = 42.5 mg/L$, 3. $V = 63.5 mg/L$

图 8-17 碳酸盐溶液 pH 值对树脂吸附钒的影响

8.4.2.4.5 溶液中其它阴离子对吸附铀的影响

在铀的碳酸盐浸出液中还可能存在着铝酸盐 (AlO_2^-) 或磷酸盐 (PO_4^{3-}), 它们也能被强碱性阴离子交换树脂所吸附。但是, 树脂上吸附的 AlO_2^- 和 PO_4^{3-} 容易被 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 置换^[8.37]。

由于树脂对铀的选择性远超过磷酸盐, 由表 8-20 可以看出, 随进料吸附溶液中铀浓度的提高, 解吸成品液中的磷含量明显下降^[8.37]。因此, 碳酸盐浸出液中的磷酸盐对铀的吸附影响不大。

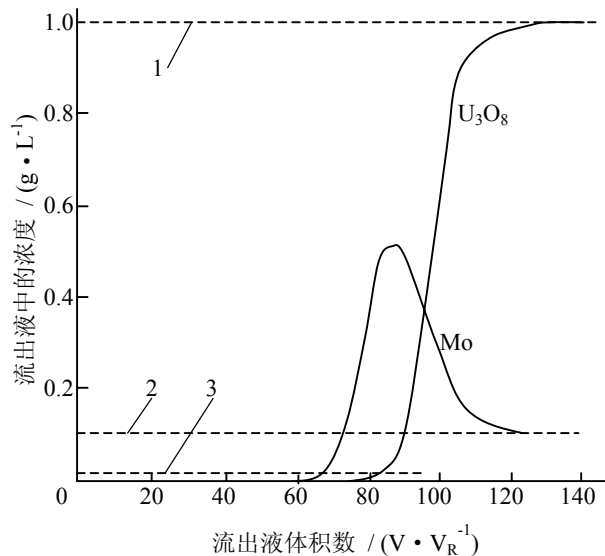
表 8-20 磷酸盐对铀吸附的影响

进料吸附溶液浓度 / ($g \cdot L^{-1}$)			解吸成品液中 P_2O_5 含量 / %
U_3O_8	P_2O_5	Na_2CO_3	
0.50	0.7	20.0	0.4
2.75	0.7	20.0	0.1

树脂上吸附的 AlO_2^- 甚至比 PO_4^{3-} 更容易被有效去除, 用强碱性阴离子交换树脂从含 2 % Na_2CO_3 、 $AlO_2^- = 0.94 g/L$ 、 $U_3O_8 = 0.76 g/L$ 的溶液中进行吸附, 解吸成品液中所含的 Al_2O_3 小于 0.01 %^[8.37]。

在碱性溶液中, 钼主要以 MoO_4^{2-} 的形式存在。树脂对铀的亲合力比钼大, 但是树脂

对铀的吸附速度不如钼。只要铀的浸出液中含钼 0.1 g/L，在用阴离子交换树脂吸附铀穿透之前，树脂上就吸附了大量的钼；随吸附过程的继续进行，溶液中的铀逐渐把树脂上吸附的钼置换下来。在置换过程中，吸附流出液中钼浓度逐渐增加至最大值，然后又逐渐降到吸附进料液的钼浓度（表明不再吸附钼），见图 8-18^[8,38]。



1. U_3O_8 进料浓度，2. Mo 进料浓度，3. U_3O_8 穿透浓度

图 8-18 在碳酸盐溶液中铀的吸附曲线和吸附过程铀置换钼

8.4.3 矿浆吸附和吸附浸出

矿浆吸附是指离子交换树脂直接与含矿石颗粒的溶液(矿浆)接触，从溶液中吸附有用组分的工艺过程，因此也称为“树脂矿浆法 (Resin-in-Pulp, 缩写为 RIP)”。

由于离子交换树脂的颗粒比溶液中的矿石颗粒大，采用筛分的方法可以很容易地把它分开，这是矿浆吸附可以进行的前提。为了减少树脂的磨损，一般要求矿浆中的矿石颗粒应当为—200 目，因此在矿浆吸附之前需要进行泥-砂分离，去除矿浆中的粗砂。

矿浆吸附避免了固-液分离，因此不仅节省了固-液分离设备，而且对于固-液分离困难的矿石（例如：泥质矿）比较适用。矿浆吸附也避免了在固-液分离过程中必然造成的金属损失，保持浸出液的金属浓度，因此对于低品位矿石也比较适用。

矿浆吸附的基本过程仍然是离子交换的化学过程，只是由于固体颗粒的存在，带来一些特殊问题：

(1) 矿浆的输送，包括：泵、管道和阀门，矿浆中过粗的矿石颗粒不仅容易在设备和管道中沉积，阻塞管道，使矿浆输送困难，而且会增加设备和树脂的磨损。

(2) 矿浆的浓度，一般指矿浆的液固质量比，或矿浆中固体的含量，用质量体积比 (g/L)；或质量百分数 (%) 表示。从工艺角度，矿浆的浓度越大越好。但是，矿浆的浓度越大，树脂与矿浆的混合和分离困难越大。矿浆浓度增加造成矿浆粘度增加，会影响离

子的扩散和传质过程。

不同的离子交换设备，对处理矿浆的浓度有一定的要求。矿浆浓度的增加，必然导致矿浆密度的增加，一旦矿浆密度超过负载树脂的真密度，树脂在矿浆中就不能沉降，对于悬浮床吸附设备和流化床连续逆流吸附设备，树脂与矿浆就难以混合，工艺过程就难以进行。因此，悬浮床吸附设备和流化床连续逆流吸附设备，由于树脂真密度的限制，目前只能处理固体含量不超过 10 % 的矿浆。如果需要处理更高浓度的矿浆，必须采用空气搅拌或机械搅拌的吸附设备，空气搅拌的吸附设备（又称为：帕丘卡（Pachuca）吸附槽）可以处理固体含量高达 40 % ~ 50 % 的矿浆。

矿浆吸附对于矿石组分、性质的变化有相当强的适应能力。上饶铀矿、衡阳铀厂等采用矿浆吸附的工厂，几十年来处理来自不同矿山的铀矿，处理矿石的铀品位在 0.05 % ~ 3 % 范围内波动，不仅处理砂岩矿石，也处理过粘土质矿石，生产一直保持稳定并达到较好的回收率。

矿浆吸附法对不同矿石的适应性，使它在处理低品位矿石方面具有一定的优势；避免固液分离，又使它具有经济合理性。因此，从工艺角度，矿浆吸附是离子交换工艺的一个重要方面。

在铀矿石浸出时，加入离子交换树脂，形成吸附与浸出同时进行的过程，称为：吸附浸出。实际上，吸附浸出也就是一种矿浆吸附过程。由于树脂不断从矿浆中吸附已浸出的铀，降低了矿浆中铀的浓度，促使浸出过程加速进行，可以缩短浸出时间。尤其对于矿泥吸附作用较强的低品位铀矿石，例如：页岩、煤、粘土质矿物等，吸附浸出可以提高铀的回收率。

但是，吸附浸出要满足矿浆吸附的要求，矿浆中 95 % 以上矿石颗粒的粒度必须小于 200 目，对于易浸矿石，无疑增加了磨矿的能耗。对于难浸矿石，由于浸出所需的酸耗或碱耗较高，矿浆的剩余酸度或碱度必然较高，矿浆的 pH 值难以控制在树脂吸附铀的要求范围内，因此必须选用适应性较强的树脂。正由于这些原因，使吸附浸出工艺的应用受到一定程度的限制。

8.4.4 从阴离子交换树脂上解吸铀

解吸是把吸附在树脂上的有用组分转移到溶液中的过程，用于解吸的溶液称为：解吸剂，得到的成品液称为：解吸液。在铀矿加工工业中，长期习惯于把解吸过程称为“淋洗”或“洗脱”，由于解吸过程实质上是吸附的逆过程，因此这个过程还是采用“解吸”一词比较恰当。

当树脂吸附一些亲和力比铀大的杂质元素，使树脂对铀的吸附能力下降；或某些杂质元素在树脂孔道中沉积，阻塞离子扩散通道，妨碍离子交换过程正常进行时，必须去除这些杂质元素，使树脂恢复对铀的吸附性能，一般把这种特殊需要的解吸过程称为：再生。

树脂上铀的解吸性能取决于所用的解吸剂和树脂，一般从解吸曲线可以得到反映，典型的解吸曲线见图 8-19^[8,23]。

图 8-19 的曲线 1 是比较理想的解吸曲线，曲线峰高，表明解吸液中铀浓度高；曲线峰窄，表明解吸体积数少，解吸剂用量少。曲线 2 表明解吸性能不好，尤其是曲线的拖尾很长，表明需要消耗较多的解吸剂才能完成解吸过程。

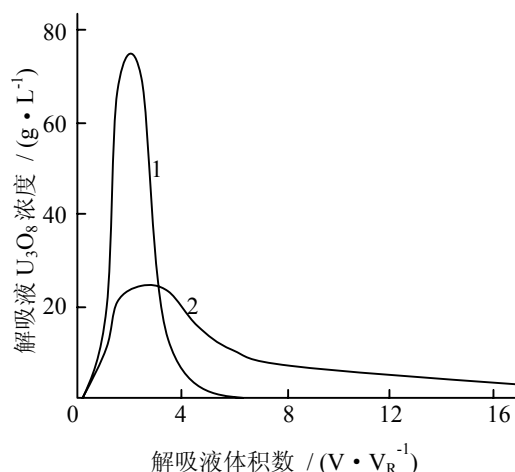


图 8-19 典型的解吸曲线

解吸过程是吸附过程的逆过程，主要依靠解吸剂中浓度较高的阴离子，利用质量作用定律，取代树脂上铀的阴离子配合物。但是，单纯利用质量作用定律，解吸速度取决于解吸剂中可交换阴离子的浓度和相互交换的两种阴离子的扩散作用，因此需要较长的接触时间和较多的解吸剂用量，硫酸或硫酸盐解吸就是典型例子。如果解吸过程既利用质量作用定律，又利用解吸剂与铀形成树脂不吸附的中性或阳离子配合物，这样的解吸剂必然具有很好的解吸性能，解吸速度主要取决于配合物的扩散速度，硝酸盐解吸就是典型例子。因此，从强碱性阴离子交换树脂上解吸铀，硝酸盐的解吸效率最高，其次是氯化物，而硫酸或硫酸盐的解吸效率较差，见图 8-9^[8.23]。

在固定床离子交换设备中得到的全部解吸液，应当按解吸液铀浓度分成几个部分。多数情况分为三部分，按铀浓度的高低分别为：成品解吸液（或称为：合格解吸液）、一次贫液和二次贫液。成品解吸液送沉淀工序，沉淀铀的浓缩物；一次贫液和二次贫液依次返回下个循环解吸。因此，每次解吸的操作次序为：首先进上个循环的一次贫液，再进上个循环的二次贫液，最后进新解吸剂，直至解吸完成为止。

解吸时发生的离子交换反应是按化学计量进行的，如果吸附在树脂上的铀达到完全解吸，解吸后的树脂实际上完全转化为解吸剂的阴离子型。

在选择解吸剂时，除了考虑解吸剂的用量和价格以外，解吸后树脂的阴离子形式也是需要考虑的。因为不合适的阴离子需要增加树脂的转型操作并造成废水，从而使工艺过程复杂化。同时，应当注意解吸剂的可交换离子与树脂的亲合力不能过强，避免树脂返回使用时影响对铀的吸附速度或造成树脂中毒。

8.4.4.1 氯化物解吸

在酸性体系采用氯化物解吸时，为避免解吸后铀的水解，解吸剂需要维持 0.1 mol/L 的酸度，用硫酸酸化比用盐酸便宜。

实际上，采用 0.9 mol/L 的 NH_4Cl 或 NaCl 与 0.1 mol/L 的 HCl 或 H_2SO_4 (溶液的 pH 值接近 1.0) 的混合解吸剂，能取得最好的解吸效果。当采用 NaCl 作为解吸剂时，树脂上的

SO_4^{2-} 会被交换而进入解吸液, 因此采用 H_2SO_4 酸化的 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液作为解吸剂是合适的。对于总容量为 1.25 mol/L, U_3O_8 容量为 64 g/L 的树脂, 解吸 1 kg U_3O_8 约消耗 Cl^- 0.5 kg ~ 2.5 kg^[8.16]。

在再循环的解吸剂中, SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 可以积累到一个平衡值, 这种积累会降低氯化物的解吸效率。当解吸剂中 SO_4^{2-} 的浓度从 10 g/L 增加到 60 g/L, 解吸剂的体积需要增加约 50 %^[8.43]。

如果解吸剂中 SO_4^{2-} 的浓度超过 60 g/L, 所需的解吸剂体积与解吸剂中 SO_4^{2-} 浓度的关系取决于解吸剂中存在的主要阳离子。如果解吸剂中的阳离子为 NH_4^+ , 则需要的解吸剂体积随 SO_4^{2-} 浓度的增加而下降; SO_4^{2-} 浓度增加到 150 g/L 时, 所需的解吸剂体积降到相当于不含 SO_4^{2-} 的解吸剂一样。如果解吸剂中的阳离子为 Na^+ 或 Mg^{2+} , 则需要的解吸剂体积不随 SO_4^{2-} 浓度的增加而降低。当 SO_4^{2-} 浓度增加到 200 g/L 而阳离子为 Mg^{2+} 时, 所需的解吸剂体积将增加二倍左右。解吸剂中阳离子的效应与树脂吸附 HSO_4^- 的量有关, 当阳离子按 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 的次序替换时, 树脂上 HSO_4^- 的吸附量随之依次增加, 这显然增加了解吸作用, 从而减少所需的解吸剂体积^[8.43]。

在碱性体系, 可以采用氯化物解吸树脂上的碳酸铀酰阴离子。采用 NaCl 解吸时应当在解吸剂中加入碳酸氢钠, 阻止解吸液中铀的水解, 并能提高解吸效率^[8.37]。

8.4.4.2 硝酸盐解吸

硝酸盐解吸与氯化物解吸十分相似, 在解吸剂中, NO_3^- 的浓度一般都在 0.8 mol/L ~ 1.2 mol/L 的范围内。在此范围内, NO_3^- 与 UO_2^{2+} 不会形成阴离子配合物。在解吸剂中加入 0.1 mol/L 的 HNO_3 , 使解吸剂保持酸性。

用硝酸盐解吸时, 再循环的解吸剂中 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 积累的影响也与氯化物解吸相同, 多数情况采用 $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ 解吸。对于总容量为 1.25 mol/L, U_3O_8 容量为 64 g/L 的树脂, 解吸 1 kg U_3O_8 约消耗 NO_3^- 1.25 kg ~ 2.0 kg^[8.16]。

解吸剂中 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 的积累会造成操作困难。南非曾报道^[8.44], 溶液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度较高 (SO_4^{2-} 达 50 g/L ~ 60 g/L) 时, 会使 CaSO_4 的溶解度增加, 一旦溶液的温度或浓度发生少许变化, CaSO_4 便沉积在管道和容器中, 造成严重结垢, 当溶液中 SO_4^{2-} 的浓度控制在 10 g/L ~ 20 g/L 范围内, 这种结垢就能减到最少程度。

在碱性体系, 可以采用硝酸盐解吸树脂上的碳酸铀酰阴离子。采用 NaNO_3 解吸时应当在解吸剂中加入碳酸钠, 阻止解吸液中铀的水解, 并能提高解吸效率^[8.37]。

8.4.4.3 硫酸或硫酸盐解吸

由于铀矿石的酸法浸出采用硫酸作为浸出剂, 因此采用硫酸或硫酸盐解吸, 对流程排水的返回使用和消除废水有利。但是, 硫酸解吸的效率不如硝酸盐和氯化物, 需要的酸度较高 (一般采用 1 mol/L H_2SO_4), 如果从解吸液直接沉淀铀的浓缩物, 所需要沉淀剂 (碱) 的消耗较大, 而且解吸液中的酸由于被中和而无法利用。因此, 应当采用 Eluex 法 (我国称为 “淋萃” 法), 这个方法是在硫酸解吸后, 采用有机萃取剂从解吸液中萃取铀, 解吸液可以返回使用, 铀在萃取过程得到进一步纯化, 通过反萃取后, 从反萃取液可以制备铀的核纯化合物^[8.45]。

采用硫酸解吸的方法, 解吸 1 kg U_3O_8 约消耗硫酸 2.5 kg^[8.16]。联邦-美国合股公司在怀

俄明州的铀厂，采用含 100 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的硫酸解吸剂，提高了铀的解吸速度^[8.16]。

为了提高硫酸解吸成品液中的铀浓度，可以在固定床离子交换设备中采用多分部解吸技术，按解吸液中的铀浓度由高至低多次返回解吸，达到解吸剂与大量载铀树脂接触的目的，提高解吸液中的铀浓度^[8.46]。采用 0.8 mol/L ~ 1.0 mol/L H_2SO_4 + 1.0 mol/L ~ 1.5 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为解吸剂，对铀容量为 43 mg/g 干树脂 ~ 118 mg/g 干树脂 的 201×7 树脂分别进行多分部解吸试验，试验结果表明，总解吸体积数为 16 ~ 21，其中 1.5 ~ 2.5 个树脂床层体积的解吸成品液中铀浓度达到 15 g/L ~ 29 g/L^[8.47]。

一般来说，采用硝酸盐或氯化物解吸后的树脂，返回塔式离子交换设备吸附时，在吸附初期，由于树脂上的 NO_3^- 和 Cl^- 被置换而进入吸附液，会干扰铀的吸附，造成铀的损失。因此，对于硝酸盐或氯化物解吸后的树脂，在返回吸附之前采用 5 % ~ 10 % 的 H_2SO_4 溶液转型是必要的。转型可以在塔式离子交换设备中，通过 1 ~ 2 个树脂床层体积的硫酸溶液来完成。对含 Cl^- 的树脂转型时，转型液中有足够浓度的 HCl 和 H_2SO_4 ，可以直接作为氯化物解吸的解吸剂使用。对含 NO_3^- 的树脂转型时，由于用 SO_4^{2-} 置换 NO_3^- 的效率较低，转型液中 NO_3^- 浓度太低，不能作为解吸剂直接返回解吸使用，需要采用蒸发浓缩的方法对转型液进行处理^[8.16]。

8.4.4.4 碳酸盐解吸

碳酸盐解吸一般用于从碱性浸出液中吸附铀的树脂，树脂上的铀主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式存在，为避免解吸过程产生 CO_2 气体，一般不采用酸性解吸剂进行解吸。解吸剂采用 NH_4HCO_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 较好，解吸时要控制解吸剂的碳酸盐浓度，避免解吸液中铀浓度过高，造成 $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 晶体析出，影响解吸操作。

对于从酸性浸出液吸附铀的树脂，也可以采用碳酸盐解吸。解吸前需要对载铀树脂用氢氧化钠或氨水进行中和处理，这种周期性地使树脂经受酸碱介质的交替作用，会导致树脂的破裂。在密实移动床设备中，采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液进行解吸试验，树脂在设备中停留时间为 10.6 h，铀的解吸率达 99 %^[8.48]；采用 Na_2CO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液进行解吸试验，得到铀浓度达 10 g/L 的解吸液，铀的解吸率大于 97 %^[8.49]。

8.4.4.5 有机萃取剂解吸

有机萃取剂解吸是指用有机萃取剂（工业上一般采用煤油溶液，形成有机相）直接从含铀树脂上解吸铀的工艺过程，它把 Eluex 法的硫酸解吸和溶剂萃取两个工序合并在一个设备中完成，缩短了流程，减少了设备，节省了试剂。

有机萃取剂解吸的基本原理，可以用树脂的双界面模型进行解释，树脂内部溶液中的 HSO_4^- 起着重要的作用^[8.50]，依靠树脂内部溶液中的 HSO_4^- 与树脂吸附的硫酸铀酰阴离子进行交换，使铀进入树脂内部溶液，然后被树脂外部有机相中的萃取剂萃取。因此，从本质上讲有机萃取剂解吸也是硫酸解吸，解吸过程中保持树脂内部溶液的酸度（也就是保持 HSO_4^- 的浓度）是十分重要的，它对铀的最终解吸率有直接的影响。按照有机萃取剂解吸的平衡曲线（等温线），在连续逆流解吸时，有机萃取剂解吸所需的理论塔板数比硫酸解吸少^[8.50]。同时，有机萃取剂解吸过程中，由于有机萃取剂的萃取作用，增加了解吸过程对铀的选择性。因此，有机萃取剂解吸对铀有纯化作用，只要选择合适的有机萃取剂，就可以使铀达到核纯。

由于有机萃取剂解吸采用的是与水不混溶的有机相，在柱上解吸时，有机相由上而下在排除树脂床层内水相的同时进行解吸反应，最初出料的解吸液中铀浓度最高，然后随解吸过程的继续，树脂铀含量逐渐降低，解吸液中的铀浓度逐渐下降，典型的解吸曲线见图 8-20 的曲线 1^[8.50]。

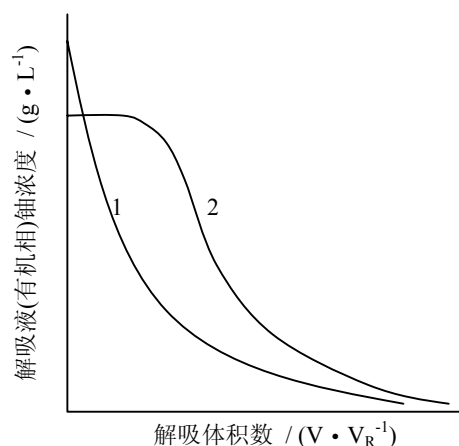


图 8-20 有机萃取剂解吸的典型解吸曲线

当树脂的铀含量足够高，使解吸剂（有机相）中的铀浓度达到有机萃取剂的饱和浓度时，形成图 8-20 的解吸曲线 2，即：解吸初期流出的解吸液（有机相）成为铀的饱和有机相，解吸曲线出现一个平段。在固定床解吸设备中，一般以流出的解吸液中铀浓度为 0.05 g/L ~ 0.1 g/L 作为解吸终点；在移动床连续逆流解吸设备中，可以通过物料平衡选定和控制两相流比，使解吸液（有机相）始终达到饱和状态，提高解吸剂的利用率。

对于阴离子交换树脂上吸附的硫酸铀酰配合物，既可以采用胺类萃取剂解吸，也可以采用酸性磷类萃取剂解吸。由于在树脂内部溶液中铀主要以硫酸铀酰阴离子形式存在，胺类萃取剂可以从树脂内部溶液中萃取硫酸铀酰阴离子，而酸性磷类萃取剂只能从树脂内部溶液中萃取 UO_2^{2+} 阳离子。因此，酸性磷类萃取剂达到萃取平衡所需的时间比胺类萃取剂长，在柱上试验的条件下，酸性磷类萃取剂解吸所需的接触时间必然比胺类萃取剂解吸所需的接触时间长。

为了对不同解吸剂进行比较，在柱上解吸的条件下，采用相同的含铀树脂、相同的接触时间和相同的解吸终点进行试验，结果见表 8-21^[8.50]。

有机萃取剂解吸可以在固定床离子交换设备中进行，也可以在连续逆流移动床离子交换设备中进行，用相同铀含量的 201×7 树脂，分别进行固定床和连续逆流移动床的设备试验，试验结果见表 8-22^[8.50]。由表 8-22 可见，采用连续逆流移动床设备与采用固定床设备比较，具有节省解吸剂（有机相）和加快树脂周转的优点。

采用连续逆流移动床设备时，含铀树脂在进料之前需要过滤脱水，必须使水溶胀树脂颗粒间的夹带水量小于 5%，才能保证有机萃取剂的解吸效率。设备中树脂床层高度一般为 6 m，树脂在设备中停留时间必须大于 18 h，通过逆流解吸，解吸后树脂的铀容量可以

小于 1 mg/g 干树脂^[8.50]。

表 8-21 不同解吸剂的柱上解吸性能

解 吸 剂	总解吸 体积数 / (V · V _R ⁻¹)	解吸后 树脂含铀 / (mg · g ⁻¹)	总解吸 时间 / h	成品解吸液 铀浓度* / (g · L ⁻¹)
1 mol/L H ₂ SO ₄	13	0.079	52	5.95
0.15 mol/L 三脂肪胺 + 3 % 混合醇	14	0.37	56	5.24
0.30 mol/L 三脂肪胺 + 5 % 混合醇	10	0.775	40	7.45
0.1 mol/L D2EHPA + 0.05 mol/L TRPO	13	0.43	52	5.47
0.1 mol/L 季铵盐 + 5 % 仲醇	20	0.57	80	3.83

* 指全部解吸液中前一半解吸液的平均铀浓度

表 8-22 固定床和连续逆流移动床的比较

解 吸 设 备	固 定 床	连续逆流移动床
解吸总体积数 / (V · V _R ⁻¹)	17.35	9.5
解吸液铀浓度 / (g · L ⁻¹)	成品液(8.35 V/V _R) 6.23 贫 液(9.0 V/V _R) 0.83	6.5
树脂在设备中停留时间 / h	43.4	18

采用有机萃取剂解吸时，有机相（包括：有机萃取剂、添加剂和煤油）的损耗是一个重要的工艺指标。在使用固定床设备的三脂肪胺解吸铀的半工业试验中，在没有安排回收有机相措施的条件下，测定了有机相（包括：有机萃取剂、混合醇和煤油）的盘点损耗（包括跑、冒、滴、漏在内）。盘点结果表明，回收 1 kgU 损耗的有机相约为 0.51 kg；按所处理的树脂体积计算，损耗的有机相体积为所处理树脂体积的 2.22 %^[8.50]。如果在工艺流程中采取回收有机相的措施，可以回收其中的 60 % ~ 70 %，对于无法回收的萃取剂，在固定床设备条件下的分配比例见表 8-23^[8.50]。

表 8-23 有机萃取剂损耗的分配

项 目	三脂肪胺的损耗 / g	占总损耗的比例 / %
塔内水相	9.36	1.78
树脂粘附	70.30	12.08
设备及管道粘附	502.26	86.14
总 计	581.92	100.0

由表 8-23 可见，造成有机萃取剂损耗的主要原因是设备和管道的粘附，这是由于采用固定床设备时，吸附和解吸两个工序是在同一个设备中分别进行造成的。如果采用连续逆流移动床设备进行解吸，使吸附与解吸在两个设备中分别进行，设备和管道粘附有机相造成的有机相损耗就可以显著减少；同时，也可以比较方便地回收树脂粘附的有机相。

曾使用过不同规模的固定床设备，采用 0.15 mol/L 三脂肪胺的煤油溶液进行解吸的试验，试验结果见表 8-24^[8,50]。

表 8-24 不同规模固定床设备的有机萃取剂解吸试验

设 备 规 模	Φ 10.2×1000 mm	Φ 110×500 mm	Φ 300×1200 mm	Φ 600×2000 mm
树脂铀含量 / (mg · g ⁻¹)	114.2	53.44	53.44	87.5
树脂装入量 / L	0.050	2.7	22.6	250.0
树脂床层高度 / cm	60.0	29.4	32.8	100.0
解吸终点铀浓度 / (g · L ⁻¹)	0.076	0.092	0.068	0.110
总解吸体积数 / (V · V _R ⁻¹)	17.11	17.0	17.0	15.89
解吸后树脂铀含量/(mg · g ⁻¹)	<1.0	0.48	0.92	1.87
成品解吸液铀浓度 / (g · L ⁻¹)	5.08	3.62	3.82	4.27

有机萃取剂解吸虽然解吸效率不如硝酸盐和氯化物，但是基本与硫酸解吸相同，具有硫酸解吸相同的优点，却节省了硫酸。因此，有机萃取剂解吸可以取代硫酸解吸，尤其是为了从浸出液获得核纯的铀产品，采用有机萃取剂解吸是合适的。

8.4.5 离子交换树脂的中毒和再生

在从浸出液中吸附铀的过程中，阴离子交换树脂除了选择性的吸附铀以外，还可能吸附一些其它阴离子或中性分子，如果在解吸铀的过程中这些杂质不能被解吸，它们就会在树脂上积累。杂质阴离子积累的结果占据了树脂的官能团，会降低铀的吸附容量；有些杂质中性分子积累的结果会在树脂孔道中凝聚，阻塞交换离子的扩散通道。总之，这些在树脂上积累的杂质导致树脂吸附铀的容量下降，甚至于失去对铀的吸附能力，这种现象称为离子交换树脂的“中毒”。在工厂运行过程中，树脂中毒会导致设备周转紧张，成品解吸液质量下降，需要增加使树脂再生的设备和试剂消耗，提高了铀产品的成本。

中毒后的树脂必须采用合适的试剂（包括：无机试剂或有机溶剂）把导致中毒的杂质元素解吸下来，使树脂恢复吸附铀的性能，这种解吸过程称为：再生。

原则上讲，树脂所吸附的元素或离子，只要选择合适的试剂都是可以被解吸的，尤其是有机萃取剂解吸的方法，把配位机制引入离子交换过程，使许多用无机试剂无法解吸的元素有了解吸的可能性。但是，树脂材料本身的老化，会使再生的问题复杂化；同时，经济核算也是决定是否采取再生措施的主要因素。在实际上，经过经济核算，有时也宁可丢弃中毒树脂，以避免工艺过程复杂化。

8.4.5.1 离子交换树脂的硅中毒

铀矿石中存在大量硅酸盐和硅铝酸盐，虽然在硫酸浸出过程中只有很少部分溶解，但是在铀的硫酸浸出液中仍然存在一定量的硅。

溶液中硅一般以硅酸形式存在，硅酸是一种弱酸，一级电离常数 $K_1 = 10^{-9.9}$ ^[8,51]，硅酸在溶液中的状态与溶液的酸、碱性有密切关系。在浓酸条件下形成阳离子 $[\text{Si}(\text{OH})_4\text{H}]^+$ （即 H_5SiO_4^+ ）；在 pH 值大于 9 的碱性溶液中形成阴离子 $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ （即 H_3SiO_4^- ）；在 pH 值小于 4 的低酸度溶液中硅酸主要以中性分子 H_4SiO_4 存在。因此，当阴离子交换树脂从硫酸

溶液中吸附铀时，会有少量中性分子的硅酸进入树脂。

上饶铀矿的实践表明，树脂吸附硅酸以后，虽然硅酸不占据树脂的官能团，但是由于硅酸尤其是聚合硅酸不溶于无机酸，在酸性溶液中也不能解聚，因此在铀的解吸过程中不能去除。当树脂不断循环使用时，硅酸会在树脂上逐渐积累，阻塞树脂的孔道，妨碍交换离子的扩散，降低铀的吸附速度，造成树脂吸附铀的操作容量下降，末级吸附塔工作时间缩短，见表 8-25 和表 8-26^[8.52]。

表 8-25 硅对树脂吸附铀容量的影响

循环次数	树脂 SiO ₂ 容量 / (mg · g ⁻¹)	树脂铀容量 / (mg · g ⁻¹)
1	17.63	55.53
2	37.20	38.51
3	65.00	30.00
4	87.09	24.73

表 8-26 硅对末级吸附塔工作时间的影

树脂 SiO ₂ 容量 / (mg · g ⁻¹)	末塔工作时间 / h	树脂穿透铀容量 / (mg · g ⁻¹)
2.75	33	5.29
29.0	27	4.90
43.0	20	3.97
75.0	14	-

树脂上硅的积累还会造成铀的解吸速度下降，解吸体积数增加，从而降低解吸液铀浓度，增加解吸剂用量，见表 8-27^[8.53]和表 8-28^[8.50]。

表 8-27 树脂硅含量对吸附和解吸铀的影响

树脂 SiO ₂ 容量 / (mg · g ⁻¹)	吸附铀穿透体积数 / (V · V _R ⁻¹)	吸附铀饱和体积数 / (V · V _R ⁻¹)	树脂铀饱和容量 / (mg · g ⁻¹)	解吸铀体积数 / (V · V _R ⁻¹)
新树脂	65	318	40.46	38
含微量硅	50	318	35.74	31
15	45	318	32.12	44
27.8	35	315	30.28	40

通过试验发现，树脂积累的 SiO₂ 含量超过 40 mg/g 干树脂时，不仅对铀的吸附会产生严重的影响，使吸附铀的穿透体积数明显减少和树脂吸附铀的饱和容量下降，而且会对树脂上铀的解吸（包括：无机酸或盐的解吸，或有机萃取剂解吸）产生严重的影响，使解吸体积数明显增加，从而增加了解吸剂的消耗，也使树脂上吸附的铀不能被完全解吸，降低了铀的解吸率^[8.50]。必须采用再生的方法从树脂上去除硅酸，才能恢复树脂对铀的吸附和解吸性能。

表 8-28 树脂硅含量对有机萃取剂解吸铀的影响

树脂 SiO ₂ 容量 /(mg · g ⁻¹)	解吸铀体积数 /(V · V _R ⁻¹)	总解吸时间 /h	解吸后树脂铀容量 /(mg · g ⁻¹)	成品解吸液铀浓度 /(g · L ⁻¹)
16.8	16	48	0.68	5.86
34.4	16	48	1.87	4.27
48.0	17	51	2.57	4.00
64.0	18	54	12.63	2.02
90.4	20	80	19.20	1.22

应当指出,造成树脂硅中毒的原因,不仅是因为树脂吸附硅酸的中性分子,而且与硅酸在溶液中的聚合有关。

溶液中的硅酸浓度超过该体系中无定形二氧化硅的溶解度时(例如:在纯水中的溶解度为 150 mg/L),硅酸将发生聚合。低聚合硅酸,即:低分子量的硅酸化合物,例如:单硅酸和二硅酸,由于可以用钼酸铵确定其含量,称为:AMR SiO₂(AMR 是 Ammonium Molybdenum Reactive 的缩写)。当溶液中的硅酸浓度较高时,溶液中的硅形成胶体硅,甚至以悬浮体形式析出。

一般来说,树脂在酸性溶液中,只可能吸附中性分子形式的低聚合硅酸,D. A. Everest 曾指出,离子交换树脂吸附硅酸的量与溶液中的 AMR SiO₂ 浓度成正比,而与溶液中总硅浓度无关^[8.54]。

一般来说,溶液中 AMR SiO₂ 浓度小于 0.5 g/L,树脂上吸附的硅很少。实验表明,溶液中 AMR SiO₂ 浓度超过 1 g/L,虽然在溶液放置时由于硅酸聚合,溶液中 AMR SiO₂ 的浓度逐渐下降,但是树脂吸附的硅量却在增加,随放置时间的增加达到最大吸附量后再逐渐下降,这表明某种聚合度的硅酸更容易被树脂所吸附^[8.52]。当树脂吸附硅达最大量时,对溶液中聚合硅酸的分子量进行测定的结果表明,溶液中以 SiO₂ 计的平均分子量约为 200 的聚合硅酸最容易被树脂吸附^[8.53]。

溶液中硅酸聚合反应的速度不仅与溶液中的硅酸浓度有关,而且与溶液的 pH 值有密切关系,如果用溶液中 AMR SiO₂ 浓度从原始的 C₀ 降低到 (C₀+C_E)/2 所需的时间 τ 表示聚合反应的速度(C_E 为聚合平衡时的 AMR SiO₂ 浓度),τ 越大,聚合反应速度越慢。实验表明,ln τ 与溶液 pH 值的关系呈 N 形曲线,见图 8-21^[8.55]。

由图 8-21 可见,溶液的 pH 值约 2.5 时,ln τ 达到峰值,即:聚合反应速度最慢,此时溶液中的硅酸主要是低聚合的中性分子。树脂从 pH 值小于 2.5 的溶液中吸附低聚合硅酸后,由于树脂内部溶液的 pH 值比外部吸附液高(当外部溶液的 pH=2 时,树脂内部溶液的 pH=4^[8.55]),硅酸在树脂内部溶液中加速聚合,成为高聚合硅酸并在树脂中沉积,阻塞树脂孔道,这就是树脂硅中毒的原因。吸附后对饱和树脂进行水冲洗,提高了树脂内部溶液的 pH 值,也加速硅酸的聚合。

应当指出,树脂所吸附硅酸的聚合度和吸附量与树脂物理孔和凝胶孔的大小有关,大孔型树脂比凝胶型树脂容易吸附硅,选择合适的树脂可以降低树脂对硅酸的吸附量。实验还发现,不同型式的 201×7 树脂吸附硅量不同,见表 8-29^[8.53]。

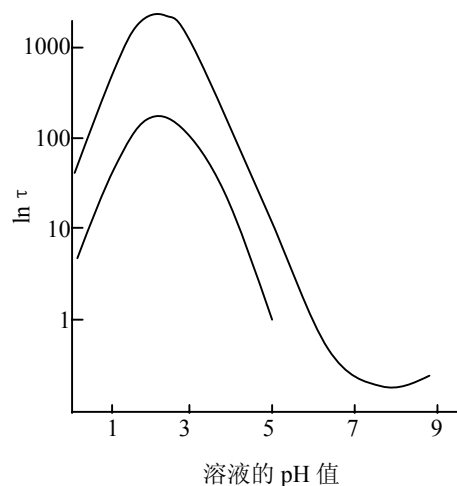


图 8-21 $\ln \tau$ 与溶液 pH 值的关系

表 8-29 不同型式的 201×7 树脂吸附硅酸的结果

树脂型式	硫酸铈酰型	NO_3^-	Cl^-	$\text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$
吸附 SiO_2 的量 / %	3.0	5.4	6.6	7.2

由表 8-29 可见，201×7 树脂吸附铈成为硫酸铈酰型以后，吸附的硅量显著减少。因此，采用固定床清液吸附时，柱底树脂含硅量比柱顶树脂含硅量高；树脂从不含铈溶液中吸附的硅量比从含铈溶液中吸附的硅量高。

溶液中的 F^- 离子对硅酸的聚合有一定的影响。实验表明，溶液中 $[\text{F}^-]/[\text{SiO}_2]$ （摩尔比）在 0.3 ~ 0.7 的范围内，硅酸聚合速度最快。因此，调节和控制溶液中 $[\text{F}^-]/[\text{SiO}_2]$ （摩尔比）= 0.3 ~ 0.7，放置一天，使溶液中的硅酸加速聚合为高聚合硅酸大分子，从而使硅酸难于进入树脂，是减少树脂对硅酸吸附量的有效方法^[8.55]。

为了减少树脂对硅的吸附量，应当在矿石浸出时减少硅的溶解（例如：采用浓酸熟化浸出），从而降低浸出液中的硅浓度。

矿浆吸附时，增加矿浆的液固比，实质上既降低了液相的硅浓度，也促使液相硅的聚合，可以减少树脂对硅的吸附量，这也是衡阳铈厂的硅中毒现象不如上饶铈矿严重的原因之一。

树脂在连续逆流离子交换设备中与吸附液的接触时间比在固定床设备中少，也可以减少树脂对硅的吸附。

氢氧化钠是溶液中聚合硅酸的有效解聚剂，采用 3 % ~ 5 % 的 NaOH 溶液可以从树脂上解吸硅，硅的去除率达到 90 % 以上，使硅中毒树脂再生。也可以采用 NaCl + NaOH 溶液从树脂上解吸硅，由于降低了 NaOH 的用量，对保证树脂的使用寿命有利。

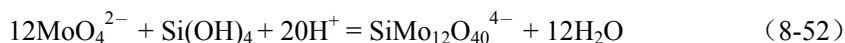
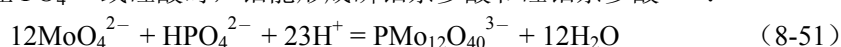
由于聚合硅酸在碱性介质中能被解聚，因此用阴离子交换树脂从碱性浸出液中吸附铈时，很少发生硅中毒。

8.4.5.2 离子交换树脂的钼中毒

钼是铀矿石中常见的元素之一，常以硫化物形式（例如：辉钼矿）存在，当用硫酸浸出时，钼以阴离子形式转入溶液，因此它可能从溶液中被阴离子交换树脂吸附，占据树脂的官能团，造成树脂吸附铀容量的下降。

在水溶液中钼的存在状态很复杂，与溶液的 pH 值有密切关系。当溶液的 pH 值大于 6.5 时，溶液中的钼主要以 MoO_4^{2-} 的形式存在；当溶液的 pH 值小于 1.5 时，溶液中的钼主要以 MoO_2^{2+} 的形式存在，在硫酸溶液中可能形成 $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ [8.53]；当溶液的 pH 值在 2.0 ~ 6.5 的范围内，由于溶液中钼的聚合作用，形成各种聚合物，这些聚合物能以水合形式或部分质子化形式（例如： $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ 或 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ ）存在。因此，钼的存在形式十分复杂，但是主要是以七聚钼酸阴离子（ $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ）或八聚钼酸阴离子（ $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ）的形式存在，何者为主，与溶液中的钼浓度有关 [8.56]。

当水溶液中存在 PO_4^{3-} 或硅酸时，钼能形成磷钼杂多酸和硅钼杂多酸 [8.56]：



钼的同多酸（ $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 或 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ）和钼的杂多酸（ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 或 $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ）都可能被树脂吸附，而且它们在溶液中的氧化-还原电位低于 530 mV 时，可以被还原成称为“钼蓝”的蓝色聚钼酸（ $\text{Mo}_2^{(\text{V})}\text{Mo}_4^{(\text{VI})}\text{O}_{18}^{2-}$ ） [8.56]。无论是被树脂吸附的钼蓝，还是树脂上的六价钼聚合物在光化作用下生成的钼蓝，都难以解吸；只有采取氧化的方法，把树脂上的五价钼氧化为六价钼，才能被解吸。

强碱性阴离子交换树脂对钼有较大的亲和力，吸附液中的钼浓度超过 20 mg/L，树脂吸附的钼就对吸附铀产生影响，随吸附液中的钼浓度提高，铀的穿透体积减少，树脂吸附铀的容量下降。实验表明，从含钼 60 mg/L ~ 80 mg/L，含铀 300 mg/L ~ 400 mg/L，pH = 1.8 ~ 2.1 的溶液中用 201×7 树脂进行吸附，只经过三个吸附-解吸循环，树脂的铀容量就下降 30%；十个循环后，树脂上钼的积累量达到 11.3%，树脂铀容量减少了 2/3 [8.53]。

抚州铀矿采用 1 mol/L H_2SO_4 解吸时，树脂上吸附的钼只有部分解吸，既造成树脂上钼的积累，又影响产品质量。采用 $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 可以解吸树脂上积累的钼，消除树脂的钼中毒，效果很好 [8.57]。采用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 也可以有效地从树脂上解吸钼，同时也能解吸部分硅 [8.58]。衡阳铀厂采用 10% $\text{NH}_4\text{OH} + 10\%$ NaNO_3 解吸钼的效果也很好，解吸后树脂上残存钼小于 5 mg/g 干树脂 [8.53]。

为了控制吸附液中的钼浓度，需要采用配矿的方法控制浸出铀矿石的钼品位，降低浸出液中的钼浓度。如果浸出液中钼浓度过高，可以采用活性炭吸附钼的方法或用硫化物从溶液中沉淀钼的方法，减少溶液中的钼浓度，使吸附液中钼浓度降低到 20 mg/L 以下。

8.4.5.3 离子交换树脂的有机物中毒

可能使离子交换树脂中毒的有机物是指在铀的浸出液中存在，不能与铀发生任何反应（包括配位反应），能被树脂吸附（包括：占据树脂的官能团；或在树脂内部沉积，阻塞离子通道）的一类有机物。这类有机物来源很广，包括：铀矿物中各种生物或微生物的残骸及其在地质条件下演变的产物，总体上可以分为：以含氮物质和阳离子表面活性物质为代表的阳离子交换物，以及含羟基、酚基或酮基的阴离子交换物。目前，对于能使树脂中毒

的有机物组成还没有完全搞清楚，许多文献上笼统地用“腐植酸（盐）”作为代表。

通过分析^[8.59]，认为腐植酸（盐）是含有羧基、羧酸盐离子；酚、醇羟基；醌、酮（或酯）的羰基等含氧官能团，能够通过氢键连接，形成具有一定稳定性多聚结构的有机高分子，分子量从几百至几万。在树脂内部的腐植酸（盐）可能占据部分官能团，也可能通过氢键相互连接成呈海绵状结构的更大分子，阻塞树脂的孔道。

由于腐植酸（盐）的分子量比较大，因此大孔型树脂比凝胶型树脂更容易吸附腐植酸（盐）。一般来说，溶液的 $\text{pH} = 6 \sim 12$ 范围内，树脂吸附的腐植酸（盐）达到最大值。201×7 树脂可以从中性或弱碱性溶液中吸附腐植酸（盐），在处理矿坑水或从碱性浸出液中吸附铀时，都会发生腐植酸（盐）中毒的现象。吸附了腐植酸（盐）的树脂颜色由浅黄色逐渐变为黑褐色，使离子交换树脂的铀容量明显下降。

被腐植酸（盐）中毒的树脂，最好的解毒方法是氧化，采用 H_2O_2 或 NaClO 可以有效地氧化树脂上的腐植酸（盐），但使用时要控制用量，避免树脂被破坏。采用 1 mol/L NaOH 可以使树脂再生，提高温度可以提高再生效率。

当吸附液中存在腐植酸（盐）时，采用活性炭或多孔结构的吸附剂进行预处理，是防止树脂被腐植酸（盐）中毒的好方法。当保存树脂（新树脂或含铀树脂）时，要避免由于树脂表面霉菌滋生，造成树脂孔隙被阻塞，影响树脂的使用。

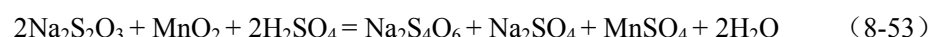
8.4.5.4 离子交换树脂的连多硫酸盐中毒

连多硫酸盐是属于通式为 $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ 的多硫代化合物，其中 $x = 2 \sim 6$ 。它会被阴离子交换树脂吸附，并占据树脂的官能团，从而降低铀的吸附容量。

铀矿加工过程中，连多硫酸盐的主要来源是铀矿石中的硫化物。

用碳酸钠浸出铀矿石时，黄铁矿可能形成氢氧化铁和碱金属硫化物；后者会迅速被氧化生成连多硫酸盐或硫酸盐。南非一些铀工厂以金的氰化尾矿作为提取铀的原料，由于尾矿中含有 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SCN^- ，当采用硫酸浸出铀时，它们就转化为连多硫酸盐，造成树脂中毒^[8.44]。

采用硫酸浸出铀矿石时，如果采用较强的氧化剂，也可能生成硫代硫酸盐，并进一步转化为连多硫酸盐。例如：在 $\text{pH} = 2$ 的酸性溶液中，97 % 的硫代硫酸盐可以被二氧化锰转化为连四硫酸盐^[8.53]：



在强烈的空气搅拌浸出条件下，也会有少量连多硫酸盐产生。

吸附液中的连多硫酸盐（ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ）浓度超过 50 mg/L ，就会发生树脂中毒现象^[8.53]。只要铀矿石中存在硫化物，从碱性浸出液中吸附铀，容易发生连多硫酸盐中毒；但是从强烈氧化条件下得到的酸性浸出液中吸附铀，也会发生连多硫酸盐中毒。

由于连多硫酸盐可以与许多试剂反应，例如：硫化物、亚硫酸盐等，因此中毒树脂很容易再生。常用的再生方法有^[8.53]：（1）先用氢氧化物处理，使树脂上的连四硫酸盐转化为与树脂亲和力较小的连三硫酸盐；再用氯化钠溶液解吸树脂上残留的连三硫酸盐和硫代硫酸盐。（2）用含硝酸超过 0.5 mol/L 的硝酸铵溶液作为树脂上铀的解吸剂，在解吸铀的同时，把树脂上的 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 氧化为 SO_4^{2-} ，需要注意的是：如果解吸剂中硝酸的量不足，树脂中的 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 会转化为 S^0 ，使元素硫在树脂中沉积。一旦出现元素硫在树脂中沉积，需要采

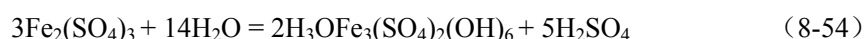
用氢氧化钠处理,使元素硫转化为多硫化物,然后用氯化钠解吸^[8.54]。

8.4.5.5 离子交换树脂的铁矾中毒

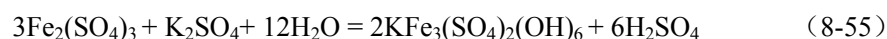
离子交换树脂的铁矾中毒是一种不常见的中毒现象,在采用清液固定床吸附的兴城铀矿曾出现过铁矾中毒现象^[8.60]。

当吸附液中 Fe^{3+} 浓度超过 3 g/L 和 K^+ 浓度超过 0.1 g/L,适当加温(例如:用石灰乳中和浸出液时,温度可以高达 70℃),就可能形成乳黄色的铁矾结晶(黄钾铁矾或草黄铁矾)^[8.53]。由于铁矾在吸附液中生成过程缓慢,在树脂吸附铀的过程中可能在树脂表面沉积并包裹树脂,甚至造成树脂结团,影响离子交换的传质过程。

铁矾是一类难溶化合物,通式为 $\text{MeFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$,其中 Me 为 K、Na、Pb、Ag 等一价阳离子。铁矾的生成取决于 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的水解,一定浓度的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,在合适的溶液 pH 值和温度条件下,可以生成草黄铁矾:



当温度 85℃ ~ 90℃,溶液 pH = 1.5 ~ 2.0 时,生成黄钾铁矾:



由上所述,减少溶液中 Fe^{3+} 浓度是防止铁矾生成的重要方法,包括把溶液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,或加入磷酸盐^[8.60],都可以有效减少溶液中 Fe^{3+} 浓度。降低浸出液中和温度和降低吸附液的 pH 值,也可以减少铁矾的生成。

用 1 mol/L NaCl + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液洗涤树脂,就可以把包裹树脂的铁矾洗掉,洗涤效率可达 90%,处理后树脂的铁含量低于 1%,树脂恢复原来的吸附性能^[8.53]。

8.4.5.6 离子交换树脂的钴氰化物中毒

离子交换树脂的钴氰化物中毒只在从氰化法提金的尾矿中提取铀时才会发生。在南非的金矿石中钴是常见元素,用氰化法提金时,钴以钴氰配合阴离子形式溶解,但仍有相当量留在尾矿中;用硫酸浸出尾矿提取铀时,虽然部分钴转化为硫酸钴,但仍有少量钴氰配合阴离子进入铀的浸出液,在树脂吸附铀的同时,钴氰配合阴离子也可以被树脂吸附。

吸附液中钴氰配合阴离子超过 1 mg/L 就可能使树脂中毒^[8.61],用 Amberlite IRA-400 树脂提取铀时,树脂的钴含量达到 1%,铀的操作容量就下降 15%^[8.44]。树脂发生钴中毒很难再生,需要用 50% 硫氰酸铵溶液才能完全解吸树脂上的钴氰配合阴离子^[8.53]。

对树脂被钴氰化物中毒的机理进行了广泛的研究,一般认为钴以钴氰配合阴离子形式被吸附,在树脂上 CN^- 与 Co 的原子比为 6:1,一个钴原子占据三个官能团^[8.61]。但是二价钴的氰合阴离子 $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ 很容易被空气氧化为 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$;三价钴的氰合阴离子 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 很容易解吸,都不是钴中毒的主要原因。C. A. Flemmy 认为,三价钴的氰合阴离子 $[\text{Co}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 是引起钴中毒的主要原因,但是不符合树脂上一个钴原子占据三个官能团的实验事实^[8.53]。

要避免树脂发生钴氰化物中毒,根本的办法是在处理金-铀矿时,应当先提取铀,后提取金。

由于采用各种无机酸、碱解吸树脂上的钴氰配合物都很不理想,即使采用硫氰酸铵解吸,也需要长时间高温处理。因此,当树脂上的钴含量达到 2.0% ~ 2.5% 时,南非的一些工厂就用新树脂替换中毒树脂^[8.61]。

8.4.5.7 其它引起离子交换树脂中毒的物质

在铀的酸性浸出液中钛、钍、锆也是能引起离子交换树脂中毒的物质。

在硫酸溶液中，钛和锆能以配合阴离子形式被树脂吸附，由于树脂内部溶液的 pH 值较高而发生水解，沉积在树脂的孔隙中。一旦发生中毒，可以用浓酸解吸。

钍在硫酸溶液中也能形成配合阴离子，进入树脂后也会因为水解而沉积在树脂的孔隙中，但是它与三价铁的配合阴离子一样，与树脂的亲合力不如铀，因此很容易被树脂吸附的铀替换。

总之，采用阴离子交换树脂从铀的浸出液中提取铀，尽管树脂对铀的选择性很好，但仍然有一些杂质元素被树脂吸附。如果在解吸铀时，这些杂质元素不被解吸或只被部分解吸，就需要采取措施把残留的杂质元素解吸完全，使树脂恢复对铀的吸附性能。从进一步纯化铀的角度，这种分步解吸虽然增加了工序，有时也是必要的。

8.5 从溶液中回收铀的离子交换设备

从铀的浸出液（矿浆）中用离子交换技术提取铀，可以采用各种离子交换设备。几十年来，为适应料液特性，确保树脂相与溶液相之间的传质过程，不断改进设备的结构。因此，工厂应用的离子交换设备种类繁多，至今没有一个统一的分类方法。

离子交换设备的最大特点是存在固、液两相，即：树脂相和溶液相；处理矿浆时，又增加一个固相（矿石）。因此，各相的混合、分离和输送是离子交换设备必须考虑的基本要素。尤其矿浆吸附设备，需要考虑两个固相之间的混合和分离。固相的输送和计量，也是必须考虑的问题。

离子交换工艺涉及吸附、解吸和再生，可以采用一个设备，分步进行；也可以采用不同设备，分别进行。在实际操作中，由于不同工序所用试剂不同，为了避免混杂，需要在转换工序之前冲洗树脂，这也增加了设备的复杂性。

矿浆吸附（RIP）是离子交换技术的优势所在，各种矿浆吸附设备应运而生。我国自建立铀矿加工工业以来，除了兴城铀矿采用清液吸附以外，无一例外都采用矿浆吸附，包括：上饶铀矿、衡阳铀厂、抚州铀矿、赣州铀矿、仁化铀矿等。矿浆吸附（RIP）工艺的树脂损耗，按处理矿石量（t）计算，见表 8-30^[8.62]。

表 8-30 矿浆吸附（RIP）工艺的树脂损耗

厂、矿	矿浆吸附设备	树脂损耗的平均值* /(g·t ⁻¹)	年度最好水平 /(g·t ⁻¹)
衡阳铀厂	悬浮固定床吸附	78	62
上饶铀矿	空气搅拌固定床吸附	126	78
抚州铀矿	搅拌床连续逆流吸附	130	92
赣州铀矿	空气搅拌固定床吸附	117	98
仁化铀矿	空气搅拌固定床吸附	122	103

* 为 1980 年 ~ 1988 年的统计平均值

为了减少树脂损耗，有利于树脂与矿石颗粒分离，一般要求矿浆中 95 % 以上的矿石

颗粒为一200目。在离子交换设备中，操作时的树脂床层可以分为：

(1) 密实床。特征是树脂颗粒之间相互接触，起着相互支撑的作用。树脂床层的空隙率与树脂的粒度分布有关，一般为0.4左右。树脂床层可以是静止状态（固定床），也可以呈整体连续移动状态（移动床）。密实床主要是利用溶液在树脂间的运动，实现树脂与溶液的接触，操作中应当尽可能避免沟流造成的溶液短路，提高树脂利用率。由于树脂密实床的空隙率较小，为避免树脂床层空隙被矿石颗粒阻塞，密实床只能应用于处理固体（矿石颗粒）含量小于50 mg/L的清液。

(2) 流化床。树脂被上升液流分散（悬浮），分散程度或树脂床层的空隙率由液流的上升速度决定，正常操作的树脂床层空隙率为0.6~0.8，在此条件下，树脂在床层中均匀分布，并能自由沉降。流化床可应用于处理固体（矿石颗粒）含量为50 mg/L~10000 mg/L的浑浊液，以及密度小于树脂的矿浆。一般来说，流化床只能处理固体（矿石颗粒）含量不超过8%的矿浆。

(3) 搅拌床。树脂与溶液（或矿浆）在机械或空气搅拌作用下，均匀混合。一般在吸附操作时，树脂含量不超过10%；在解吸操作时，树脂含量可达30%。可以采用筛分方法，用0.4 mm的筛网使0.6 mm~1.2 mm的树脂与溶液（或矿浆）分离，分离后的树脂可以保留在设备中，也可以与溶液（或矿浆）逆流运动。搅拌床可以应用于处理固体（矿石颗粒）含量达到40%~50%的矿浆。

离子交换设备的高度与直径之比较大者称为塔（或柱），高度与直径之比较小者则称为槽，并没有严格规定。搅拌床的离子交换设备一般都称为槽。

8.5.1 固定床离子交换设备

8.5.1.1 树脂不转移的固定床离子交换设备

固定床离子交换设备一般是钢制的圆柱形耐压容器，垂直安装，通过阀门与各种溶液管道连接。设备中树脂以密实床形式被承托物支撑，一般承托物是安放在钢制假底上的经过破碎和筛分的碎石。树脂床层的上部留有用水反冲洗涤树脂所需的空间，树脂在设备操作过程中不移动（固定床），在不同时间分别进行吸附-洗涤-解吸-洗涤-再生-洗涤-吸附的循环操作。这类设备一般用于清液吸附，设备结构的示意图见图8-22^[8.63]。

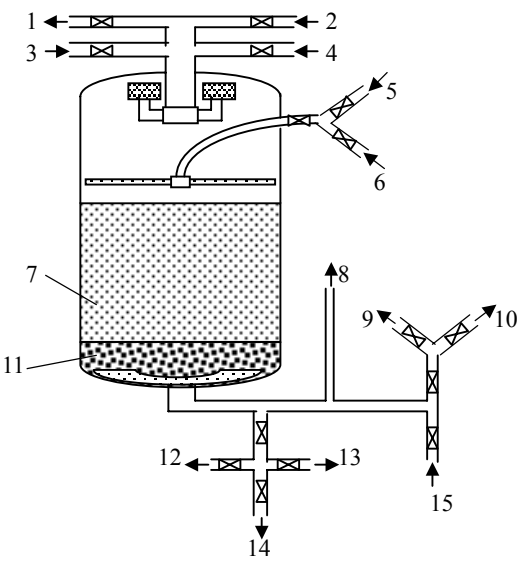
工业用的固定床离子交换设备一般直径为1.8 m~2.7 m，高为3.6 m~4.5 m；常用的固定床离子交换设备尺寸为 $\phi 2.1\text{ m} \times 3.6\text{ m}$ ，或 $\phi 2.4\text{ m} \times 4.3\text{ m}$ ，设备内树脂体积为 $5.6\text{ m}^3 \sim 8.5\text{ m}^3$ ，树脂床层高度为1.5 m~1.8 m^[8.64]。

在单个固定床离子交换设备中，采用正常溶液流速和+48目树脂的条件下，溶液通过树脂床层的压力降为0.0345 MPa~0.069 MPa^[8.64]。在常压输送的多塔操作条件下，由于压头损失使溶液通过树脂床层的流速受到限制，从而降低了固定床离子交换设备对吸附液的处理量。实际上，在常压条件下多塔串联时，溶液与树脂的接触时间远超过离子交换动力学要求的反应时间，即使吸附液流速提高到0.25个树脂床体积/min，仍然可以满足吸附反应的要求，因此提高固定床离子交换设备的吸附液处理量是可能的。

一般来说，固定床离子交换设备采用密实床吸附，设备结构简单，树脂磨损少（每年的树脂磨损小于5%^[8.29]），传质效率高。

固定床离子交换设备系统一般由3~4个设备为一组，串联连接。采用“转圈”的方

式进行操作，见图 8-23^[8.63]。



1 反冲洗涤树脂后的溶液，2 含铀吸附液，3 洗涤水，4 上一柱吸附后的溶液，5 返回的解吸液，
6 新解吸剂，7 树脂床层，8 吸附后的溶液（去下一柱），9 废液，10 含铀较多的废液，11 卵石层，
12 用于返回的解吸液，13 解吸成品液，14 返回浸出液储槽，15 反冲洗涤水

图 8-22 固定床离子交换设备结构示意图

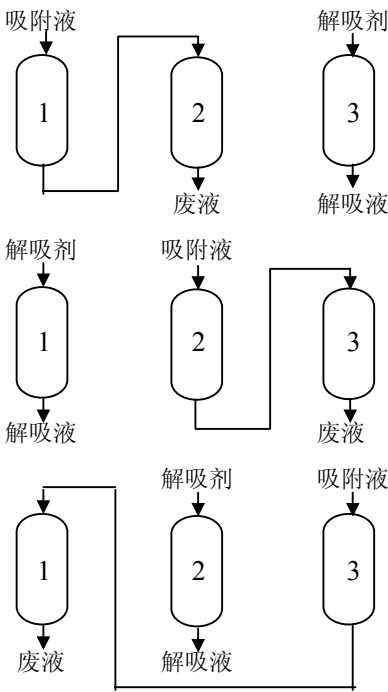


图 8-23 三塔一组的“转圈”操作

由图 8-23 可见, 首先 1[#]、2[#] 两塔串联吸附, 3[#] 塔解吸, 在 2[#] 塔穿透时, 1[#] 塔达到饱和, 3[#] 塔解吸结束; 然后 2[#]、3[#] 两塔串联吸附, 1[#] 塔解吸, 在 3[#] 塔穿透时, 2[#] 塔达到饱和, 1[#] 塔解吸结束; 最后 3[#]、1[#] 两塔串联吸附, 2[#] 塔解吸, 在 1[#] 塔穿透时, 3[#] 塔达到饱和, 2[#] 塔解吸结束; 继续循环(转圈)操作。为了保证顺利操作, 解吸与解吸后树脂冲洗时间之和必须小于吸附与吸附后树脂冲洗时间之和。为提高解吸剂的利用率, 全部解吸液分为成品液和贫液, 贫液返回下个解吸塔解吸。

采用固定床离子交换设备系统时, 各工序常用的溶液流速见表 8-31^[8.64]。

表 8-31 固定床离子交换设备系统的溶液流速

工序(溶液)	溶液流速 / (体积数 • min ⁻¹)	溶液与树脂接触时间 / min
吸附(吸附液)	0.0535 ~ 0.12	3.3 ~ 7.5
解吸(硝酸盐)	0.02 ~ 0.334	12 ~ 20
(氯化物)	0.04 ~ 0.067	6 ~ 10
水洗(水)	0.02 ~ 0.067	
反洗(水)	0.08 ~ 0.134	

* 体积数 = 溶液体积 / 树脂床体积

兴城铀矿采用 5 个 $\phi 1.4\text{ m} \times 2.8\text{ m}$ 的固定床离子交换设备, 组成吸附-解吸系统。每个设备有效容积为 3 m^3 , 树脂体积为 2 m^3 , 树脂床层高度为 1.5 m ; 采用三塔吸附、一塔解吸, 循环操作。当进料吸附液铀浓度为 150 mg/L 左右, 201×7 树脂吸附铀的饱和容量达到 60 mg/g 干树脂, 折合处理 1 t 矿石平均消耗树脂 54.3 g 左右。

8.5.1.2 树脂转移的固定床离子交换设备

在固定床离子交换设备中, 吸附、冲洗和解吸操作在同一个离子交换设备中进行, 通过开闭不同的阀门, 进行不同的操作, 因此设备系统的阀门多、管道复杂。为了允许反冲洗时树脂床层膨胀一倍, 在树脂床层的上部必须留有较大的空间, 降低了设备利用率。为克服这些缺点, 产生了把吸附、冲洗和解吸在不同的离子交换设备中进行的新方法, 即 Porter-Arden 移动床系统^[8.65]。方法的特点是通过树脂的整体转移, 在不同的设备中分别进行不同的操作。

Porter-Arden 移动床系统一般由 10 个塔组成, 其中的 6 个塔每 3 个串联成一组进行吸附, 另外 3 个塔串联为解吸塔, 剩下的 1 个塔用于冲洗饱和树脂。每组设备本身采用转圈方式的操作方法, 设备中树脂不移动(固定床), 只在塔内树脂达到饱和, 或树脂已完成解吸时, 才使树脂从一个设备中整体转移到另一个设备。由于有专用的反冲洗塔, 每个吸附或解吸塔中不需要留较大的空间, 可以增加设备中的树脂装载量, 因此增加了设备处理吸附液的能力。

但是, Porter-Arden 移动床系统中, 每个设备要增加用于转移树脂的装置, 总的操作中要增加树脂转移的时间。如果树脂转移不完全, 会造成吸附时铀的损失。同时由于树脂转移, 操作过程会增加树脂损耗, 一般每年需要补充 10% 左右的树脂^[8.29]。

由于 Porter-Arden 移动床系统比固定床离子交换设备系统有明显的改进, 因此许多铀

工厂中至今仍在使用的^{[8.66][8.67]}。尤其是三塔串联密实床解吸，增加了解吸床层的高度，有利于提高解吸液的铀浓度，可以配合连续逆流吸附系统使用。

8.5.1.3 应用于矿浆吸附的固定床离子交换设备

固定床离子交换设备用于矿浆吸附时，树脂床层必须采用搅拌床或其它形式，使树脂与矿浆能够均匀混合。在设备中树脂与矿浆通过筛网分离，树脂留在设备中不转移（固定床），矿浆在设备之间流动。在设备中的铀饱和和树脂，用水冲洗后，以密实床的形式进行解吸。整个吸附-解吸系统以转圈的方式循环操作。

8.5.1.3.1 空气搅拌吸附设备

空气搅拌吸附设备一般称为帕丘卡（Pachuca）吸附塔，设备结构示意图 8-24^[8.68]。

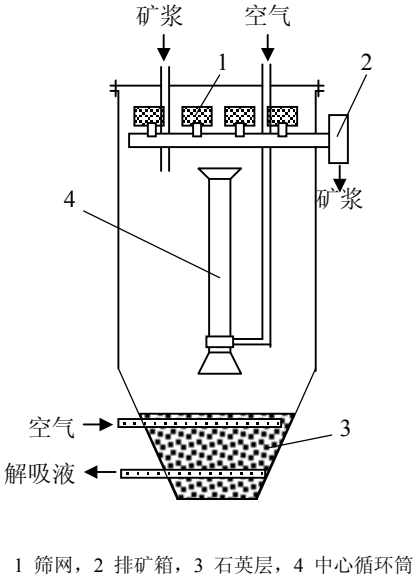


图 8-24 空气搅拌吸附设备（Pachuca）示意图

空气搅拌吸附设备依靠压缩空气使设备中的树脂与矿浆均匀混合，操作稳定可靠。塔的顶部有分离树脂与矿浆的梯形筛网，为了避免筛网阻塞，在筛网附近有正吹和反吹两组吹气管。分离后的矿浆由排矿箱进入吸附系统的其它设备，树脂留在塔内继续与流入的矿浆接触，直至吸附饱和为止。

空气搅拌吸附系统由 4 ~ 5 个设备组成，也采用转圈的操作方式。设备内的树脂达到吸附饱和后，用水冲洗掉设备内的矿浆，然后通入解吸剂进行解吸，解吸过程树脂呈密实床状态，从塔底排出解吸液。也可以把冲洗后的饱和树脂整体转移到另一个设备中进行解吸，几十年来，国内外围绕空气搅拌吸附塔分离矿浆和树脂的筛网结构，以及树脂整体转移的空气提升装置（包括：树脂在塔内提升，或引出塔外提升），进行大量研究工作，研制了各种结构的空气搅拌吸附塔^[8.69]。

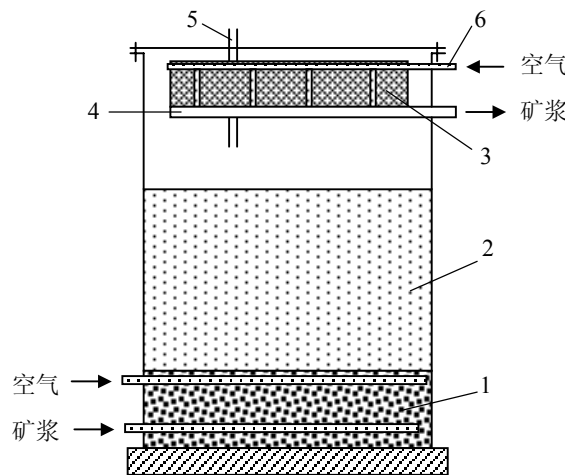
上饶铀矿采用 10 个 $\Phi 2.5\text{ m} \times 8\text{ m}$ 的空气搅拌吸附塔，每 5 个塔为一组，形成了两组吸附-解吸系统。每个空气搅拌吸附塔有效容积为 30 m^3 ，工作容积为 25 m^3 ，装载 201×7 树脂 5.5 t，底部石英层由不同粒度的石英砂铺垫，总厚度为 320 mm；每组都采用三塔吸

附一塔解吸，转圈循环操作。由于空气搅拌强度大，空气搅拌吸附塔可以处理的矿浆液固比为 $(3 \sim 4)/1$ ，因此设备处理能力大。但是，树脂损耗也比较大，折合处理 1 t 矿石平均损耗树脂 130 g 左右。

空气搅拌吸附塔是目前工业离子交换设备中能用于处理稠矿浆的重要设备，由于没有机械转动部件，因此维修简单，操作稳定，适应性较强。如果采用混合筛分系统在塔外分离树脂和矿浆，可以实现连续逆流吸附。

8.5.1.3.2 悬浮床吸附设备

悬浮床吸附设备的结构见图 8-25^{[8.29][8.68]}。



1 石英层，2 树脂悬浮层，3 筛网，4 上排浆系统，5 解吸剂进料管，6 空气吹管

图 8-25 悬浮床吸附设备结构示意图

悬浮床吸附设备，采用底部矿浆进料，通过不同粒度的石英砂铺垫的石英层，使矿浆均匀布料，在压缩空气和上升矿浆的作用下，树脂床层膨胀，树脂以悬浮状态均匀分布在矿浆中。在正常操作条件下，每个树脂颗粒只能在很小的空间范围内作随机运动，与流过的矿浆发生离子交换反应。吸附后的矿浆从塔顶排出，为了避免树脂被矿浆带出设备，需要控制矿浆的密度（不超过 1.1 kg/L）和矿浆上升的速度（不超过 10 m/h），并在塔顶安装带不锈钢筛网（筛孔 0.4 mm，筛网总面积 1.8 m²）的上排浆系统。为避免筛网被碎树脂阻塞，需要有空气吹管。分离后的矿浆进入吸附系统的其它设备，树脂留在塔内继续与流入的矿浆接触，直至吸附饱和为止。

进入悬浮床吸附设备的矿浆，其中全部矿石颗粒必须保证小于 200 目，矿浆中如果有大于 200 目的粗砂，就会在设备中沉降，从而阻塞石英砂层，妨碍矿浆的均匀布料，影响吸附效率。

悬浮床吸附设备系统，也采用转圈的操作方式，进行吸附-解吸循环。设备内的树脂达到吸附饱和后，用水冲洗掉设备内的矿浆，然后通入解吸剂进行解吸，解吸过程树脂呈密实床状态，从塔底排出解吸液。

衡阳铀厂采用 28 个 $\phi 4.5\text{ m} \times 9.3\text{ m}$ 的悬浮床吸附塔，每 7 个塔为一组，形成了四组吸附-解吸系统。每个悬浮床吸附塔截面积 16 m^2 ，工作容积 120 m^3 ，可装载 201×7 树脂约 20 t，树脂密实床层高 2.5 m，悬浮床层高 7 m 左右；底部石英层由五种不同粒度的石英砂铺垫，总厚度为 580 mm；每组都采用四塔吸附二塔解吸，循环操作。由于 201×7 树脂的密度在 $1.09\text{ kg/L} \sim 1.13\text{ kg/L}$ 范围内，悬浮吸附塔可以处理的矿浆液固比为 $(8 \sim 10)/1$ （固体含量为 $8\% \sim 11\%$ ），以处理 1 t 矿石计的树脂损耗平均为 70 g ^[8.29]。

悬浮床吸附设备无纵向搅动，吸附塔上下浓度梯度明显；没有机械转动部件，操作稳定，维修简单；搅拌强度小，树脂磨损少。

8.5.1.3.3 篮式矿浆吸附设备

篮式矿浆吸附设备是五十年代初研制成功，1955 年首先在美国投入工业生产，是铀工业应用矿浆吸附的第一个工业设备^[8.29]。

树脂装在以不锈钢为骨架的筛网篮筐中，要求 90 % 以上的树脂粒度达到 10 目 ~ 20 目，筛网的筛孔为 28 目。装载树脂的篮筐在流动的矿浆或解吸剂的长方形槽中，以 6 次/min ~ 12 次/min 的冲程上下移动。当篮筐向上移动时，篮筐中的树脂被压紧并挤出床层中的溶液；当篮筐向下移动时，树脂床膨胀使溶液可以自由通过。多数工厂使用 14 个槽，每槽有 2 ~ 10 个篮筐，见图 8-26^[8.64]。

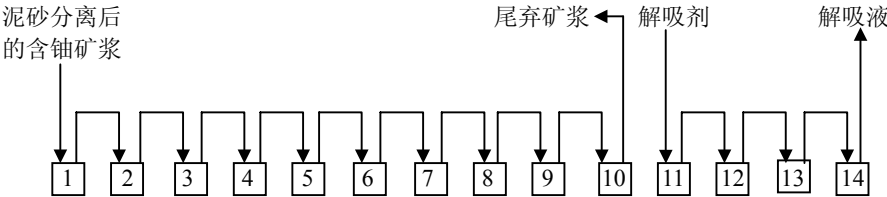


图 8-26 篮式矿浆吸附设备系统

由图 8-26 可见，整个系统分为两部分：1 ~ 10 槽为吸附段，11 ~ 14 槽为解吸段。操作时，利用空气提升器或利用高位差自流，使矿浆依此流经吸附段的每一个槽，从吸附段末槽（10 槽）排出尾弃。首槽树脂饱和后，该槽放空并用水冲洗树脂，成为设备系统的最末槽（15 槽）；2 槽成为吸附段首槽，完成解吸的 11 槽在用水冲洗树脂后，成为吸附段的末槽；如此转圈循环操作。

篮式矿浆吸附系统要求吸附段末槽树脂达到穿透时，首槽树脂达到饱和，控制通过矿浆的总体积与吸附段树脂总体积的比为 6 : 1，矿浆在吸附段的总停留时间为 100 min。要求矿浆中矿石颗粒为 -325 目，矿浆密度为 1.05 kg/L （或固体含量 8 %）。篮式矿浆吸附系统每年需要补充的树脂量为 $15\% \sim 20\%$ ^[8.29]。

8.5.2 连续逆流离子交换设备

连续逆流可以改善离子交换的传质过程，因此连续逆流离子交换设备是近代研究和应用比较广泛的一类离子交换设备。国内外研究并在生产上应用的设备种类繁多，既有应用于清液吸附的设备，而更多的是应用于矿浆吸附的设备。

采用连续逆流方式进行吸附的离子交换设备，由于载铀的树脂连续移出塔外，一般解

吸都在另一个设备，或同一设备的不同部分（例如：Higgins 离子交换设备）进行。由于解吸剂一般是清液，因此树脂以密实床形式进行解吸，解吸设备可以是连续逆流设备，也可以是固定床设备。

8.5.2.1 树脂密实床连续逆流的离子交换设备

这类设备中，树脂以密实床状态作类似活塞形式的连续移动，溶液在树脂床层的空隙中与树脂呈逆向运动，由于树脂床层空隙率小，这类设备只能处理清液。由于两相的轴向返混都很轻微，使设备接近理想的逆流操作，因此传质效率很高；在给定的处理量要求条件下，所需要的床层高度较低。

这类设备有两种操作方式：

（1）借助外力的作用，使树脂从塔底进入，强制性地向上移动，由塔顶排出；溶液从塔顶加入，由塔底排出。这种操作方式的优点是：树脂床层不受溶液流速的影响，因此设备处理能力较高；树脂床层移动比较均匀，床层内不易产生沟流，排出树脂时夹带的溶液少；有可能处理固体含量不高的浑浊液。

（2）树脂在塔顶加入，依靠重力作用以密实状态向下移动，由塔底排出；溶液从塔底加入，由塔顶排出。这种操作方式容易实现，动力消耗少。但是，树脂床层受溶液流速影响大，溶液流速稍大一些，树脂床层就会流化，因此限制了塔的处理能力；为了达到树脂床层向下移动时均匀和稳定，避免沟流，保证溶液在树脂床层截面上均匀分布，要求严格控制树脂排料量稳定。

8.5.2.1.1 希金斯（Higgins）离子交换设备

Higgins 离子交换设备是一个环形装置，其结构和工作原理见图 8-27^[8.70]。

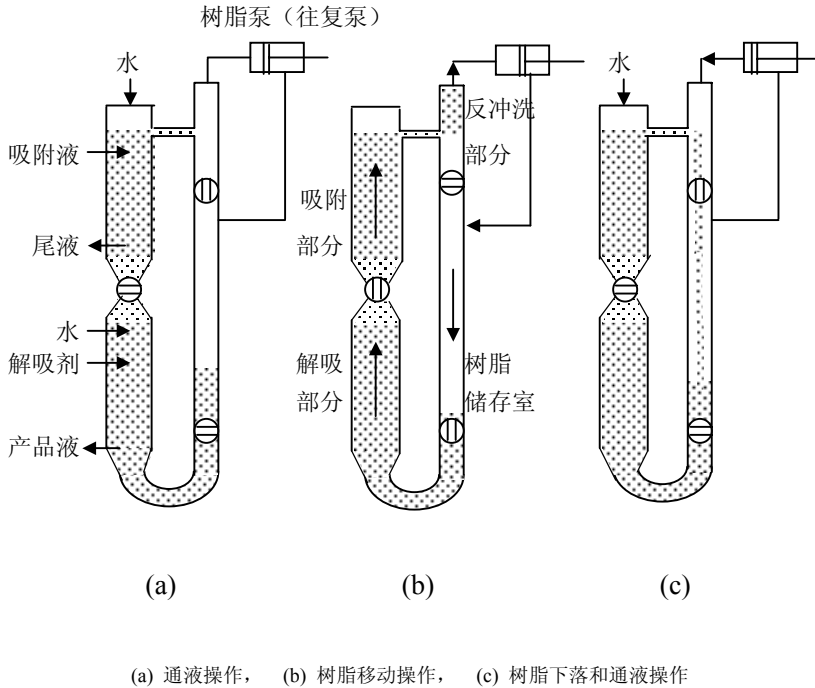


图 8-27 Higgins 离子交换设备工作过程示意图

Higgins 离子交换设备结构分为三部分，左上端为吸附段，左下端为解吸段，右边立管为循环树脂用的储存室，这些部分之间由阀门隔开。在设备中，树脂在吸附段和解吸段向上运动，与吸附液或解吸剂呈逆流接触。采用树脂泵（往复泵）迫使树脂按时移动，所有阀门和往复泵的开启和闭合都采取自动控制。

Higgins 离子交换设备操作按三步进行：

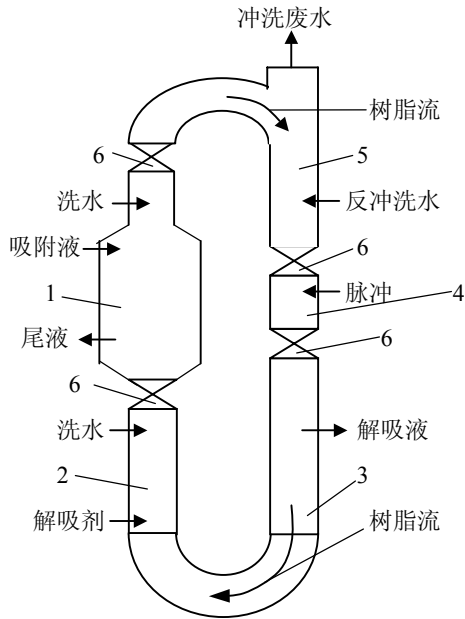
（1）工作位置（图 8-27(a)）。此时往复泵不动作，树脂不移动；洗水、吸附液和解吸剂分别通入，持续几分钟。

（2）树脂上移操作（图 8-27(b)）。此时洗水、吸附液和解吸剂停止通入；往复泵向吸入方向移动，迫使右边立管中的树脂压入左边解吸段的下端；同时，解吸段上端的经过解吸-洗涤后的树脂压入吸附段下端，吸附段上端经过水洗后的饱和树脂送到右边立管的上端；整个过程约 3 s~5 s。

（3）树脂下落并恢复通液（图 8-27(c)）。此时往复泵回压，使右边立管上端的树脂下落至储存室中；同时，洗水、吸附液和解吸剂恢复通入。

由于树脂上移操作（同时停止通液）时间很短，每次移动的树脂量较少，因此整个操作接近连续。

为了能用这种离子交换设备处理含悬浮固体的吸附液，对设备进行了改进，改进后的设备称为 Chem-Seps 系统（或 Higgins Loop CIX 系统），设备结构见图 8-28^[8,29]。



1 吸附段，2 漂洗段，3 解吸段，4 脉冲段，5 树脂储存段，6 阀门

图 8-28 Chem-Seps 系统设备示意图

在 Chem-Seps 系统中树脂依靠定时脉冲进行移动，操作方法与 Higgins 离子交换设备

相同。虽然 Chem-Seps 系统可以处理含悬浮固体的吸附液，但是吸附液含铀越低，为使树脂达到满意的铀容量，需要处理的溶液量越大，为了避免树脂床层阻塞，要求吸附液中所含悬浮固体量越少。

8.5.2.1.2 密实移动床吸附设备

为适应铀矿原地浸出的浸出液铀浓度低和处理量大的特点，前苏联在开发原地浸出工艺的同时开发了两种压力式离子交换设备，分别称为 C H K 吸附塔和 П И К 吸附塔。在塔内，加压的吸附液由下而上以较大流量通过树脂床层，从吸附段上部溢流；由于吸附段上部筛网阻止树脂向上运动，树脂被大流量溶液压实成密实床形式，只能在重力作用下从塔底排出。这类设备只能处理固体含量小于 1 g/L 的清液，设备结构见图 8-29。

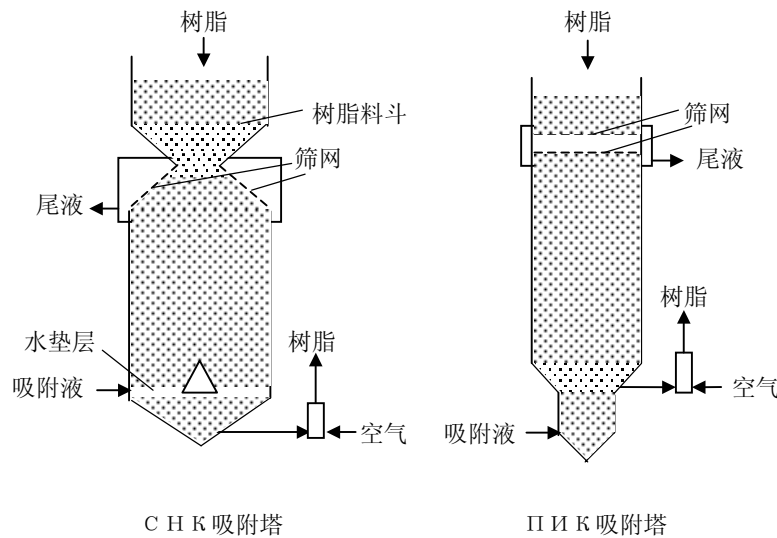


图 8-29 密实移动床吸附设备

伊宁铀矿曾采用悬浮床吸附方法处理原地浸出的浸出液，为了提高设备的吸附液处理量，1994 年和 1995 年采用直径为 300 mm 的 C H K 吸附塔，分别选用 201×7 和 263 树脂进行了现场中间试验，并在 1996 年投料试产。工业用 C H K 吸附塔高 13 m，其中密实床形式的树脂床层高为 6 m，树脂床层的最大压降为 0.167 MPa（其中：树脂床层静压力为 0.07 MPa，阻力为 0.097 MPa），通过加压克服树脂床层压降，使吸附液空塔线速度达到 45 m/h 左右。吸附液从塔底进料，由于吸附液进料空塔线速度很大，在吸附液进料口附近存在 20 cm ~ 25 cm 的水垫层（无树脂），对塔内均匀布水十分有利^[8.71]；树脂由塔顶的料斗进入塔内，受吸附液上托作用成为密实床，吸附铀以后树脂从塔底排出。为了减少铀的损失，在设备底部增加一个洗涤段用于洗涤载铀树脂^{[8.71][8.72]}。

试验表明，吸附液铀浓度 50 mg/L 左右时，树脂的工作容量达到 58 mg/g 干树脂 ~ 63 mg/g 干树脂，尾液铀浓度小于 1 mg/L^[8.71]。生产中为进一步提高树脂铀容量，采用载铀树脂移动床再吸附的方法，使树脂铀容量超过 70 mg/g 干树脂；然后采用多塔串联移动床解吸方法，得到解吸液铀浓度达到 30 g/L，树脂转型后返回吸附^[8.72]。

C H K 吸附塔全部操作要求自动控制。C H K 吸附塔的特点是利用外加压力，加大吸附液进料空塔线速度，从而提高吸附塔的处理能力。

8.5.2.2 树脂流化床连续逆流的离子交换设备

在塔式离子交换设备中，一般采用吸附液从塔底进入，树脂依靠重力由上而下的逆流运动方式。当吸附液的流速超过临界速度时，树脂就从密实床转变为流化床，均匀分布在溶液（或矿浆）中，这就是流化床离子交换设备，常被称为 CIX 装置。

流化床离子交换设备比固定床离子交换设备的处理能力大，可以处理清液，也可以处理矿浆，国内外有广泛的研究，研制了各种结构的设备^[8.29]。

但是，为了保证树脂依靠重力由上而下运动，流化床离子交换设备的吸附液流速必须小于树脂的自由沉降速度，如果处理矿浆，矿浆的密度必须小于树脂的密度。因此，无论是设备处理量，还是矿浆的固体含量都受到一定程度的限制。

8.5.2.2.1 穿流板式连续逆流离子交换设备

NIMCIX 塔是由南非国家冶金研究所研制成功的，它是对六十年代研制的 Cloete-Streat 塔的改进^[8.73]。USBM-MCIX 塔是美国矿务局研制成功的，它是在 Winchester 塔基础上的改进^[8.74]。这两种塔都使用多孔板（筛板）把塔截成一系列的隔室，孔的大小和开孔率由所处理的料液（溶液或矿浆）决定，料液通过孔板向上运动时的线速度（12 m/h ~ 48 m/h）高于在隔室内的线速度，使隔室内的树脂流化，并防止树脂进入下层隔室。料液周期性地瞬间中断，使树脂依靠重力进入下层隔室，并排出塔外。这种设备也称为：穿流板式连续逆流离子交换设备，既可用于吸附，也可用于解吸，设备的结构见图 8-30^[8.29]。

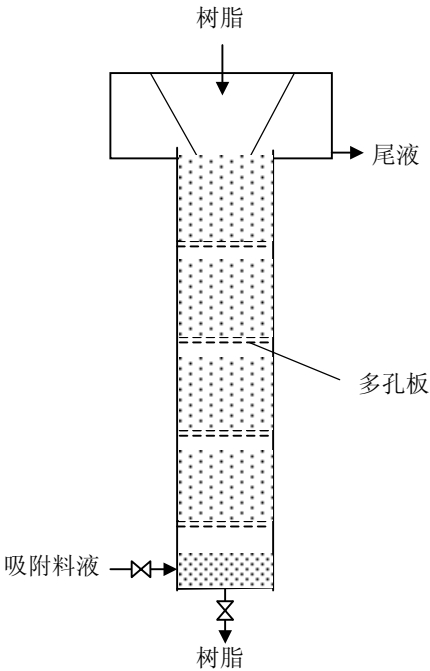


图 8-30 穿流板式连续逆流离子交换设备结构示意图

穿流板式连续逆流离子交换设备的塔顶有一个扩大部分,降低料液的线速度,避免树脂被料液带出。塔底可以增加一个树脂洗涤段,减少吸附料液的损失。

兴城铀矿采用两个穿流板式连续逆流设备,形成年处理矿石量为 33000 t 的清液离子交换系统。吸附塔为 $\phi 0.7\text{ m} \times 11.0\text{ m}$,装 201×7 树脂 2.5 m^3 (包括洗涤段),树脂的流化床层高 7 m;解吸塔为 $\phi 0.65\text{ m} \times 8.0\text{ m}$,树脂床层高 3.8 m,以密实床解吸。两塔的结构相同,筛板间距 400 mm,开孔率 30%,孔径 $\phi 15\text{ mm}$,在进液口下部有树脂洗涤段^[8.74]。

当吸附液铀浓度 $200\text{ mg/L} \sim 400\text{ mg/L}$,吸附液空塔线速度 28 m/h 时,树脂工作铀容量 78 mg/g 干树脂,尾液平均铀浓度 3.7 mg/L ,吸附效率为 98.8% ^[8.75]。

为了防止各隔室的树脂返混,使各隔室的树脂铀容量保持适当的梯度,可以采用筛板中心开孔的方法,在孔的上方安置一个底部为圆锥体、密度 1.02 g/cm^3 的浮球,在上升液流作用下,浮球浮起的高度可以由调节杆控制,这种设备称为:阻流式吸附塔。阻流式吸附塔的结构比穿流式吸附塔复杂,主要用于铀矿山的废水处理^[8.76]。

穿流板式吸附塔可以用于矿浆吸附,为了提高处理矿浆的含固量,需要采用密度较大的树脂。北京化工冶金研究院曾采用氯型密度为 1.13 g/cm^3 的 201×7 树脂与氯型密度为 1.18 g/cm^3 的 259×8 树脂,在 $\phi 0.07\text{ m} \times 7.5\text{ m}$ 的穿流板式吸附塔中进行矿浆吸附的比较试验。试验结果表明,当吸附矿浆的空塔线速度为 30 m/h 时, 259×8 树脂可以处理固体含量 7% 的矿浆,而 201×7 树脂只能处理固体含量 4% 的矿浆^[8.77]。

北京化工冶金研究院采用 $\phi 0.3\text{ m} \times 7.12\text{ m}$ 的穿流板式吸附塔进行了矿浆吸附中间试验,板间距 450 mm,开孔率 30%,孔径 $\phi 12\text{ mm}$;树脂流化床高度 5 m,洗涤段高度 0.56 m;矿浆用脉冲泥浆泵输送,从洗涤段上部进入塔内。当矿浆铀浓度为 $150\text{ mg/L} \sim 200\text{ mg/L}$ 时,固体(粒度全部小于 200 目)含量 7% 时,可以采用 30 m/h 的空塔线速度,吸附后矿浆可以尾弃, 259×8 树脂的工作容量为 55 mg/g 干树脂;对于固体(粒度全部小于 200 目)含量超过 7% 的矿浆,只能采用 $18\text{ m/h} \sim 20\text{ m/h}$ 的空塔线速度^[8.77]。

法国的 St. Pierre-du-Cantal 工厂,采用流化床矿浆吸附工艺,处理固体含量为 5% 的矿浆^[8.29]。由于在重力作用下,大颗粒树脂比小颗粒树脂容易与矿浆分离,因此采用 +20 目的树脂。但是,大颗粒树脂的解吸效率比小颗粒树脂差。

一般估计,用真密度为 $1.10\text{ g/cm}^3 \sim 1.15\text{ g/cm}^3$ 的普通强碱性阴离子交换树脂,采用流化床吸附工艺,只能处理固体含量小于 10% 的矿浆,只有采用更大真密度的树脂,才能提高处理矿浆的固体含量。但是,随矿浆固体含量的提高,矿浆粘度增加,也会增加树脂与矿浆分离的困难^[8.29]。

8.5.2.2.2 Himsley CIX 系统

Himsley CIX 系统是加拿大研制成功的连续逆流离子交换系统,系统由吸附塔、树脂测量槽和解吸塔等主要设备组成,主要用于处理澄清的吸附液。Himsley CIX 系统的设备结构见图 8-31^[8.78]。

Himsley CIX 系统的主要特点是吸附塔交换室内的倒装堰、帽盖结构和独特的树脂输送方法。在多室吸附塔的顶室下面保留一个空室,其余各室都装入适量树脂,吸附液自下而上通过各室,使树脂呈流化状态进行吸附。树脂自上而下定时逐室依次转移,与吸附液形成逆流。当塔顶流出的尾液接近穿透时,底室树脂接近饱和,于是树脂开始转移。首先

把顶室树脂转移至下面的空室，解吸后的树脂同时引进顶室，然后把底室的饱和树脂转移到树脂测量槽，树脂转移在吸附塔各室之间依次继续进行，一直到顶室下面的一个室倒空为止。每个室的树脂转移时间需要 2 min ~ 4 min，在树脂转移时，吸附液不停止进料，连续操作。由于各室树脂是依次转移，不会发生返混现象。吸附塔交换室内的倒装堰和帽盖结构，使吸附塔发生操作事故（例如：突然停止进料）时，各室树脂不会乱层。树脂在低压流化状态下低速输送，减少了树脂的损耗，Himsley CIX 系统的树脂损耗低于每年 3 % 左右^[8,29]。但是，Himsley CIX 系统的管线复杂，每个操作周期的步骤多，需要严格控制吸附液流量，因此需要自动控制，这是 Himsley CIX 系统正常工作的关键。

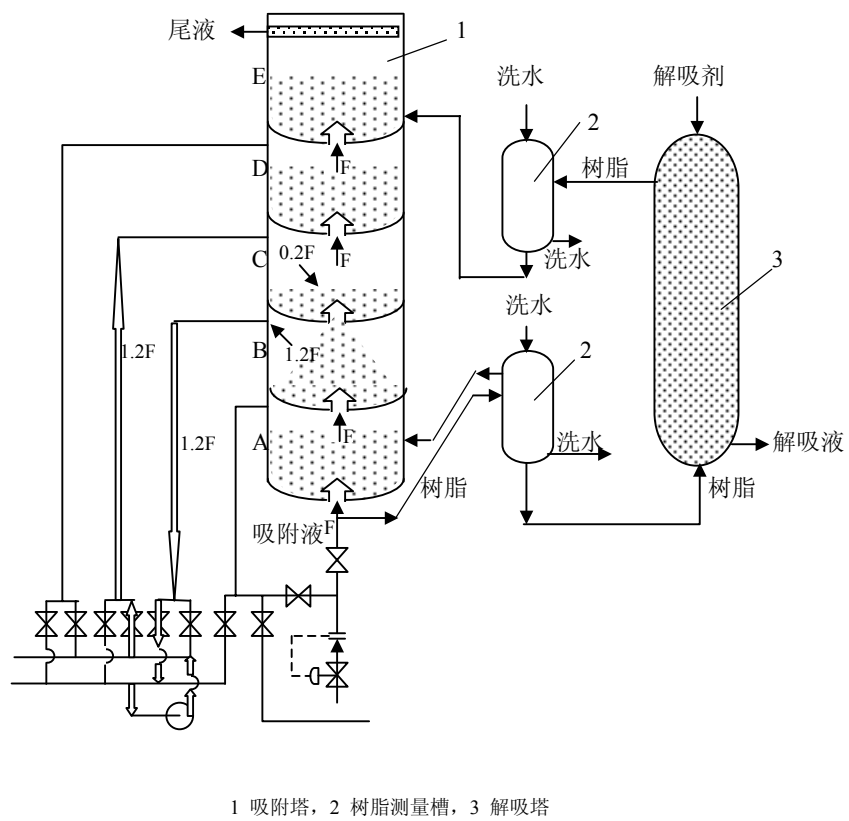


图 8-31 Himsley CIX 系统示意图 (树脂从 C 室转移至 B 室)

Himsley CIX 系统的解吸塔采用密实床解吸。树脂定期分批从解吸塔底部进入，在解吸塔内树脂呈活塞式上升；解吸剂则自上而下通过树脂，在塔底排出解吸液。这种逆流多批的解吸技术，可以获得高浓度的解吸液。

8.5.2.2.3 Porter CIX 系统

由 R. R. Porter 研制成功的多槽串联连续逆流离子交换系统，已在纳米比亚的 Rossing mill 实现工业应用，并被美国钢铁公司的几个工厂采用^[8,29]。

Porter CIX 系统由五个安放位置由高而低的吸附槽组成，含铀溶液依靠位差依次连续通过串联的吸附槽，每个吸附槽内的树脂周期性地用空气提升到前一个吸附槽，使溶液与

树脂实现逆流运动。在吸附槽内，溶液从槽底进入，由下而上溢流，与槽内从上而下的树脂形成逆流流化床吸附。饱和树脂通过树脂储存槽进入解吸塔，以密实床形式解吸，解吸后的树脂返回吸附。由于在提升树脂时溶液连续流动，会发生一定程度的返混现象，降低吸附效率。Porter CIX 系统可以处理固体含量比较低的混浊液^[8,29]。

8.5.2.3 树脂搅拌床连续逆流的离子交换设备

树脂搅拌床连续移动的离子交换设备一般都为槽式设备，采用多槽串联的方式，在槽内树脂与料液依靠搅拌作用均匀混合，形成搅拌床，进行离子交换过程。在槽内或槽外通过筛分系统使树脂与料液（溶液或矿浆）分离，在各槽之间逆流输送，形成逆流离子交换系统。

这类系统多数采用空气搅拌，搅拌强烈，可以处理固体含量 10 % ~ 30 % 的矿浆。缺点是体积庞大，由于槽内混合均匀，不存在浓度梯度，因此传质效率比塔式逆流离子交换设备低。这类设备的种类繁多，主要有采用各种筛分和排料方式的帕丘卡（Pachuca）吸附塔、Infilco 型接触器和混合筛分系统。

8.5.2.3.1 Infilco 型接触器

Infilco 型接触器是较早使用的树脂搅拌床连续移动的离子交换设备，设备结构见图 8-32^[8,79]。Infilco 型接触器分为搅拌室和分离室两部分，树脂与矿浆一起通过中心管并经过分配器流入搅拌室的底部，采用从搅拌室底部的多孔隔板进入的压缩空气，使树脂与矿浆在搅拌室内均匀混合，进行离子交换反应；溢流的树脂与矿浆进入环形的分离室，在分离室中由于没有搅拌作用，树脂与矿浆依靠密度差自然分离，密度大的树脂沉降在分离室的底部，借助空气提升器转移到上一个接触器；密度小的矿浆从分离室上部的出料管流入下一个接触器，形成树脂与矿浆逆流运动。

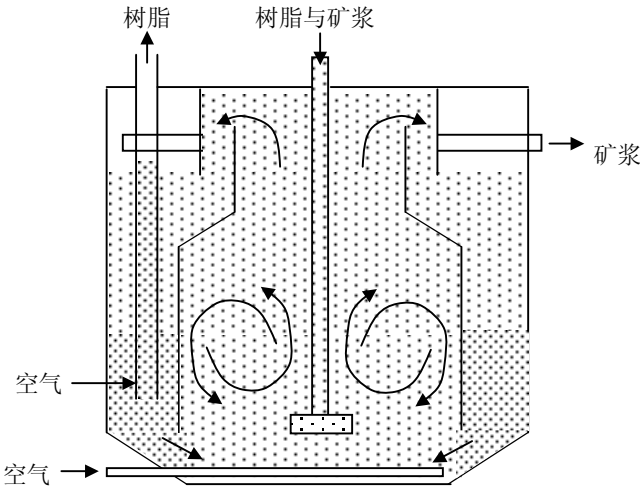


图 8-32 Infilco 型接触器

抚州铀矿采用八个 $\phi 3.2 \text{ m} \times 8.0 \text{ m}$ 的 Infilco 型接触器处理含铀矿浆，矿浆在槽内停留时间为 20 min，槽内 201×7 树脂体积为设备有效容积的 10 %，为了避免排出矿浆夹带树

脂，在槽上部矿浆排料管安置了总面积 6.6 m^2 的梯形筛网。吸附系统得到的饱和树脂用圆筒筛脱泥后，再用 $\phi 0.8 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$ 的脱泥塔冲洗；冲洗后的树脂进入三个串联的 $\phi 2.5 \text{ m} \times 10.0 \text{ m}$ 解吸塔，采用密实床形式进行硫酸解吸。

抚州铀矿采用 Infilco 型接触器八段吸附处理矿浆的树脂损耗，以处理 1 t 矿石计约为 $100 \sim 150 \text{ g}$ 。生产过程操作稳定，存在的主要问题是：设计要求处理液固比为 $(9 \sim 10)/1$ 的矿浆，而生产过程实际处理的矿浆液固比为 $(12 \sim 15)/1$ ；各槽的树脂量难以均衡，影响了树脂的吸附效率。

美国早期的铀水冶厂也使用过 Infilco 型接触器，后来在操作中发现，由于设备内强烈的搅动，使树脂在分离室不能很好地沉降，因此 Infilco 型接触器处理矿浆的固体含量不能太高^[8.64]。

8.5.2.3.2 混合筛分系统

由于在槽内完全分离树脂与矿浆有一定程度的困难，因此用空气提升器（或泵）把搅拌槽中均匀混合的树脂与矿浆输送到槽外的振动筛进行分离，分离后的矿浆流向下一槽而树脂则送至上一槽，从而在多槽串联的系统内形成矿浆与树脂的连续逆流。

这种混合筛分系统可以处理固体含量高达 30% 的矿浆，在吸附系统中树脂与矿浆的体积比为 $3.5\% \sim 4.5\%$ ；也可以用于解吸操作，在解吸系统中树脂与溶液的体积比为 $30\% \sim 35\%$ ，采用圆锥沉降槽分离树脂和溶液^[8.64]。

由于在混合筛分系统中树脂要经过搅拌、筛分和槽间输送，树脂磨损率每年可达 $20\% \sim 30\%$ ^[8.64]。为了减少树脂磨损，必须严格控制矿浆中矿石颗粒小于 200 目。

混合筛分系统的搅拌槽可以是各种结构的帕丘卡（Pachuca）吸附塔，也可以是 Porter 型吸附槽或其它类型的搅拌混合设备。用于矿浆吸附（RIP）的混合筛分系统（用其中的两个单元作为代表）示意图，见图 8-33^[8.29]。

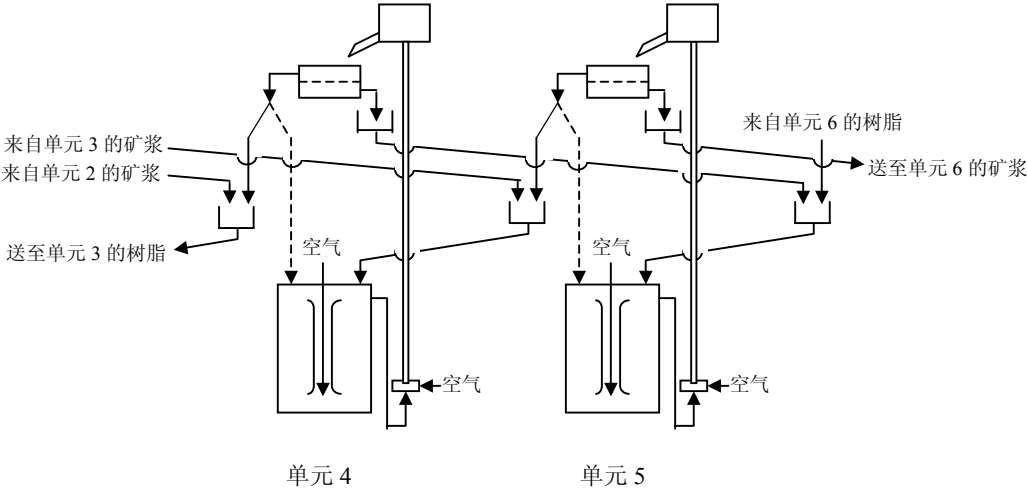


图8-33 混合筛分系统示意图

在混合筛分系统的实际操作中，各级之间树脂的平衡是需要注意的，同样也存在矿浆

流速的平衡问题，这不仅要求流量的自动控制，也要求操作人员具有丰富的经验和较高的责任心。

参考文献

- [8.1]夏笃纬. 离子交换树脂. 北京: 化学工业出版社, 1983. 1~64.
- [8.2]柯宁 R. 离子交换树脂. 北京: 科学出版社, 1960. 180~186.
- [8.3]张镛, 许根福. 离子交换及铀的提取. 北京: 原子能出版社, 1991. 4~14.
- [8.4]钱庭宝. 离子交换剂应用技术. 天津: 天津科学技术出版社, 1984. 89.
- [8.5]Marhol M. Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Prague: Academia, 1982. 21~46.
- [8.6]姜志新, 谌竟清, 宋正孝. 离子交换分离工程. 天津: 天津大学出版社, 1992. 6~11.
- [8.7]杨伯和. 有机萃取剂体系中的离子交换. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 22~25.
- [8.8]Nachod F C, et al. Ion Exchange Technology. New York: Academic Press Inc., 1956. 56.
- [8.9]Rieman W, Walton H F. Ion Exchange in Analytical Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1970. 16~34.
- [8.10]Helfferich F. Ion Exchange. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962. 95~308.
- [8.11]杨伯和. 有机萃取剂体系中的离子交换. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 53~79.
- [8.12]Glueckauf E. Ion Exchange and Its Application. London: Soc. Chem. Ind., 1955. 34.
- [8.13]Helfferich F. Ion-Exchange Kinetics, V. Ion Exchange Accompanied by Reactions. J. Phys. Chem., 1965, 69: 1178.
- [8.14]张镛, 许根福. 离子交换及铀的提取. 北京: 原子能出版社, 1991. 205~209.
- [8.15]Clegg J W, Foley D D. Uranium Ore Processing. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1958. 197~206.
- [8.16]梅里特 R C. 铀的提取冶金学. 北京: 科学出版社, 1978. 131~154.
- [8.17]Arden T V, Wood G A. Adsorption of Complex Anions from Uranyl Sulphate Solution by Anion-Exchange Resins. J. Chem. Soc., 1956, 1596~1603.
- [8.18]泽里克曼 A H. 稀土金属钍冶金学. 北京: 中国工业出版社, 1965. 270.
- [8.19]杨伯和. 强碱性阴离子交换树脂从硫酸溶液中吸着铀的机理. 铀矿冶, 1988, 7(1): 42~46.
- [8.20]Grinstead R P, et al. Recovery of Uranium from Sulfuric Acid and Carbonate Leach Liquors by Anion Exchange. In: Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, vol 8. Geneva: United Nations, 1956. 49~53.
- [8.21]Kanfman D, Lower G W. A Summary Report on the Ion Exchange Process for the Recovery of Uranium. USAEC Report ACCO-68. American Cyanamid Co., 1955.
- [8.22]赵秀云, 方熊飞, 陈世佳. 硝酸-热水淋洗饱和树脂上的铀. 铀矿选冶, 1981, (1): 1~5.
- [8.23]Greer A H, et al. New Ion Exchange Resin for Uranium Recovery. Ind. Eng. Chem., 1958, 50(2): 166~170.
- [8.24]王长善, 皮文超, 孙秀玲. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 协同淋洗铀的研究. 铀矿冶, 1989, 8(4): 20~24.
- [8.25]杨伯和, 王光鹏, 林嗣荣, 等. 用有机解吸剂直接从饱和树脂上解吸铀. 铀矿选冶, 1979, (3): 21~28.
- [8.26]曾万兴, 蒋大宾. 用碳酸铵溶液淋洗饱和的叔胺树脂直接制取三碳酸铀酰铵. 铀矿选冶, 1978, (2): 10~16.

- [8.27]皮文超, 王长善, 孙秀玲. 协同淋洗铀的研究(1) —— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 协同淋洗剂. 铀矿冶, 1983, 2(2): 27~32.
- [8.28]梅里特 R C. 铀的提取冶金学. 北京: 科学出版社, 1978. 371~382.
- [8.29]IAEA. 铀提取工艺. 北京: 出版者不详, 1995. 164~188.
- [8.30]铀矿选冶编辑部. 有机材料. 铀矿选冶, 1976, 特刊: 3~12
- [8.31]房延柱, 陆秀珍, 魏鸿年, 等. 259加重树脂的合成及在铀矿水冶工艺中的应用性能. 铀矿选冶, 1981, (3): 1~7.
- [8.32]复旦大学放射化学专业. 铀钍工艺过程化学. 上海: 上海人民出版社, 1976. 158.
- [8.33]张镛, 许根福. 离子交换及铀的提取. 北京: 原子能出版社, 1991. 194~204.
- [8.34]王德义, 湛竟清, 赵淑良, 姜志新. 铀的提取与精制工艺学. 北京: 原子能出版社, 1982. 162~166.
- [8.35]五所. 溶液中磷铁杂质等因素对铀吸附容量的影响. 铀矿选冶, 1977, (1): 15~19.
- [8.36]Shankar J, et al. An Ion Exchange Process for the Recovery of Uranium from Carbonate Leach Solutions. In: Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 8/P/871. Geneva: United Nations, 1955.
- [8.37]Urgell M, et al. Extraction of Uranium from Solutions of Sodium Carbonate by Means of Anionic Exchange with Dowex 1 Resin. In: Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 3. Geneva: United Nations, 1958. 444~464.
- [8.38]Hollis E T. Laboratory Studies in Carbonate Ion Exchange for Uranium Recovery. USAEC Report WIN-88. National Lead Co. Inc., 1958.
- [8.39]Pottier P and Macchiaverna E G. Recovery of Uranium from Dilute Carbonate Solutions. Canadian Patent No. 756992. Apr. 18, 1967.
- [8.40]Bailes R H, et al. Anionic Exchange Process for the Recovery of Uranium and Vanadium from Carbonate Solutions. U. S. Patent No. 2864667. Dec. 16, 1958.
- [8.41]张镛, 许根福. 离子交换及铀的提取. 北京: 原子能出版社, 1991. 213~215.
- [8.42]Wilson H F. Recovery of Uranium from Carbonate Leach Liquors. U. S. Patent No. 2841468. July. 1, 1958.
- [8.43]Kazanjan A R. Systematic Elution Studies. Part 1. The Effect of Sulfate Accumulation on the Elution of Uranium from Strong Base Ion Exchange Resins with Chloride. USAEC Report ACCO-59. American Cyanamid Co., 1954.
- [8.44]Ayres D E R and Westwood R J. The Use of the Ion Exchange Process in the Extraction of Uranium from Rand Ores with Particular Reference to Practice at the Randfontein Uranium Plant. In: A Joint Symposium, ed. Uranium in South Africa 1946~1956, Vol. 2. South Africa: Hortors Ltd., 1957. 85~147.
- [8.45]Faure A. et al. Production of High-Purity Uranium at a South African Gold Mine. In: Processing of Low Grade Uranium Ores. Vienna. 27 June ~ 1 July, 1966. Vienna: IAEA, 1967. 119~142.
- [8.46]Goddard J E. The Intense Fraction Process. In: Calmon C and Gold H, eds. Ion Exchange for Pollution Control. Boca Raton: Chemical Rubber Co., 1979. 123~128.
- [8.47]许根福, 林嗣荣, 陆诗洁. 硫酸多分部淋洗技术回收铀的研究. 铀矿冶, 1999, 18(3): 164~170.
- [8.48]王长善, 皮文超. 采用密实移动床淋洗塔协同淋洗铀. 铀矿冶, 1990, 9(2): 22~26.

- [8.49]张玉泰, 高锡珍, 黄崇元. 采用碱性解吸系统从加工地浸液的饱和树脂中回收铀. 铀矿冶, 1997, 16(2): 92~99.
- [8.50]杨伯和. 有机萃取剂体系中的离子交换. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 184~218.
- [8.51]张国维, 许根福, 张镛, 等. 树脂硅中毒机理探讨 (I) ----硅在树脂上的吸附量与树脂结构的关系. 铀矿冶, 1983, 2(3): 28~34.
- [8.52]张镛, 张国维, 许根福, 等. 树脂吸附硅酸的探索性研究. 铀矿选冶, 1978, (3): 6~13.
- [8.53]张镛, 许根福. 离子交换及铀的提取. 北京: 原子能出版社, 1991. 236~270.
- [8.54]Everest D A, et al. Resin Poison in Ion Exchange Recovery Processes. In: Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, vol 3. Geneva: United Nations, 1958. 387~395.
- [8.55]张国维, 赵桂荣, 许根福, 等. 树脂硅中毒机理探讨 (II) ----树脂硅中毒与硅酸聚合的关系. 铀矿冶, 1984, 3(2): 11~18.
- [8.56]张国维, 赵桂荣, 刘蓉. 钼在铀湿法冶金过程中的行为----钼酸在水溶液中的状态. 铀矿冶, 1990, 9(1): 23~30.
- [8.57]张国维, 赵桂荣. 从钼中毒树脂上协同解吸钼. 铀矿冶, 1988, 7(1): 9~13.
- [8.58]王长善, 皮文超, 董淑芹. 钼、硅等杂质在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 协同淋洗铀中的行为. 铀矿冶, 1990, 9(1): 31~36.
- [8.59]陈瑞澄. 从矿坑水回收铀过程中 201×7 树脂腐植酸 (盐) 中毒及其机理的探讨. 铀矿冶, 1986, 5(4): 9~15.
- [8.60]蒋大宾, 曾万兴, 张玉泰, 等. 阴离子交换树脂表面结壳的原因探讨和处理方法. 铀矿选冶, 1981, (5): 1~8.
- [8.61]Clegg J W and Foley D D. Uranium Ore Processing. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 1958. 221~223.
- [8.62]中国技术经济研究会. 技术经济手册 (矿山卷). 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 824~834.
- [8.63]泽菲罗夫 А И, 涅符斯基 Б В, 伊万诺夫 Г Ф. 资本主义国家铀矿加工厂. 北京: 中国工业出版社, 1965. 264~267.
- [8.64]梅里特 R C. 铀的提取冶金学. 北京: 科学出版社, 1978. 159~171.
- [8.65]Maltby P D R. Use of Moving Bed Ion Exchange in the Recovery of Uranium at Can-Met Explorations, Ltd., Blind River, Ontario. Inst. Mining Metall. London, Trans., 1959~60, 69: 95~109; 291~295.
- [8.66]Dayton S H. Why Moving Bed Ion Exchange System was Selected. Mining World, 1959, February: 42~46.
- [8.67]Larocque E, et al. 丹尼森矿业公司铀水冶厂当前铀矿石的浸出和铀的回收. CIM Bulletin, 72(804): 172~188.
- [8.68]王德义, 湛竞清, 赵淑良, 姜志新. 铀的提取与精制工艺学. 北京: 原子能出版社, 1982. 167~185.
- [8.69]张镛, 许根福. 离子交换及铀的提取. 北京: 原子能出版社, 1991. 271~294.
- [8.70]Higgins I R. Mechanical Features of the Higgins Continuous Ion Exchange Column. USAEC Report ORNL-1907. Oak Ridge National Laboratory, 1955.
- [8.71]于相浩, 周秀溪, 刘正镛, 等. 密实移动床吸附塔吸附及多塔串联淋洗的研究. 铀矿冶, 1997, 16(3):

167~174.

- [8.72]陈祥标, 刘志成. 伊宁铀矿水冶厂的发展和新工艺的应用. 铀矿冶, 1999, 18(2): 112~115.
- [8.73]Haines A K. The Development of Continuous Fluidized-bed Ion Exchange in South Africa, and its Use in the Recovery of Uranium. J. S. Afr. Inst. Min. Metall., 1978, 78(12): 303~315.
- [8.74]George D R and Ross J R. New Developments in the Recovery of Uranium by Ion Exchange. Presented at the Uranium Symposium, Southeastern Utah Section, American Institute of Metallurgical Engineers, Moab, Utah, June 23~24, 1967.
- [8.75]张平. 流化床穿流板式塔连续逆流离子交换从澄清液中回收铀的工业试验. 铀矿选冶, 1980, (5): 1~5.
- [8.76]陈肇栋, 卢忠良, 郭发水, 等. 阻流式吸附塔及在铀矿山废水处理中的应用. 铀矿冶, 1985, 4(2): 41~44.
- [8.77]五所. 连续逆流矿浆吸附装置的研究. 铀矿选冶, 1977, (4): 8~16.
- [8.78]谢志铨. 希姆斯利离子交换装置介绍. 铀矿选冶, 1980, (6): 8~14, 34.
- [8.79]Clegg J W and Foley D D. Uranium Ore Processing. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 1958. 228~233.