

第九章 溶剂萃取

物质由一相转移到另一相，是一个从溶液中或其它共存组分中分离有用组分的最基本过程。溶剂萃取是物质在两个液相之间的传质过程，它也是从溶液中分离各种组分的有效方法。溶剂萃取法利用物质在互不溶解的两相（有机相和水溶液相）中溶解度的不同，依据分配定律，达到提取和分离物质的目的。

溶剂萃取法采用的有机相由有机萃取剂、稀释剂和其他添加剂组成，有机相与水不混溶，它和水相一起组成溶剂萃取体系。溶剂萃取的过程是两相混合然后分离的过程，由于两相互不混溶，必须通过搅拌才能达到两相均匀混合，使物质能在两相之间达到分配平衡的目的；一旦停止搅拌，由于不相混溶和密度差，两相就自然分离。因此，溶剂萃取过程是很容易实现的。

在铀矿加工工艺中，由于在铀矿浸出液中存在铀的各种配合离子，利用有机萃取剂可以从铀矿浸出液中选择性地提取铀，使铀与浸出液中的其它元素（杂质）分离。溶剂萃取操作简便、快速，设备简单，萃取过程选择性好。因此，溶剂萃取法在铀矿加工工艺中得到广泛应用。

9.1 溶剂萃取和铀矿加工工业

十九世纪初，W. Nernst 总结了大量液-液两相平衡的实验结果，提出了有名的分配定律，为萃取化学打下了最早的理论基础。1842 年，E. Peligot 发现某些金属的硫氰酸盐可溶于乙醚，并建议用乙醚萃取法分离钴和镍、金和铂、铁和碱土金属等，在无机化学领域最早使用了溶剂萃取。1880 年，Soxlet 发明抽提器，使萃取技术得到提高。1892 年，J. W. Rothe 发现可以用乙醚从盐酸溶液中萃取三氯化铁。但是，直至二十世纪二十年代，溶剂萃取法仅限于研究乙醚萃取。1925 年，发现打萨棕可以作为萃取剂并在定量分析中应用以后，才打开了探索螯合萃取剂在分析化学中应用的道路，但是在很长的一段时间内没有获得具有实际价值的成果^[9.1]。

二十世纪四十年代以后，美国开始开发提取核燃料的工艺方法，虽然可以用离子交换法从含杂质元素很多的矿石浸出液中提取和纯化铀，但是得到的铀化合物还需要进一步纯化。为了探寻纯化方法，从文献中人们发现一个世纪以前 E. Peligot 提出的乙醚萃取法可以用于铀化合物的纯化。但是，乙醚容易挥发着火，操作很不安全。1945 年，开始研究使用磷酸三丁酯（TBP）作为萃取剂^[9.1]。由于 TBP 的闪点高又无毒性，而且还具有高度的化学稳定性，能耐强酸、强碱和辐射作用，因此在铀化合物的精制（纯化）工艺中成为广泛使用的萃取剂。

虽然溶剂萃取法在铀化合物的精制和从磷酸溶液中回收铀的工艺中早有应用，但是用溶剂萃取法从矿石浸出液中回收铀是从 1955 年开始的，并于 1956 年在美国建立了第一个应用溶剂萃取法的铀矿加工厂^[9.2]。在铀矿加工的工艺流程中，最初使用的萃取剂是二-2-乙基己基磷酸（D2EHPA，文献中也写为 EHPA，我国的产品代号为 P204），这个工艺方法称为 Dapex 流程。但是，D2EHPA 从铀矿石的酸性浸出液萃取铀时，同时会萃取溶液中的铁、钒、稀土等杂质元素，对铀的选择性较差。

1957 年以后发现胺类萃取剂，尤其是叔胺，能够在溶液中存在铁、钒、稀土等杂质元素时，选择性地萃取铀，这个工艺方法称为 Amex 流程。由于选择性好，叔胺很快就成为普遍采用的萃取剂^[9.3]。到 1960 年，美国建立的 26 个铀矿加工厂，有 10 个采用了溶剂萃取法^[9.4]。

使用较多的磷类萃取剂（包括：酸性磷类萃取剂和中性磷类萃取剂）和胺类萃取剂（包括：伯胺、仲胺和叔胺），一般只能从酸性溶液中萃取铀。从铀矿的碳酸盐浸出溶液中回收铀，只能采用季铵盐萃取。由于碱性浸出液中的有机质能使季铵盐萃取剂中毒，至今还没有可以取代季铵盐的合适萃取剂，因此很少采用溶剂萃取法从碱性浸出液中回收铀。

工业实践表明，溶剂萃取法从溶液中提取或分离金属时，需要通过萃取、洗涤和反萃取三个步骤，萃取剂可以循环使用。溶剂萃取法的纯化能力较大；由于是液相输送，容易实现连续逆流和自动控制；传质效率高；反应速度快；设备的处理量大。因此，溶剂萃取法在铀矿加工业得到广泛应用。

有机相在水中的溶解度尽管很小，但是在处理低浓度的铀矿浸出液时，由于萃取剂的损耗较大，溶剂萃取法不如离子交换法经济。因此，一般倾向于采用 Eluex 流程处理铀的矿石浸出液，并得到核纯产品。为了避免萃取过程的乳化，溶剂萃取法要求进料溶液是几乎不含固体颗粒的清液。虽然进行了大量矿浆萃取的研究工作，但是只有液-固分离困难而铀浓度较高的矿浆，例如：从煤灰浸出矿浆中提取铀（见第十一章），才考虑应用矿浆萃取。

9.2 有机溶剂

9.2.1 有机溶剂的一般性质

有机溶剂是指在萃取过程中构成连续有机相的液体。与被萃取物没有化学结合的有机溶剂称为：惰性溶剂，与被萃取物产生化学结合的有机溶剂称为：萃取溶剂。例如：用 TBP 的煤油溶液从硝酸溶液中萃取铀时，煤油是惰性溶剂，TBP 是萃取溶剂。惰性溶剂又可称为：稀释剂，虽然与被萃取物没有化学结合，但是对有机萃取剂的萃取性能有影响。

有机萃取剂是能与被萃取物化学结合而溶于有机相，或形成的萃合物能溶于有机相的有机试剂。有机萃取剂如果在室温条件下呈液体状态，就能构成连续有机相，因此有机萃取剂也是有机溶剂，即：萃取溶剂。在室温条件下呈固体状态的有机萃取剂不能称为有机溶剂，它们可以溶解在有机溶剂中形成有机相。

用于溶剂萃取的有机溶剂可以是单一溶剂，也可以是混合溶剂，在大多数情况下，采用有机萃取剂（萃取溶剂）溶于稀释剂（惰性溶剂）中形成有机溶液（有机相）。从萃取化学的角度，稀释剂主要有以下作用：

（1）改变萃取剂的浓度，以便调整和控制萃取剂的萃取能力，使金属的提取和分离更

有利和更经济。

(2) 如果在萃取剂与稀释剂之间存在某种相互作用时，可以改变有机萃取剂的萃取性能。例如：使用酸性磷类萃取剂时，萃取剂的聚合程度随稀释剂的极性而改变，稀释剂的极性越小，聚合状态（一般为二聚）的萃取剂越多。由于二聚状态的萃取剂与金属离子的作用比单体状态萃取剂的作用更稳定，所以选用极性小的稀释剂，酸性磷类萃取剂萃取金属离子的分配比就比较大。

(3) 改变萃合物在有机相的溶解度。例如：如果萃合物中含有水合分子，选用极性大的稀释剂，可以取代萃合物中的水合分子，增加萃合物在有机相的溶解度，提高萃取剂的萃取能力。

在溶剂萃取中使用的有机溶剂（包括：萃取剂和稀释剂），除了考虑萃取率高、选择性好以外，还有以下的基本要求：

(1) 不能与水相混溶，也不与水发生化学反应。在水中的溶解度很小，与有机溶剂的互溶性很好。

(2) 与水比较有足够大的密度差，与水相容易分离，不易乳化。

(3) 粘度小，有利于与水相搅拌均匀，并容易分相。

(4) 沸点要高，在室温条件下的挥发性要小。

(5) 闪点必须超过 50℃，不易燃烧和爆炸。

(6) 折光率与水有差异，有机相与水相分离后界面清晰。

(7) 溶剂对光的吸收应当与溶剂中溶质对光的吸收不重叠，以利于采用分光光度法进行分析。

(8) 烯烃含量小于 2%，不易被氧化；对酸、碱的化学稳定性好；无毒，安全。

(9) 容易制备，价格便宜。

在溶剂萃取过程中，溶剂损失是影响产品成本的主要指标，一些已在工业上应用的溶剂萃取体系，有机溶剂在水相的溶解损失见表 9-1^[9.5]。

表 9-1 有机溶剂在水相的溶解损失

萃取的金属	有机溶剂	萃取体系 pH	溶剂在水相的损失 / (mg · L ⁻¹)
镍	环烷酸	4.0	90
		6.5	900
	Versatic 911	7.0	300 ~ 900
钴	D2EHPA	7.7	100
		5.5 ~ 6.5	30
稀土		2.0	7
铜	Lix 64	1.5 ~ 2.0	4 ~ 15
	Kelex 100	1.0 ~ 2.0	10
铀	叔胺	1.5 ~ 2.0	10 ~ 40
	TBP	2.0	25 ~ 40

9.2.2 溶剂的分类和互溶性

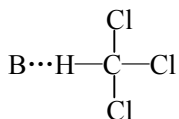
作用于液体分子之间的作用力有两种，即范德华引力和氢键。一般来说，氢键比范德华引力的作用力强。

范德华引力存在于任何分子之间，其大小随分子的极化率和偶极矩的增加而增加。

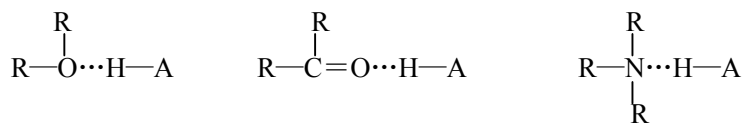
氢键 $A-H \cdots B$ （其中 A 或 B 为电负性大而半径小的原子，例如：O、N、F 等）的生成条件是溶剂分子中存在给电子原子 B 或受电子的 $A-H$ 键。因此，有机溶剂可以按照是否含有 $A-H$ 键或 B 分为四种类型^[9.1]：

(1) N 型溶剂，即：惰性溶剂。例如：烷烃类、苯、四氯化碳、二硫化碳、煤油等不能生成氢键的溶剂。

(2) A 型溶剂，即：受电子溶剂。例如：氯仿、二氯甲烷、五氯乙烷等含有 $A-H$ 键的溶剂，能与 B 型溶剂生成氢键。一般来说，由于 C 原子的电负性不够大， $C-H$ 键（例如： CH_4 中的 $C-H$ 键）不能与 B 型溶剂生成氢键。但是，如果 C 原子上连接几个 Cl 原子，由于 Cl 原子的诱导作用，使 C 原子的电负性增加，所以能与 B 型溶剂生成氢键，例如：



(3) B 型溶剂，即：给电子溶剂。例如：醚、酮、醛、酯、叔胺等含有 B 原子，能与 A 型溶剂生成氢键的溶剂。例如：



(4) AB 型溶剂，即：给受型电子溶剂。这类溶剂同时具有 $A-H$ 键和 B，可以缔合成多聚分子。这类溶剂可以分成三类：

(a) AB(1)型溶剂，即：交链氢键缔合溶剂。例如：水、多元醇、胺基取代醇、羧基羧酸、多元羧酸、多酚等。

(b) AB(2)型溶剂，即：直链氢键缔合溶剂。例如：醇、胺、羧酸等。

(c) AB(3)型溶剂，即：生成内氢键的分子。例如：邻位硝基苯酚等。这类溶剂中的受电子基团 $A-H$ 由于已形成内氢键而不再接受电子，因此 AB(3)型溶剂的性质与 B 型溶剂相似。

常用有机溶剂的物理常数见表 9-2^[9.6]。

表 9-2 常用有机溶剂的物理常数

溶剂名称	分子量	密度 /(g · mL ⁻¹)	沸点 / °C	折射率	介电 常数	在水中溶解度
碳氢化合物						
N 型						
环己烷	84.16	0.7831(15°C)	87.738	1.42623(20°C)	2.0	0.01 g/100 g(20°C)
正己烷	86.17	0.6603(20°C)	69.0	1.37486(20°C)	1.9	0.138 g/L(15.5°C)
正庚烷	100.20	0.684(20°C)	98.52	1.3867(23°C)	1.9	0.052 g/L(15.5°C)
苯	78.11	0.8944(0°C)	80.103	1.5011(20°C)	2.3	0.18 g/100 g(25°C)

续表 9-2

溶剂名称	分子量	密度 (g·mL ⁻¹)	沸点 / °C	折射率	介电 常数	在水中溶解度
甲苯	92.13	0.866(20℃)	110.8	1.49782(16.4℃)	2.4	0.47 g/L(16℃)
邻二甲苯	106.16	0.8745(20℃)	144	1.50543(20℃)	2.6	-
间二甲苯	106.16	0.8684(15℃)	138.8	1.49721(20℃)	2.4	0.196 g/L(25℃)
对二甲苯	106.16	0.8611(20℃)	138.5	1.49581(20℃)	2.3	0.19 g/L(25℃)
取代碳氢化合物 N 型						
二硫化碳	76.13	1.2626(20℃)	46.3	1.6295(18℃)	2.6	2.2 g/L(22℃)
四氯化碳	153.84	1.595(20℃)	76~77	1.46305(15℃)	2.2	0.8 g/L(20℃)
硝基甲烷	61.04	1.1448(15℃)	101.25	1.38189(20℃)	35.9	9.5 mL/100 mL
硝基乙烷	75.07	1.5028(20℃)	114	1.3920(20℃)	28.1	4.5 mL/100 mL(20℃)
四氯乙烯	165.85	1.6311(15℃)	121.2	1.50566(20℃)	2.3	0.015 g/100 g
甲基氯仿	133.42	1.3249(26℃)	74.1	1.43765(21℃)	7.5	0.132 g/100 g(20℃)
邻二氯苯	147.01	1.3003(25℃)	180.48	1.54911(25℃)	9.9	近乎不溶
间二氯苯	147.01	1.2828(25℃)	173.0	1.54337(25℃)	5.0	0.0123 g/100 mL(25℃)
对二氯苯	147.01	1.4581(20.5℃)	174.12	1.52849(60℃)	2.4	0.077 g/1000 g(30℃)
取代碳氢化合物 A 型						
氯仿	119.39	1.49845(15℃)	61.26	1.44643(18℃)	4.8	10 g/L(15℃)
二氯甲烷	84.94	1.336(20℃)	40.1	1.42456(20℃)	9.1	20 g/L(20℃)
1,2-二氯乙烷	98.97	1.257(20℃)	83.5~83.7	1.44759(15℃)	10.4	9 g/L(0℃)
均四氯代乙烷	167.86	1.600(20℃)	146.3	1.49678(15℃)	8.2	0.288 g/100 g(25℃)
1,1,2-三氯乙烷	133.42	1.443(20℃)	113.5	1.4711(20℃)	-	0.436 g/100 g(20℃)
醚 B 型						
乙醚	74.12	0.71925(15℃)	34.5	1.35424(17.1℃)	4.3	7.42 %(重量)(20℃)
正丙醚	102.17	0.75178(15℃)	91	1.3803(20℃)	3.4	0.25 %(重量)
异丙醚	102.17	0.72813(20℃)	67.5	1.36888(20℃)	3.9	0.65 %(体积)(25℃)
正丁醚	130.22	0.769(20℃)	142	1.39925(20℃)	3.1	几乎不溶
β,β'-二氯二乙醚	143.02	1.2192(20℃)	178.5	1.45750(20℃)	21.2	1.02 %
二氧六圆	88.1	1.03375(20℃)	101.32	1.42241(20℃)	2.2	可溶
乙二醇二乙醚	118.06	0.8417(20℃)	121.4	-	-	-
二甘醇二丁醚	218.12	0.8853(20℃)	254.6	-	-	-
醛 B 型						
丁醛	72.1	0.8016(20℃)	74.18	1.37911(20℃)	13.4	7.1 %(25℃)
酮 B 型						
丙酮	58.09	0.79079(20℃)	56.5	1.35886(19.4℃)	20.7	完全混溶
乙酰丙酮	100.11	0.9753	140.5	1.45178(18.5℃)	25.7	溶于盐酸酸化水

续表 9-2

溶剂名称	分子量	密度 ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	沸点 / $^{\circ}\text{C}$	折射率	介电 常数	在水中溶解度
甲乙酮	72.1	0.805(20 $^{\circ}\text{C}$)	79.6	1.38071(15.9 $^{\circ}\text{C}$)	18.7	35.3 %(10 $^{\circ}\text{C}$)
甲丙酮	86.05	0.812(15 $^{\circ}\text{C}$)	101.7	1.38946(20.2 $^{\circ}\text{C}$)	15.4	极微溶
二乙基酮	86.50	0.80953(25 $^{\circ}\text{C}$)	101.7	1.39240(20 $^{\circ}\text{C}$)	17.0	4.7 g/100 mL(20 $^{\circ}\text{C}$)
甲异丙酮	86.05	0.815(15 $^{\circ}\text{C}$)	93	1.38788(16 $^{\circ}\text{C}$)	-	极微溶
甲异丁酮	102.17	0.8006(20 $^{\circ}\text{C}$)	115.8	1.3959(20 $^{\circ}\text{C}$)	13.1	2 份/100 份(20 $^{\circ}\text{C}$)
甲戊酮	114.07	0.822(15 $^{\circ}\text{C}$)	150	-	11.9	极微溶
二异丁酮	142.09	0.938	164 ~ 166	1.4300(9 $^{\circ}\text{C}$)	-	可溶
二异丙酮	114.07	0.8062(20 $^{\circ}\text{C}$)	123.7	-	-	不溶
环己酮	98.14	0.95099(15 $^{\circ}\text{C}$)	156.7	1.45203(15 $^{\circ}\text{C}$)	18.3	5 g/100 mL(30 $^{\circ}\text{C}$)
甲异丁烯酮	98.14	0.8539(20 $^{\circ}\text{C}$)	128.7	1.446(16 $^{\circ}\text{C}$)	15.6	3 g/100 mL
异佛尔酮	148.09	0.9229(20 $^{\circ}\text{C}$)	215.2	-	-	微溶
酯						
B 型						
乙酸甲酯	74.08	0.9274(25 $^{\circ}\text{C}$)	57.1	1.36193(20 $^{\circ}\text{C}$)	6.7	31.9 %(20 $^{\circ}\text{C}$)
乙酸乙酯	88.1	0.901(20 $^{\circ}\text{C}$)	77.15	1.37216(18.9 $^{\circ}\text{C}$)	6.0	8.6 %(20 $^{\circ}\text{C}$)
乙酸丙酯	102.13	0.8867(20 $^{\circ}\text{C}$)	101.6	1.38442(20 $^{\circ}\text{C}$)	5.7	1.89 %(20 $^{\circ}\text{C}$)
乙酸异丙酯	102.13	0.869(25 $^{\circ}\text{C}$)	89	1.37730(20 $^{\circ}\text{C}$)	-	3.09 %(20 $^{\circ}\text{C}$)
乙酸丁酯	116.16	0.8813(20 $^{\circ}\text{C}$)	126.5	1.39406(20 $^{\circ}\text{C}$)	5.0	0.5 %(25 $^{\circ}\text{C}$)
乙酸另丁酯	116.16	0.8648(25 $^{\circ}\text{C}$)	112 ~ 113	1.3866(25 $^{\circ}\text{C}$)	-	3 %
乙酸异丁酯	116.16	0.871(20 $^{\circ}\text{C}$)	116.5	1.39018(20 $^{\circ}\text{C}$)	5.3	0.63 %(25 $^{\circ}\text{C}$)
乙酸戊酯	130.18	0.8753(20 $^{\circ}\text{C}$)	149.2	1.40228(20 $^{\circ}\text{C}$)	4.8	0.2 mL/100 mL(20 $^{\circ}\text{C}$)
乙酸苄酯	150.17	1.057(16 $^{\circ}\text{C}$)	215.0	1.5200(20 $^{\circ}\text{C}$)	5.1	微溶
丙酸乙酯	102.13	0.8846(25 $^{\circ}\text{C}$)	99.1	1.38394(20 $^{\circ}\text{C}$)	5.7	2 %(20 $^{\circ}\text{C}$)
丙酸丁酯	129.18	0.8828(15 $^{\circ}\text{C}$)	145.4	-	-	不溶
丙酸戊酯	144.21	0.870~0.873	140 ~ 170	-	-	0.1 mL/100 mL(20 $^{\circ}\text{C}$)
丁酸丁酯	144.21	0.870~0.880	160 ~ 165	1.4049(20 $^{\circ}\text{C}$)	-	不溶
苯甲酸甲酯	136.14	1.09334(15 $^{\circ}\text{C}$)	199.6	1.51810(16 $^{\circ}\text{C}$)	6.6	不溶
苯甲酸乙酯	150.17	1.05112(15 $^{\circ}\text{C}$)	212.6	1.50748(15 $^{\circ}\text{C}$)	6.0	0.08 g/100 g(20 $^{\circ}\text{C}$)
丙二酸二乙酯	160.17	1.05496(20 $^{\circ}\text{C}$)	199.3	1.41363(20 $^{\circ}\text{C}$)	7.9	2.08 g/100 mL(20 $^{\circ}\text{C}$)
二草酸乙酯	146.14	1.0785(20 $^{\circ}\text{C}$)	185.4	1.41239(15 $^{\circ}\text{C}$)	8.1	微溶
磷酸三丁酯	266.1	0.9727(27 $^{\circ}\text{C}$)	177 ~ 178	1.4226(20 $^{\circ}\text{C}$)	8.0	25 mg/L ~ 40 mg/L
乙酰醋酸乙酯	130.14	1.0250(20 $^{\circ}\text{C}$)	180 ~ 181	-	15.7	微溶
含氮化合物						
B 型						
二乙胺	73.14	0.7108(18 $^{\circ}\text{C}$)	55.5	1.38730(18 $^{\circ}\text{C}$)	3.6	可溶
二丙胺	101.19	0.73400(20 $^{\circ}\text{C}$)	110.7	1.40455(19.5 $^{\circ}\text{C}$)	2.9	可溶

续表 9-2

溶剂名称	分子量	密度 (g · mL ⁻¹)	沸点 / °C	折射率	介电 常数	在水中溶解度
二丁胺	129.24	0.7601(20℃)	159 ~161	1.41766(20℃)	-	可溶
二戊胺	157.29	0.77~0.78(20℃)	202 ~203	1.430(20℃)	-	微溶
二乙醇胺	73.04	1.0966(20℃)	269.1	1.4776(20℃)	-	可溶
二苯胺	197.27	1.026(22℃)	300.0	1.57432(22℃)	3.6	不溶
吡啶	79.10	0.98783(15℃)	115.3	1.50919(21℃)	12.3	可溶
喹啉	129.15	1.095(20℃)	237.7	1.6245(24.9℃)	9.0	6 g/100 mL
多元醇						
AB(1)型						
乙二醇	62.7	1.1171(15℃)	197.2	1.43312(15℃)	37.7	完全混溶
α-丙二醇	76.09	1.0364(20℃)	189	1.4331(20℃)	32.0	完全混溶
甘油	92.09	1.26134(20℃)	290	1.47352(25℃)	42.5	完全混溶
醇醚						
AB(1)型						
糠醇	98.1	1.1238(30℃)	170	1.4873(20℃)	-	完全混溶
四氢糠醇	102.13	1.1326(25℃)	177 ~178	1.4505(25℃)	-	极易混溶
乙二醇甲醚	76.09	0.96848(15℃)	124.3	1.4017(20℃)	16.0	完全混溶
乙二醇乙醚	90.12	0.9297(20℃)	135.1	1.40751(20℃)	-	完全混溶
乙二醇丁醚	118.17	0.9027(20℃)	170.6	1.4190(25℃)	-	与等体积水混溶
二乙二醇	106.12	1.177	244.5	1.4475(20℃)	-	可溶
二甘醇甲醚	148.2	1.0354(20℃)	193.2	1.4264(27℃)	-	完全混溶
二甘醇乙醚	134.17	0.9855(25℃)	201.9	1.4254(25℃)	-	极易溶解
二甘醇丁醚	162.22	0.9553(20℃)	231.2	1.4290(27℃)	-	完全混溶
三甘醇	150.17	1.1274(15℃)	280 ~290	1.4578(15℃)	-	完全混溶
醇酮						
AB(1)型						
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	116.16	0.9385(20℃)	169.1	1.42416(20℃)	18.2	完全混溶
一元醇						
AB(2)型						
甲醇	32.04	0.79609(15℃)	64.7	1.33118(14.5℃)	32.6	完全混溶
乙醇	46.09	0.78934(20℃)	78.325	1.36242(18.4℃)	24.3	完全混溶
正丙醇	60.09	0.80749(15℃)	97.2	1.38556(20℃)	20.1	完全混溶
异丙醇	60.09	0.78916(15℃)	82.3	1.3747(25℃)	18.3	完全混溶
正丁醇	74.12	0.81337(15℃)	117.71	1.39922(20℃)	17.1	79 g/L(20℃)
异丁醇	74.12	0.8169(20℃)	107 ~108	1.39768(15℃)	17.7	95 g/L
正戊醇	88.15	0.8144(20℃)	138.06	1.40999(20℃)	13.9	2.19 %(重量) (25℃)
异戊醇	88.15	0.81289(15℃)	130.5	1.40853(15℃)	14.7	2.67 %(重量)
正己醇	102.17	0.82239(15℃)	155 ~158	1.41816(20℃)	13.3	0.706 %(重量)
二异丙基甲醇	116.07	0.959	140	1.42259	-	微溶

续表 9-2

溶剂名称	分子量	密度 ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	沸点 / $^{\circ}\text{C}$	折射率	介电 常数	在水中溶解度
一甲基异丁基 甲醇	102.17	0.80747(25 $^{\circ}\text{C}$)	131.4	1.4089(25 $^{\circ}\text{C}$)	-	18 g/L
二异丁基甲醇	144.09	0.8237(0 $^{\circ}\text{C}$)	172~174	1.423(21 $^{\circ}\text{C}$)	-	不溶
2-乙基-1-己醇	130.22	0.8344	184.6	1.4300	-	0.14 %(25 $^{\circ}\text{C}$)
辛醇-1	130.22	0.826(20 $^{\circ}\text{C}$)	194~195	1.42913(20 $^{\circ}\text{C}$)	10.3	0.0538 %(重量)
辛醇-2	130.22	0.8193(20 $^{\circ}\text{C}$)	178.5	1.4260(20 $^{\circ}\text{C}$)	8.2	不溶
环己醇	100.16	0.9684(25 $^{\circ}\text{C}$)	161.5	1.4656(22.6 $^{\circ}\text{C}$)	15.0	0.567 %(15 $^{\circ}\text{C}$)
苯甲醇	108.13	1.05(15 $^{\circ}\text{C}$)	205.2	1.54033(20 $^{\circ}\text{C}$)	13.1	4 %(17 $^{\circ}\text{C}$)

各类溶剂的互溶性规律可以简单表述为：两种溶剂混合后生成氢键的数目或强度大于混合前氢键的数目或强度，则有利于互相混溶，否则不利于互相混溶。具体来说，有以下几种情况：

(1) N 型溶剂与 AB 型溶剂混合，由于不生成氢键，不能互相混溶。例如：作为 AB 型溶剂的水与作为 N 型溶剂的苯、四氯化碳或煤油，几乎完全不能混溶。

(2) A 型溶剂与 B 型溶剂混合，在混合前没有氢键，在混合后生成氢键，因此特别有利于完全混溶。例如：作为 A 型溶剂的氯仿与作为 B 型溶剂的丙酮、五氯乙烷或环己酮完全混溶。

(3) AB 型溶剂与 A 型溶剂混合，AB 型溶剂与 B 型溶剂混合，AB 型溶剂与 AB 型溶剂混合，由于在混合前后都有氢键，互溶的程度由混合前后氢键的强弱和多少决定。

(4) A 型溶剂与 A 型溶剂混合，B 型溶剂与 B 型溶剂混合，N 型溶剂与 N 型溶剂混合，N 型溶剂与 A 型溶剂混合，N 型溶剂与 B 型溶剂混合，由于在混合前后都没有氢键存在，互溶的程度由混合前后范德华引力的大小决定，即：与溶剂分子的偶极矩和极化率有关。可以利用相似性原理：“结构相似的化合物容易互相混溶，结构差别很大的化合物不易互相混溶”，作为判断互溶性的参考。

(5) 生成内氢键的 AB(3)型溶剂，行为与 AB(1)型溶剂或 AB(2)型溶剂不同，而与 N 型溶剂或 B 型溶剂相似。

各类溶剂的互溶规律可以用图 9-1 表示^[9.1]。

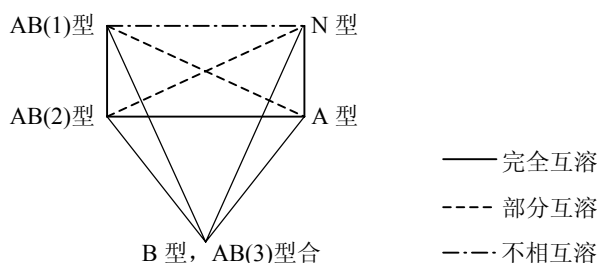


图 9-1 溶剂互溶图

Hecker 曾经拟出溶剂的互溶次序, 见表 9-3^[9.1]。在表中所处地位越近者越能混溶, 所处地位越远者越不能混溶。

表 9-3 溶剂的互溶次序表

序号	类别	溶剂	分子式
1	AB(1)	盐水溶液	
2	AB(1)	无机酸水溶液	
3	AB(1)	水	H ₂ O
4	AB(1)	乙二醇	CH ₂ OH-CH ₂ OH
5	AB(2)	甲酰胺	HCONH ₂
6	AB(2)	乙酸及其同系物	C _n H _{2n+1} COOH
7	AB(2)	甲醇	CH ₃ OH
8	AB(2)	乙二醇甲醚	CH ₂ OHCH ₂ OCH ₃
9	AB(2)	乙醇	C ₂ H ₅ OH
10	AB(2)	丙醇	C ₃ H ₇ OH
11	AB(2)	丁醇	C ₄ H ₉ OH
12	AB(2)	戊醇	C ₅ H ₁₁ OH
13	AB(2)	酚	C ₆ H ₅ OH
14	B	苯胺	C ₆ H ₅ NH ₂
15	B	磷酸三丁酯	(C ₄ H ₉) ₃ PO ₄
16	B	丙酮	CH ₃ COCH ₃
17	B	二氧六环	O(CH ₂ -CH ₂) ₂ O
18	B	四氢呋喃	(CH ₂ -CH ₂) ₂ O
19	B	吡啶	C ₅ H ₅ N
20	B	硝基苯	C ₆ H ₅ NO ₂
21	B	甲乙酮	CH ₃ COC ₂ H ₅
22	B	戊酮	CH ₃ COC ₃ H ₇
23	B	乙醚	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅
24	A	二氯代甲烷	CH ₂ Cl ₂
25	A	四氯代乙烷	CHCl ₂ CHCl ₂
26	A	氯仿	CHCl ₃
27	A	三氯代乙烷	CHCl ₂ CH ₂ Cl
28	A	二氯代乙烷	CH ₂ ClCH ₂ Cl
29	N	苯	C ₆ H ₆
30	N	甲苯	C ₆ H ₅ CH ₃
31	N	四氯化碳	CCl ₄
32	N	二硫化碳	CS ₂

续表 9-3

序号	类别	溶剂	分子式
33	N	环己烷	C ₆ H ₁₂
34	N	己烷, 庚烷	C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₁₆
35	N	硅油	
36	N	石蜡油	

9.2.3 溶解度规律和影响萃取的因素

萃取过程是被萃取的萃合物在水相与有机相之间的竞争分配过程, 它与萃合物在两相的溶解度有密切关系。改善与强化萃取的过程, 就是在一定程度上限制金属在水相的溶解度, 增加金属在有机相的溶解度的过程。

相似性原理是溶解度规律中最经典、最基本的概念。所谓“相似性原理”是指: 在没有化学作用的情况下, 结构相似的化合物容易互相混溶, 而结构差别很大的化合物不容易互相混溶。

化合物的结构与水的相似性增加, 则在水中的溶解度增加。例如: 碳氢化合物分子中引入羟基 (-OH) 后, 就会增加碳氢化合物在水中的溶解度; 碳氢化合物同系物的分子量越大, 与水的相似性越小, 在水中的溶解度越小; 如果碳氢化合物分子中 -OH 基被 -SH 取代后, 与水的相似性减小, 在水中的溶解度也减少。

金属离子被萃取时, 由于形成以金属离子为核心、萃取剂为配位体的萃合物, 从总体结构来看, 萃合物与有机相 (萃取剂 + 稀释剂) 相似, 因此按照“相似性原理”可以溶解在有机相中。

萃合物要溶于水相或有机相, 必须克服水分子之间的氢键和范德华引力; 或克服有机溶剂分子之间的范德华引力 (对于 AB 型溶剂, 还存在氢键), 在水相或有机相形成空腔以容纳萃合物。形成空腔所需的空腔作用能的大小与空腔表面积成正比, 即: 与萃合物的分子大小有关。如果萃合物的分子半径为 R, 在水相, 空腔作用能:

$$E_a = K_a \cdot 4 \pi R^2 \quad (9-1)$$

在有机相, 空腔作用能:

$$E_s = K_s \cdot 4 \pi R^2 \quad (9-2)$$

萃合物由水相进入有机相所需的空腔作用能:

$$\Delta E = E_s - E_a = 4 \pi (K_s - K_a) R^2 \quad (9-3)$$

虽然比例常数 K_s 与有机溶剂的种类有关 (AB 型溶剂的 K_s 比 A 型溶剂或 B 型溶剂的 K_s 大), 但是因为水相存在强烈的氢键缔合作用, 总体上 $K_s < K_a$, 因此萃合物分子半径 R 越大越有利于萃取。

氢键作用是金属萃取过程中对溶解度有重要影响的因素之一, 由萃取前后氢键的数目和强度的变化, 可以判断是否易于互溶或萃取。由于水分子容易形成氢键, 所以凡是容易与水分子形成氢键的金属离子都易溶于水, 而不溶于有机相; 反之, 凡是容易与有机溶剂形成氢键的金属离子都易溶于有机相, 而不溶于水。因此, 如果稀释剂与萃取剂之间生成氢键, 会减弱萃取剂对金属离子的萃取能力。

被萃取金属离子的水合对该金属离子的萃取很不利，金属离子的萃取过程，也就是该离子失去亲水性的过程。

由于金属离子水合作用的大小随离子势 Z^2/r 的增大而增加，因此离子所带的电荷数 Z 越大，则越不利于萃取；对于电荷数相同的离子，离子半径 r 越大，则越容易被萃取。

如果无机物在水中以不带电荷的中性分子形式存在，则水合作用很弱，这样的中性分子就容易被萃取。例如： I_2 、 OsO_4 、 RuO_4 、 CrO_2Cl_2 等可以被惰性溶剂 C_6H_6 、 CS_2 和 CCl_4 等萃取；难电离的卤化物 HgX_2 、 AsX_3 和 GeX_4 ($X = F, Cl, Br$) 也容易被惰性溶剂 $CHCl_3$ 萃取。含有 $-OH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $>NH$ 等亲水性基团的萃合物不易在有机相中溶解。

在萃取过程中，有机萃取剂的配位基团与金属离子发生配位作用，取代与金属离子配位的水分子（水合水），可以增加萃合物在有机相的溶解度。TBP 从硝酸溶液中萃取铀的过程，就是铀的配合物由水溶性的 $UO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 向油溶性的 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ 转化的过程。

萃取剂对金属离子配位能力的大小与萃取剂活性官能团的电负性有关，官能团的电负性越强，萃取剂表现的萃取能力越强。例如：中性有机磷类萃取剂的磷酰氧比其它含氧萃取剂中的氧有较大的电负性，因此它的萃取能力就比较强。

当一种萃取剂与金属离子配位，但并没有使金属离子的配位数达到饱和时，往往会有水分子占据剩余的配位数，而不利于萃取。此时，如果再加入另一种萃取剂，取代占据配位位置的水分子，使萃合物完全丧失亲水性，从而可能大大提高金属离子的分配比和萃取率，形成协同萃取。

螯合也是破坏金属离子水合的方法，但是作为萃取剂的螯合剂必须不含亲水基团，因此像 EDTA 和 NTA 这样的氨羧配合物虽然与金属离子的螯合作用很强，但是因为含亲水基团，不能作为萃取剂使用。

螯合萃取的基本特征是萃合物呈环状结构，螯合萃取剂的分子中至少有两个给电子基团，与金属离子形成稳定的环状结构。从环状结构本身的几何规律来看，五元环和六元环最稳定。凡是能影响环状结构稳定的因素，都会影响金属的萃取。

应当指出，由于有机萃取剂与金属离子配位形成的萃合物，一般分子都比较大，因此空间位阻是存在的。虽然空间位阻效应目前还很难定量处理，但确实影响某些萃取剂的萃取能力和萃取速度。因此，萃合物大小合适，是选择萃取剂需要考虑的。

在萃取体系中，一些既不被萃取又不与金属离子配合，却能增加金属萃取率的无机盐称为：盐析剂。水相中加入盐析剂后，有两方面作用：（1）盐析剂的阴离子与萃合物的阴离子相同，按照质量作用定律，盐析剂加入后增加了阴离子浓度，将会促进中性配合物的形成，这就是“同离子效应”，也是中性配合物萃取的特点。（2）由于盐析剂的阳离子被水化，使体系中自由水分子的浓度下降，提高了萃合物在水相中的有效浓度。电荷高而半径小的阳离子，由于水化作用强烈，所以盐析效应比较显著。

盐析效应已经有许多人进行了研究，特别是萃取铀（VI）的盐析效应研究得更多。例如：乙醚从 4 mol/L ~ 5 mol/L 硝酸中萃取铀（VI）的分配比只有 2.3，这是不加盐析剂条件下的最好结果。当向溶液中加入硝酸钙以后，乙醚萃取铀（VI）的分配比提高，可以达到

定量萃取的效果；用加入硝酸铵代替硝酸钙，萃取效率略有降低^[9.7]。

9.2.4 常用的有机萃取剂

用于溶剂萃取的有机萃取剂很多，一般来说，可以分为中性配位萃取剂、阳离子萃取剂、阴离子萃取剂和螯合萃取剂四类。其中，阳离子萃取剂和阴离子萃取剂的萃取反应具有离子交换的特征，因此又称为：液体离子交换剂。

9.2.4.1 中性配位萃取剂

这类萃取剂有时与胺类萃取剂统称为：碱性萃取剂，可以分为：含氧萃取剂、中性含磷萃取剂和酰胺类萃取剂。

9.2.4.1.1 含氧萃取剂

这类萃取剂主要指醚、醇、酯、酮、醛类的有机化合物，用乙醚从硝酸溶液中萃取铀是人们最早使用的萃取剂。这类萃取剂中起萃取作用的官能团，醚类是 $-C-O-C-$ ；醇类是 $-OH$ ；酯类、酮类和醛类是 $>C=O$ 。

这类萃取剂的萃取机理一般认为是：水相的金属离子与中性的含氧萃取剂结合成阳离子，然后与溶液中的阴离子形成离子缔合体（铀盐）而溶于有机相中。例如：乙醚从硝酸溶液中萃取铀，形成 $\{UO_2[(C_2H_5)O]_2\}^{2+} \cdot 2NO_3^-$ 而溶于有机相。

这类萃取剂的萃取能力一般按形成铀盐的能力增加而增加，其顺序为^[9.8]：



碳原子数目相同的伯醇、仲醇和叔醇，由于叔醇生成氢键较难，相应的碱性较强，因此它们的萃取能力顺序为：



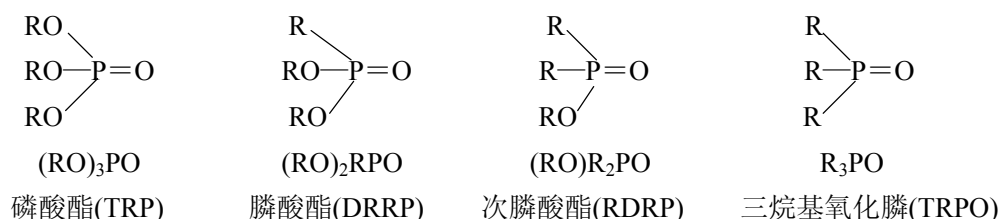
在含氧萃取剂中，氧的给予体性质很弱，这就决定了萃合物的高度水化。因此，萃取能力的大小取决于萃取剂的分子从质子或金属离子的水化层中置换水分子的能力。往萃取剂中加入惰性稀释剂，由于水溶度的减少和介电常数下降，会使萃取能力显著降低。

由于分子的大小、碱性、形成氢键的能力不同，使不同的含氧萃取剂在水中的溶解度有较大的差异，通常酮类和醇类的溶解度比醚类和酯类大。同系物随碳原子数增加，在水中的溶解度降低。水相酸度的增加，会使萃取剂的溶解度增加。不溶于水的醇或醚，由于与酸反应生成盐，可以溶解在强酸中。

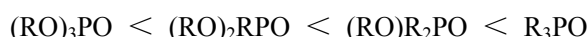
在不同条件下，含氧萃取剂的萃取机理是不同的。在强酸性、高酸度的水相中，一般与金属离子以离子缔合形式成铀盐而萃取；在弱酸性、低酸度的水相中，以溶剂化中性配合物形式萃取金属，这是含氧萃取剂属于中性配位萃取剂的原因。

9.2.4.1.2 中性含磷萃取剂

中性含磷萃取剂是研究最多，应用最广的一类萃取剂。根据萃取剂分子中 $C-P$ 键数目的不同，可以分为四种类型^[9.8]：



这类萃取剂中起萃取作用的官能团是 >P=O ，萃取能力按以下顺序递增：



这类萃取剂是具有高极性官能团有机化合物，由于磷酰基（ P=O ）的极性随以上顺序增加，它们的粘度和在水中的溶解度也随以上顺序递增。当 $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ 时，由于磷酰基极性的变化引起萃取剂性质的变化见表 9-4^[9.8]。

表 9-4 P=O 键极性增加引起萃取剂性质的变化

萃取剂	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	折射率 n_d^{20}	25℃时在水中的 溶解度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	P=O 键振动频率 的移动 / cm^{-1}	萃取铀的 分配比 D_U
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	0.973	1.4245	0.41	1275	0.19
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}$	0.9496	1.434	0.5	1260	1.03
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}$	0.9271	1.447	4.5	1245	3.9
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$	-	-	40	1160	23

中性含磷萃取剂的萃取体系具有以下特点：

(1) 被萃金属以中性化合物形式被萃取。例如：在硝酸溶液中，尽管铀可能以 UO_2^{2+} 、 UO_2NO_3^+ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ 形式存在，但是只有 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 才能被萃取。

(2) 萃取剂本身（例如：TBP）是以中性分子形式参与萃取反应。TBP 在非极性的稀释剂（例如：煤油）中，实际上是不离解的。

(3) 被萃金属与萃取剂之间形成一定组成、一定结构的中性萃合物，或称为中性溶剂配合物，例如： $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 。

这类萃取剂通常粘度较大，在使用时需要加入稀释剂。稀释剂对萃取剂的萃取能力有一定的影响，通常随稀释剂极性的增加，萃取剂的萃取能力降低。因此，采用非极性的脂肪烃或脂环烃作为稀释剂比较合适。

9.2.4.1.3 取代酰胺

取代酰胺的通式为： $\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{matrix}$ ，它是以羰基作官能团的碱性萃取剂，这种萃取剂的羰基给电子能力比酮类强。

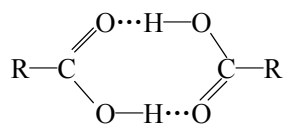
代号为 A101 的取代酰胺萃取剂， $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ 、 $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{C}_{7-9}\text{H}_{15-19}$ ，萃取能力比甲基异丁基酮（MiBK）大，由于在取代酰胺中导入 $-\text{NR}_2$ 基团，使水溶性和挥发性减小，闪点和沸点升高。取代酰胺虽然粘度比酮类和醇类大，但抗氧化能力比酮类和醇类强。经过多年工业应用实践证明，这类弱碱性萃取剂具有稳定性高、水溶性小、挥发性低和选择性好等优点，适用于钽、铌分离，以及铊、铯、镓、锂的提取^[9.8]。

9.2.4.2 阳离子萃取剂

这类萃取剂也称为：酸性萃取剂，在萃取过程中发生阳离子交换是这类萃取剂的主要特征，阳离子萃取剂可以分为：羧酸、磺酸和酸性含磷萃取剂三类。

9.2.4.2.1 羧酸

羧酸的通式为 RCOOH ，是一种弱酸性萃取剂，羟基上的氢能解离成氢离子，使羟基的氧带有一个负电荷，可以与溶液中的阳离子结合。羧酸的羧基有一个“活泼”的氢，使得羧基之间可以有效地彼此缔合，因此羧酸在苯、氯仿、煤油中以二聚体的形式存在：



羧酸及其盐类在水中的溶解度较大，作为萃取剂的羧酸要有足够长的碳链以减少其水溶性，在工业上经常采用碳原子数为 7 ~ 9 的羧酸作为萃取剂。某些环烷酸（石油产品）和甲基二烷基乙酸（Versatic）或代号为 SRS 的异构羧酸，它们的化学性能稳定、物理性能好、具有较好的选择性和价格便宜，所以在湿法冶金工业中受到重视。

羧酸能有效地从微酸性或碱性溶液中进行萃取，萃取能力主要受水相酸度、金属阳离子电荷数和金属碱性的影响，通常当萃取体系的 pH 值刚好低于金属氢氧化物沉淀的 pH 值时，可以得到最大萃取率。

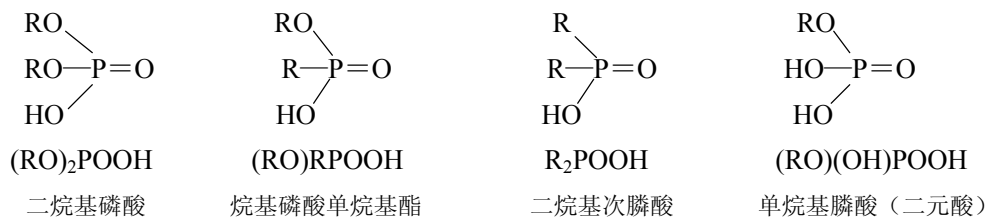
9.2.4.2.2 磺酸

磺酸的通式为 RSO_3H ，它是一种强酸性萃取剂，由于分子中存在 $-\text{SO}_3\text{H}$ ，使它具有较大的吸湿性和水溶性，为了降低它在水中的溶解度，需要把长链的烷基苯或萘取代基引入磺酸分子。

这类萃取剂的一个显著特点是能够从 pH 值小于 1 的酸性溶液中萃取金属离子，甚至于从 2 mol/L 的酸溶液中也能有效萃取。但是，这类萃取剂的选择性差，容易乳化。

9.2.4.2.3 酸性含磷萃取剂

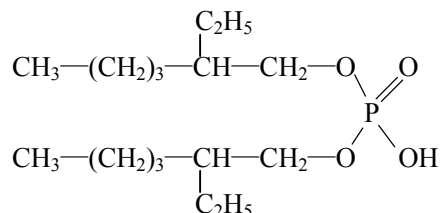
酸性含磷萃取剂是正磷酸 H_3PO_4 或焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 中的 $-\text{H}$ 或 $-\text{OH}$ 部分被烷基 $-\text{R}$ 取代的化合物，作为萃取剂主要有以下几类：



酸性含磷萃取剂的 pK_a （离解常数 K_a 的负对数）是一个重要的参数， pK_a 越小，萃取剂的酸性越强，萃取剂的萃取能力就越大。一般来说，当水溶液的 pH 值大于萃取剂的 pK_a 值时，能取得较高的萃取率。

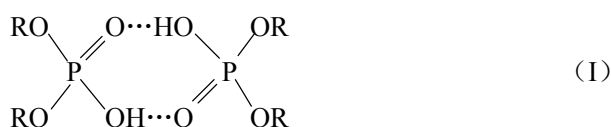
作为二烷基磷酸的二（2-乙基己基）磷酸（D2EHPA，国内代号：P204），由于水溶性小、稳定性高、它与被萃取金属生成的萃合物在稀释剂中溶解度大、价廉易得，因此在湿法冶金工业中应用最广。

D2EHPA 的分子量为 322.43，分子结构为：

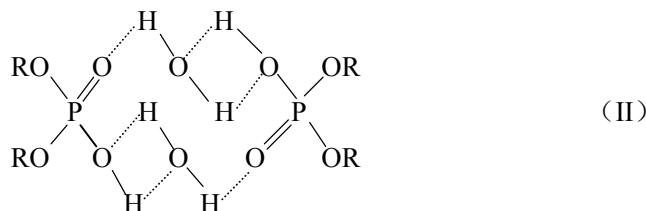


由于在分子中具有能够给电子的、电负性的磷酰氧原子和能够接受电子的羟基氢原子，在非极性的脂肪烃（煤油）、脂环烃、四氯化碳和苯中，可以形成分子间氢键，缔合成

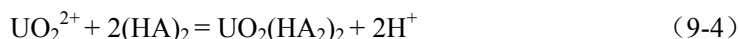
以下结构的二聚体:



或



D2EHPA 从水溶液中萃取铀, 按照阳离子交换反应进行:



这类萃取剂的萃取能力, 通常随被萃取阳离子电荷的增加而显著增加。当阳离子电荷相同时, 萃取能力随被萃取阳离子半径的增大而减少。

这类萃取剂由于萃取水相的金属阳离子, 因此萃取的选择性不高。由于铀矿石的酸性浸出液中杂质阳离子很多, 因此阳离子萃取剂很少用于从酸性浸出液中提取铀, 但是可以用于从离子交换树脂的解吸液中提取铀, 形成 Eluex 流程。

9.2.4.3 阴离子萃取剂

这类萃取剂也称为: 碱性萃取剂。在酸性体系中萃取剂首先发生“质子化”形成阳离子, 然后与水相中金属配位阴离子形成离子缔合物而溶于有机相。由于在萃取过程中只萃取金属配位阴离子, 因此萃取过程具有较高的选择性。属于这类萃取剂的有各种含氧、含氮、含磷和含硫的有机化合物, 在萃取过程中分别形成铯盐、铵盐、磷盐和铊盐, 统称为铯盐 (Onium)。从铀矿加工工艺考虑, 主要应用含氮的胺类萃取剂。由于胺类萃取剂以阴离子交换为特征, 适合从铀矿石的酸性浸出液中选择性地提取铀, 这就是 Amex 流程。

含氮的有机胺类萃取剂是氮的烷基取代物, 主要分为四类: 伯胺 (RNH_2)、仲胺 (R_2NH)、叔胺 (R_3N) 和季铵盐 ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$) 萃取剂。胺类萃取剂的碱性强度常用 pK_b (离解常数 K_b 的负对数) 表示, pK_b 越小, 碱性越大, 萃取能力就越大。伯胺、仲胺和叔胺属于中等强度的碱性萃取剂, 季铵盐属于强碱性萃取剂, 季铵盐可以从铀矿石的碱性浸出液中提取铀。

在胺类萃取剂的分子结构中, 起萃取作用的活性基团是能够给出电子、具有相当“碱性”的氮原子, 由于氮原子具有亲核性, 即具有可以提供的独对电子, 因此胺类萃取剂容易发生“质子化”形成阳离子, 从而与金属的配合阴离子形成缔合的铵盐。

作为萃取剂使用的有机胺化合物, 分子量一般为 250 ~ 600 之间 (相当于烷基 R- 的碳原子数为 8 ~ 12), 分子量小于 250 的烷基胺在水中的溶解度较大, 分子量大于 600 的烷基胺大部分为固体, 在有机稀释剂中溶解度小, 而且分相困难。为了改善萃取时形成的有机铵盐在有机相的溶解度, 有时需要采取加入长链脂肪醇 (例如: 混合醇) 的办法, 促进铵盐的溶解, 以免形成第三相。

胺类萃取剂的结构对萃取能力的影响, 不仅要考虑分子中烷基的诱导效应, 也要考虑由于取代烷基造成的空间效应。靠近氮原子的烷基出现支链, 由于空间效应会降低胺类萃

取剂的萃取能力。

伯胺和仲胺的分子结构中，既有亲电子的氢原子，又有亲核的氮原子。因此，在非极性溶剂中，由于库仑静电引力使胺分子间容易形成 N→H 型“氢键”，这会降低伯胺和仲胺的萃取能力。叔胺的分子结构中没有亲电子的氢原子，不会形成氢键，因此叔胺的萃取能力较强。

稀释剂对胺类萃取剂萃取能力的影响，与胺类萃取剂本身借助氢键在有机相发生缔合有关。采用极性溶剂作为稀释剂时，由于稀释剂的溶剂化作用，有可能提高伯胺和仲胺的萃取能力。

常用的胺类萃取剂见表 9-5^[9.5]。

表 9-5 常用的胺类萃取剂

萃取剂类型和结构	实 例
伯胺 RNH_2	Lauryl Amine 月桂胺（十二胺） $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$
	Primene-JMT R_3CNH_2 (R 为 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 的混合物)
	Primene-81R R_3CNH_2 (R 为 $\text{C}_4 \sim \text{C}_5$ 的混合物)
	N1923 R_2HCNH_2 (R 为 $\text{C}_9 \sim \text{C}_{11}$ 的混合物)
	N179 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{HCNH}_2$
	N116 $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & \\ \text{CH}_3 - & \text{C} & - \text{CH}_2 - & \text{C} & - \text{CH}_2 - & \text{C} & - \text{CH}_2 - & \text{C} - \text{NH}_2 \\ & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$
	Amine-21F81 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} - \text{NH}_2 \\ \\ (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
仲胺 $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$	Di-Decyl Amine(DDA) 二癸胺 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{NH}$
	Di-Lauryl Amine(DLA) 二月桂胺 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{NH}$
	Amine-9D-178 $(i\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{R}_3\text{CNH}$
	Amine-S-24 二(异)十二烷基胺 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{CH}_3)_2]_2\text{NH}_2 \end{array}$
	N-Benzyl Heptadecyl (NBHA) 苄基十七烷基胺 $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
	Di-Tridecyl Amine(DTA) 十三烷基胺 $(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{NH}$
	Amberlite LA-1 $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$ ($\text{R}_1 = \text{C}_{12}\text{H}_{23}$ 烯基, R_2 为 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{14}$ 的混合物)
	Amberlite LA-2 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{RCNH}$ (R 为 $\text{C}_{24} \sim \text{C}_{27}$ 的混合物)
叔胺 $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$ R_3	Tri-n-Octyl Amine(TOA) 三正辛胺 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$
	Tri-iso-Octyl Amine(TiOA) 三异辛胺 $[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2]_3\text{N}$
	Methyl Di-Octyl Amine(MDOA) 甲基二辛胺 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NCH}_3$
	Tri-Benzyl Amine(TBA) 三苄基胺 $\left[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 \right]_3\text{N}$

续表 9-5

萃取剂类型和结构	实 例
叔胺 $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} \text{---} N$	Tri-Lauryl Amine(TLA) Alamine 304 三月桂胺 $(C_{12}H_{25})_3N$
	TFA N-235 三脂肪胺
	Tri-Capryl Amine(TCA) Alamine 336 R_3N (R 为 $C_8 \sim C_{10}$ 的混合物)
	Tri-iso-Nonyl Amine(TiNA) 三异壬胺 $[CH_3-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-]_3N$
	Tri-iso-Decyl Amine(TiDA) 三异癸胺 $(i-C_{10}H_{21})_3N$
	Amberlite XE-204 $(C_{12}H_{25})_2NC_4H_9$
	Adogen 363 R_3N (R 为 $C_8 \sim C_{10}$ 的混合物)
	Adogen 364 R_3N (平均 $R = C_9$)
季铵盐 $\begin{array}{c} R_2 \\ R_1N^+R_3 \cdot X^- \\ R_4 \end{array}$	Adogen 368 R_3N (平均 $R = C_{10}$)
	Methyl Tri-Lauryl Ammonium(TLMA) 甲基三月桂铵 $(C_{12}H_{25})_3N^+(CH_3) \cdot X^-$
	N 263 (用 N-235 氯甲基化)
	Aliquat 336 (用 Alamine 336 氯甲基化)
	Adogen 464 (用 Adogen 364 氯甲基化)
	Adogen 468 (用 Adogen 368 氯甲基化) $R_3N^+(CH_3) \cdot X^-$ (R 为 $C_8 \sim C_{10}$ 的混合物)
	B 104 氯化二(十二烷基)二甲基铵 $[CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH=CH-(CH_2)_2-]N^+(CH_3)_2 \cdot X^-$
	Arquad 2HT-75 $(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2 \cdot X^-$
	Arquad 2C $(C_{16}H_{33})_2N^+(CH_3)_2 \cdot X^-$
	HDDMBA 十六烷基二甲基苄基铵 $\begin{array}{c} H_{33}C_{16} \\ \text{---} N^+(CH_3)_2 \cdot X^- \\ \text{---} CH_2 \end{array}$

9.2.4.4 螯合萃取剂

这类萃取剂在萃取过程中生成具有螯合环的萃合物，即：螯合物。

在螯合萃取剂中至少要有两个参加反应的官能团，其中一个为-OH 或-SH 基团，另一个为具有给电子性质的碱性官能团。金属置换-OH 或-SH 基团上的氢，并与碱性官能团配位，形成稳定的五元或六元环（从键角考虑，五元或六元环最稳定）。为了满足萃取剂亲有机相的基本要求，还必须在萃取剂分子中引入适当的取代基，并且在萃取剂分子中不应有亲水性基团。

螯合萃取剂的萃取能力，不仅与配位基（碱性官能团）的碱性大小有关，也与成盐基团（-OH 或-SH）的酸性强弱有关。螯合萃取剂分子中两个活性基团的相对位置，几何异构现象（顺式或反式）和取代基的空间效应等因素也影响螯合萃取剂的萃取能力。

由于只有当金属离子的大小合适时才能螯合成环，因此螯合萃取剂的选择性比非螯合的酸性萃取剂好。但是，由于螯合萃取剂的价格昂贵、稳定性差、达到平衡的速度慢、反萃取困难等因素妨碍它们在工业上应用。已经应用于工业的螯合萃取剂有：脂肪族- α -羟肟（例如：Lix 63）、芳香族- α -羟肟（例如：Lix 64、Lix 70）和 8-羟基喹啉的衍生物（例如：Kelex 100、Kelex 120）等。

9.3 溶剂萃取的基本原理

9.3.1 分配定律和萃取平衡

溶剂萃取的基本过程包括两个方面：

(1) 在水溶液中的金属离子（或金属的配位离子）与有机相中的有机萃取剂，通过接触，两者形成一定组成和结构的萃合物。萃合物的生成反应就是该溶剂萃取体系的萃取反应，通过萃取反应实现萃合物的生成和解离的可逆平衡，也就是萃取平衡。萃取平衡常数决定了形成萃合物的可能性，质量作用定律适用于萃取过程和确定萃合物组成。

(2) 在溶剂萃取体系中生成的萃合物必须是不带电荷的分子，并在水相和有机相之间按照溶解度规律实现分配平衡。分配平衡是溶剂萃取体系的基本特点，表明溶剂萃取的效率不仅由质量作用定律决定，更主要是由分配定律所决定。只有萃合物在有机溶剂中的溶解度大于在水中的溶解度时，才能实现萃取。

由于分配定律是溶剂萃取的主要特性，为叙述方便，首先介绍分配定律。

9.3.1.1 分配定律和分配常数

溶剂萃取体系有各种不同的类型，但是物质在溶剂萃取体系中的分配行为可以理解为以下两项的总效应：(1) 一种分子 M (M 为溶质或包含该溶质的配合物) 在水相和有机相之间的分配；(2) 在一相或两相中 M 离解为较小的部分，或 M 本身发生缔合，或 M 与其它化学组分发生缔合。从理论上讲，这个概念可以适用于任何溶剂萃取体系^[9.9]。

9.3.1.1.1 分配常数

1872 年，M. Berthelot 用实验证明：溶于两个等体积液体中的物质之量的比值是一个常数^[9.10]。随后，W. Nernst 在 1891 年提出了有名的分配定律^[9.11]：当某一溶质在基本上不相混溶的两个溶剂中分配时，在一定温度下两相达到平衡后，如果溶质在两相中的分子量相等，则在两相中溶质的浓度比为一常数。Nernst 分配定律是溶剂萃取化学中最基本的规律，它给出了同一种分子在两相中分配的一般原理。

如果金属 M 在两相之间达到分配平衡以后，在水相的浓度为 $[M]_{\text{水}}$ ，在有机相的浓度为 $[M]_{\text{有}}$ ，可以按照 Nernst 分配定律：

$$\Lambda = [M]_{\text{有}} / [M]_{\text{水}} \quad (9-5)$$

式 (9-5) 中的 Λ 称为分配常数 (partition equilibrium constant 或 partition coefficient)。实际上，只有当金属 M 在溶液中浓度极低，并在两相中分子的存在状态相同时，在温度不变的条件下， Λ 才能为常数。

根据热力学理论，在恒温恒压条件下，金属 M 在两相达到分配平衡时，其化学势必然相等：

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (9-6)$$

μ_1 和 μ_2 分别代表两相平衡后的化学势，它们与 M 在两相中的活度 a_1 和 a_2 有以下关系：

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 \quad (9-7)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (9-8)$$

式中： μ_1^0 和 μ_2^0 分别为金属 M 在两相中的标准化学势，

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

T 为温度, (K)

由式 (9-6) 可得:

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (9-9)$$

所以 $\Lambda^0 = a_2 / a_1 = e^{-(\mu_2^0 - \mu_1^0)/RT} = [M]_2 \gamma_2 / [M]_1 \gamma_1 = \Lambda \gamma_2 / \gamma_1$ (9-10)

式中: Λ^0 为 Nernst 热力学分配常数,

γ_1 和 γ_2 分别为金属 M 在两相的活度系数。

如果两相是完全不相混溶的溶剂, 则 $(\mu_2^0 - \mu_1^0)/RT$ 为常数, 所以 Λ^0 为常数。只有当 γ_2 / γ_1 趋近于 1 时, Λ 才能等于 Λ^0 , 此时 Λ 才能为常数。

金属 M 在有机相的标准化学势 μ_2^0 与在水相的标准化学势 μ_1^0 的差, 称为: 萃取自由能 ΔF^0 :

$$\Delta F^0 = \mu_2^0 - \mu_1^0 \quad (9-11)$$

由式 (9-10) 可见, $\Lambda^0 = e^{-\Delta F^0/RT}$, 所以

$$\Delta F^0 = -RT \ln \Lambda^0 \quad (9-12)$$

萃取自由能 ΔF^0 、萃取热 ΔH^0 和萃取熵 ΔS^0 之间的关系为:

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (9-13)$$

由于在溶剂萃取过程中, 压力 P 和体积 V 变化很小, 可以忽略, 因此 ΔH^0 近似等于萃取能 ΔE^0 :

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 - \Delta(PV)^0 \approx \Delta E^0 \quad (9-14)$$

由式 (9-12)、式 (9-13)、式 (9-14) 可以得到:

$$\Lambda^0 = e^{-(\Delta E^0 - T\Delta S^0)/RT} = A e^{-\Delta E^0/RT} \quad (9-15)$$

式中: $A = e^{\Delta S^0/R}$ 。

在简单分子萃取中, 金属 M 在有机相和水相的存在形式相同, 因此萃取过程的熵变 ΔS^0 可以忽略不计, 即 ΔS^0 趋近于零, 而 A 趋近于 1, 因此

$$\Lambda \approx \Lambda^0 \approx e^{-\Delta E^0/RT} \quad (9-16)$$

由式 (9-16) 可见:

$\Delta E^0 > 0$, 在萃取过程需要吸收能量, 则 $\Lambda < 1$, 即不利于萃取; 由于 $d\Lambda/dT > 0$, 分配常数 Λ 随温度上升而增加。

$\Delta E^0 < 0$, 在萃取过程释放能量, 则 $\Lambda > 1$, 即有利于萃取; 由于 $d\Lambda/dT < 0$, 分配常数 Λ 随温度上升而减少。

9.3.1.1.2 分配比、分离系数、萃取率之间的关系

在大多数情况下, 金属 M 在溶剂中 (无论是水相还是有机相) 可能以几种不同的形式或状态 M_1 、 M_2 、 M_3 、 \dots 、 M_n 存在, 然而在通常情况下, 实验只能测定 M 在每一相中的总浓度, 分配比 (distribution ratio) D 是金属 M 在有机相中的总浓度与在水相中的总浓度的比值, 是一个无量纲的量。

$$D = \Sigma [M]_{有} / \Sigma [M]_{水} \quad (9-17)$$

分配比 D 可以用实验测定, 它不是常数, 它与金属 M 在两相中不同形式或状态 (组分) 的浓度有关, 也与有机相中萃取剂浓度有关。

萃取率 E 是达到萃取平衡时, 萃入有机相的金属 M 总量与原始水溶液中金属 M 总量

的百分比。

$$E = \frac{\Sigma[M]_{\text{有}} V_{\text{有}}}{\Sigma[M]_{\text{水}} V_{\text{水}} + \Sigma[M]_{\text{有}} V_{\text{有}}} \times 100\% \\ = \frac{D}{D + (V_{\text{水}} / V_{\text{有}})} \times 100\% \quad (9-18)$$

式中： $V_{\text{水}}$ 和 $V_{\text{有}}$ 分别为水相和有机相的体积。

由式(9-18)可见，萃取率 E 的大小决定于分配比 D 和两相的体积比，当分配比 D 越大、两相的体积比 $V_{\text{水}} / V_{\text{有}}$ 越小时，萃取率 E 越大。只有 $V_{\text{水}} = V_{\text{有}}$ 时，萃取率 $E = D/(D+1)$ ，此时萃取率 E 完全取决于分配比 D 。

当同一个溶剂萃取系统存在两种金属元素 M_1 和 M_2 时，如果 M_1 和 M_2 的分配比分别为 D_1 和 D_2 ，则它们的分离系数 α 为：

$$\alpha = D_1 / D_2 \quad (9-19)$$

分离系数 α 表明两种金属元素的萃取分离效率， D_1 和 D_2 相差越大，分离效果越好。

$\alpha = 1$ ，即 $D_1 = D_2$ ，表明两种金属元素不能萃取分离。

$\alpha < 1$ ，即 $D_1 < D_2$ ，表明两种金属元素可以萃取分离， α 值越小，分离效果越好。

$\alpha > 1$ ，即 $D_1 > D_2$ ，表明两种金属元素可以萃取分离， α 值越大，分离效果越好。

9.3.1.2 配合物生成反应和萃取反应

9.3.1.2.1 配合物生成反应和溶液中金属的总浓度

按照在溶液中（无论是水相还是有机相）金属离子 M 与溶液中存在的配位体 L 之间的配位化学（见第七章），可以在溶液中生成逐步配位的各级配合物，总的配位反应方程式为（不写离子电荷，以求简洁）：



总配位反应的平衡常数（累积平衡常数）：

$$\beta_n = \frac{\{ML_n\}}{\{M\}\{L\}^n} \quad (9-21)$$

当溶液中（无论是水相，还是有机相）离子强度维持恒定，并且只存在一种配位体 L 时，溶液中 M 的总浓度：

$$[M]_{\text{总}} = [M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n] = [M](1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i) \quad (9-22)$$

溶液中 M 的总浓度 $[M]_{\text{总}}$ 与溶液中没有配位的 M 浓度 $[M]$ 之比为：

$$Y = [M]_{\text{总}} / [M] = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i \quad (9-23)$$

Y 可以表示金属离子的配位程度，可以称为：配合度。对于已确定的金属离子和配位体， Y 是配位体浓度的函数。

金属离子 M 在水溶液中的配位情况可以分为^[9,12]：

(1) 水相中没有配位体存在，则 $Y = 1$ 。

(2) 水相中存在配位体 L ，但只有第 n 级配合物存在，则 $Y = 1 + \beta_n [L]^n$ 。

(3) 水相中存在配位体 L ，但只有第 n 级配合物存在，同时不被配位 M 的浓度非常小，可以忽略不计，则 $Y = \beta_n [L]^n$ 。

(4) 水相中存在配位体 L ，并且各级配合物都存在，则 $Y = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i$ 。

(5) 水相中同时存在可以与 M 配位的两种配位体 L 和 A ，分别形成两种配位化合物

ML_n 和 MA_m , 则 $Y = 1 + \beta_n [L]^n + \beta'_m [A]^m$ 。

(6) 水相中同时存在可以与 M 配位的两种配位体 L 和 A , 分别与 M 形成各级配位化合物, 金属离子 M 能在水相发生水解聚合:



$$\beta_k = \frac{[M(OH)_k^{n-k}][H^+]^k}{[M^{n+}]} \quad (9-25)$$

因此, $Y = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i + \sum_{i=1}^m \beta'_i [A]^i + \sum_{i=1}^k \beta_i [H^+]^i$

如果在溶剂萃取体系中, 水相虽然存在配位体 L 与金属 M 配位的各级配合物, 但有机相中只有有机萃取剂 A 与金属 M 配位的一种萃合物 MA 存在, 此时金属 M 的分配比 D 为 (不写离子电荷和活度系数, 以求简洁):

$$D = \frac{[MA]_{(o)}}{[M]_{(a)} (1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]_{(a)}^i)} = \frac{[MA]_{(o)}}{[M]_{(a)} Y} \quad (9-26)$$

9.3.1.2.2 萃取反应和萃取平衡

在溶剂萃取体系中, 有机萃取剂与被萃取的金属形成萃合物, 可以用化学反应方程式来描述, 大部分萃取反应是可逆的, 达到萃合物生成和解离平衡时, 可以按照质量作用定律, 确定平衡常数。生成萃合物的化学反应平衡常数称为: 萃合常数, 或萃取反应平衡常数。

以 TBP 从硝酸溶液中萃取铀为例, 萃取反应即萃合物生成反应为:



该反应是通过以下两步反应实现的^[9.13]:



式 (9-27) 萃取反应的平衡常数 K 为:

$$K = \frac{\{UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP\}_{(o)}}{\{UO_2^{2+}\}_{(a)} \{NO_3^{-}\}_{(a)}^2 \{TBP\}_{(o)}^2} \quad (9-30)$$

式中: $\{ \}$ 表示各组分的活度; 下标(a)和(o), 分别表示水相和有机相。

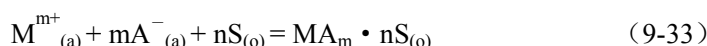
如果用浓度 $[M]$ 代替活度 $\{M\}$, 用 γ_{\pm} 表示水相 UO_2^{2+} 和 NO_3^{-} 的活度系数, γ_T 表示有机相 TBP 的活度系数, γ_0 表示有机相 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ 的活度系数, 则

$$K = \frac{\gamma_0 [UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]_{(o)}}{[UO_2^{2+}]_{(a)} [NO_3^{-}]_{(a)}^2 \gamma_{\pm}^3 [TBP]_{(o)}^2 \gamma_T^2} \quad (9-31)$$

如果水相中 $[NO_3^{-}]$ 较低, 铀在水相的总浓度近似为 $[UO_2^{2+}]$, 铀在有机相的总浓度为 $[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]$, 因此分配比 D 为:

$$D = \frac{K [NO_3^{-}]_{(a)}^2 \gamma_{\pm}^3 [TBP]_{(o)}^2 \gamma_T^2}{\gamma_0} \quad (9-32)$$

对于一般情况, 如果有有机萃取剂 S 与水溶液中的金属阳离子 M^{m+} 和阴离子 A^{-} 发生以下萃取反应:



萃取反应的平衡常数 K 为:

$$K = \frac{\{MA_m \cdot nS\}_{(o)}}{\{M^{m+}\}_{(a)} \{A^{-}\}_{(a)}^m \{S\}_{(o)}^n} = \frac{[MA_m \cdot nS]_{(o)} \gamma_0}{[M^{m+}]_{(a)} [A^{-}]_{(a)}^m \gamma_{\pm}^{m+n} [S]_{(o)}^n \gamma_s^n} \quad (9-34)$$

根据分配比 D 的定义：

$$D = \frac{[MA_m \cdot nS]_{(o)}}{[M^{m+}]_{(a)}} = \frac{K[A^-]_{(a)}^m \gamma_{\pm}^{m+} [S]_{(o)}^n \gamma_s^n}{\gamma_0} \quad (9-35)$$

由此可见，分配比 D 与萃取反应的平衡常数 K 、萃取剂 S 的种类和浓度、水相中阴离子 A^- 的种类和浓度、金属离子的价态 m 和溶剂化数 n 、温度和各组分的活度系数等因素有关，反映了萃取剂 S 对金属 M 的萃取能力。

在水溶液中，金属 M 与配位体 A 之间可以形成配位化合物，存在以下几种情况（不写离子电荷和活度系数，以求简洁）^[9.13]：

（1）当水相和有机相中金属 M 以相同的形式 MA_m 存在时，分配比 D 为：

$$D = \frac{[MA_m]_{(o)}}{[MA_m]_{(a)}} \quad (9-36)$$

对于稀溶液，分配比 $D =$ 分配常数 Λ 。

（2）当水相中金属 M 以 M 、 MA 、 MA_2 、 \cdots 、 MA_m 等形式存在，有机相中金属 M 只以 MA_m 一种形式存在时，分配比 D 为：

$$D = \frac{[MA_m]_{(o)}}{[M]_{(a)}(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [A]_{(a)}^i)} \quad (9-37)$$

式中： β_i 是配合物 MA_i 的稳定常数，当溶液中离子强度恒定时， β_i 是一个常数。因此

$$D = \frac{\Lambda \beta_m [A]_{(a)}^m}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [A]_{(a)}^i} \quad (9-38)$$

式中： β_m 是配合物 MA_m 的稳定常数，

Λ 为分配常数。

（3）当水相中金属 M 以聚合态的各种多核配合物形式 $M_k A_L$ 存在，有机相中金属 M 只以 $M_a A_b$ 一种形式存在时，水相中金属 M 的总浓度为：

$$[M]_{(a)} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L [M_i A_j]_{(a)} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \beta_{ij} [M]_{(a)}^i [A]_{(a)}^j \quad (9-39)$$

分配比 D 为：

$$D = \frac{\Lambda \beta_{ab} [M]_{(a)}^a [A]_{(a)}^b}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \beta_{ij} [M]_{(a)}^i [A]_{(a)}^j} \quad (9-40)$$

式中： β_{ij} 是配合物 $M_i A_j$ 的稳定常数，

β_{ab} 是配合物 $M_a A_b$ 的稳定常数，

Λ 为分配常数。

式（9-38）和式（9-40）的分母反映了水相中金属 M 的配合物生成状况，而这种状况与水相中配位体 A 的浓度有关，因此分配比 D 不可能是常数。

由于分配比 D 可以用实验测定，通过测定水相配位体 A 浓度不同时的分配比 D ，由式（9-38）或式（9-40）建立一组联立方程式，确定 $D = f(A)$ 的函数关系，就可以求得分配常数 Λ 和各级稳定常数 β 。

对于以阳离子交换为机理形成萃合物的酸性磷类萃取剂和以阴离子交换为机理形成萃合物的胺类萃取剂，可以按照上述同样的方法进行分析。

为了实现萃取，形成萃合物必须符合的基本条件是：（1）萃合物在有机相的溶解度比在水中高。（2）萃合物是不带电荷的中性分子，或金属离子与有机萃取剂形成的离子缔合物，保证电荷中和。（3）萃合物中应当不含亲水基团，例如：游离的羟基或羧基，保证萃

合物的疏水性。(4) 萃合物的分子大小合适, 避免空间阻碍。

溶剂萃取过程的萃取平衡, 既要考虑萃合物的生成反应平衡, 还要考虑萃合物在水相和有机相的分配平衡。按照生成的萃合物在水相和有机相中的解离特征, 萃取平衡可以分为三类^[9,12]:

(1) 萃合物在水相中解离, 在有机相中不解离。这是最普遍存在的一种类型, 由于有机萃取剂的介电常数远小于水, 而离子缔合常数与溶剂介电常数的立方成反比, 因此金属离子从与水 (介电常数 = 80) 缔合转为与有机萃取剂 (介电常数 = 4) 缔合时, 离子缔合常数增加 $(80/4)^3 = 8000$ 倍。

(2) 萃合物在水相和有机相中都解离。采用介电常数高的极性有机溶剂 (例如: 醇类或酮类) 萃取盐和酸时, 属于这类平衡。

(3) 萃合物在水相和有机相中都不解离。凡是萃合物 (金属或元素) 在水相以非电解质或弱电解质存在的萃取, 属于这类平衡。

金属离子在水相的存在形式与水相中存在的配位体种类和浓度有关, 因此当水相中配位体的浓度改变时, 由于水相中金属离子存在形式的变化, 可以采用不同的有机萃取剂形成不同的萃合物进行萃取。例如: 在盐酸溶液中的六价铀, 在盐酸浓度较低时, 铀主要以阳离子形式存在, 可以与阳离子萃取剂形成萃合物进行萃取; 在盐酸浓度较高时, 铀主要以阴离子形式存在, 可以与阴离子萃取剂形成萃合物进行萃取。

9.3.2 溶剂萃取体系的分类

溶剂萃取体系分类的方法很多, 根据萃取反应机理和生成的萃合物性质进行分类, 比较合理^[9,8]。

9.3.2.1 简单分子萃取体系

简单分子萃取是简单共价分子在水相和有机相中分配的最简单体系, 特点是:

- (1) 被萃取金属化合物在水相和有机相中都以简单分子形式存在。
- (2) 萃取剂与被萃取金属化合物之间没有化学反应。
- (3) 以有机溶剂为萃取剂, 不外加萃取剂。

简单分子萃取可以分为三类:

- (1) 单质萃取。例如: 用己烷从水中萃取汞。
- (2) 难电离的无机化合物萃取。例如: 用醚类萃取水溶液中金属 (铍、铜、钴、铝和铁) 的硫氰化物。
- (3) 水中有机化合物的萃取。例如: 用煤油从水中萃取 RCOOH 、 TBP 、 RNH_2 等。

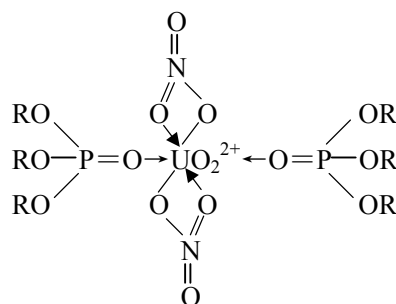
应当指出, 简单分子萃取体系中, 虽然有机溶剂 (即: 萃取剂) 与被萃取金属化合物之间没有化学反应, 但是被萃取金属化合物在水相的聚合反应, 或被萃取金属化合物与水形成的电离平衡, 都允许存在。例如: 用 CCl_4 从水溶液中萃取 OsO_4 。

9.3.2.2 中性配位化合物萃取体系

中性配位化合物萃取体系的特点是:

- (1) 金属以中性化合物分子形式被萃取。
- (2) 有机萃取剂和有机溶剂都以中性分子形式存在。
- (3) 由中性的金属化合物与中性的有机萃取剂组成中性的配位化合物 (萃合物)。

这类萃取体系的典型代表,就是用 TBP 的煤油溶液从硝酸溶液中萃取铀。TBP 的煤油溶液按照式 (9-27) 的萃取反应,形成以下结构的中性配位化合物:



该配位化合物(萃合物)符合电中性原理和配位数饱和原理,因此该配位化合物(萃合物)是稳定的。

中性配位化合物萃取体系,按照使用的萃取剂种类可以分为三类:

(1) 中性含磷萃取剂。包括:磷酸脂 $(RO)_3PO$ 、麟酸脂 $R(RO)_2PO$ 、次麟酸脂 $R_2(RO)PO$ 和麟氧化物 R_3PO 。

在这类萃取剂中,由于磷酰基中的氧原子具有可提供的未配位的孤对电子,当被萃取的金属离子有空轨道,可以容纳孤对电子时,就可以构成配位键,形成稳定的萃合物。凡是能够影响磷酰基中氧原子电子云密度分布的因素,都能影响这类萃取剂的萃取能力。例如:烷基(R-)比烷氧基(RO-)具有较大的推电子能力,因此随萃取剂中 C—P 键数量的增加,萃取剂的萃取能力增加。

中性含磷萃取剂还有:焦磷酸脂 $R_4P_2O_7$ 及其类似物;麟 (PH_3) 的有机衍生物 $(RO)_3P$ 。

(2) 酮类、醚类、醇类、酯类萃取剂直接以配位键与中性的金属化合物配位,形成萃合物(一次溶剂化);或以配位键与水合的中性金属化合物配位,形成萃合物(二次溶剂化)。

(3) 中性含氮萃取剂。例如:吡啶以 $Cu(SCN)_2(Py)_2$ 萃合物形式从水溶液中萃取 $Cu(SCN)_2$ 。

9.3.2.3 螯合物萃取体系

螯合物萃取体系的特点是:

(1) 萃取剂本身是弱酸(HA 或 H_2A),既可以溶解在有机相中,也可以溶解在水相中,一般在有机相中溶解度较大。萃取剂在两相之间存在分配平衡,分配比主要由水相组成决定,尤其是水相的 pH 值。

(2) 水相中的金属以阳离子或与其它配位体形成金属配合阳离子形式存在。

(3) 水相中的金属 M(阳离子或配合阳离子)与萃取剂(HA 或 H_2A)形成中性螯合物(萃合物) MA_n 。萃合物形成的过程,可以看成是阳离子交换的过程。

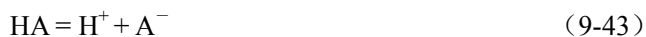
(4) 中性螯合物(萃合物) MA_n 不含亲水基团,难溶于水而易溶于有机相。

在中性螯合物形成过程中,通常存在一系列化学平衡:



萃取反应平衡常数 K 为:

$$K = \frac{[MA_n][H^+]^n}{[M^{n+}][HA]^n} \quad (9-42)$$



萃取剂离解常数 K_a 为:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (9-44)$$

$$HA_{(a)} = HA_{(o)} \quad (9-45)$$

萃取剂分配常数 K_{HA} 为:

$$K_{HA} = \frac{[HA]_{(o)}}{[HA]_{(a)}} \quad (9-46)$$

式中: 下标(a)和(o), 分别表示水相和有机相

$$M^{n+} + nA^- = MA_n \quad (9-47)$$

萃合物稳定常数 β_n 为:

$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M^{n+}][A^-]^n} \quad (9-48)$$

$$MA_{n(a)} = MA_{n(o)} \quad (9-49)$$

萃合物分配常数 K_{MA} 为:

$$K_{MA} = \frac{[MA_n]_{(o)}}{[MA_n]_{(a)}} \quad (9-50)$$

各常数之间存在以下关系:

$$K = K_{MA} \beta_n (K_a / K_{HA})^n \quad (9-51)$$

此时的分配比 D 为:

$$D = [MA_n]_{(o)} / [M^{n+}]_{(a)} = K_{MA} \beta_n [A^-]^n = K [HA]^n_{(o)} / [H^+]^n_{(a)} \quad (9-52)$$

由此可见, 对于电荷为 $n+$ 的金属离子, 按中性螯合物进行萃取的分配比 D , 与有机相中萃取剂 (HA) 平衡浓度的 n 次方成正比, 而与水相中氢离子 (H^+) 浓度的 n 次方成反比。如果在有机相中萃取剂浓度不变的条件下, 以 $\log D \sim \log [H^+]$ 作图; 或者在水相氢离子浓度不变的条件下, 以 $\log D \sim \log [HA]$ 作图; 都可以得到斜率为 n 的直线。

对于螯合物萃取体系, 分配比 D 存在以下规律:

(1) 水相 pH 值越大, 也就是水相 $[H^+]$ 越小, 则分配比 D 越大。但是, 水相 pH 值过大造成金属离子水解, 反而不利于萃取。

(2) 萃取剂 HA 的分配常数 K_{HA} 越小, 萃合物 MA_n 的分配常数 K_{MA} 越大, 则萃取反应平衡常数 K 越大, 在水相 pH 值不变的条件下, 可以获得较大的分配比 D 。

(3) 萃合物 MA_n 的稳定常数 β_n 越大, 分配比 D 越大, 萃取率越高。

(4) 萃取剂离解常数 K_a 越大, 则萃取剂容易溶解在水中, 因此容易与水相中的金属离子螯合形成萃合物, 有利于萃取。

(5) 金属离子的萃取率与萃取剂在有机相的浓度有关, 萃取剂在有机相的浓度增加 10 倍, 或水相 pH 值提高一个单位, 都可以使分配比 D 增加相同的倍数。

按照形成中性螯合物进行萃取的萃取剂可以分为四类:

(1) 含氧螯合剂, 即: 只含 C、H、O, 不含 P、N、S 的螯合剂。例如: 对醌二酚茜素、 β -双酮类、水杨醛类等。

(2) 含磷螯合剂, 即: 只含 C、H、O、P, 不含 N、S 的螯合剂。例如: 焦磷酸二烷基酯 ($R_2H_2P_2O_7$)、磷酸二烷基酯 (例如: D2EHPA) 等酸性磷酰萃取剂。

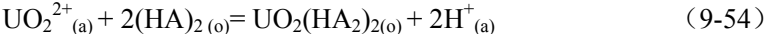
在 D2EHPA 的分子结构中, 既能提供电子的磷酰基氧原子, 又有能够接受电子的羟基氢原子, 因此在非极性的无氧溶剂 (例如: 煤油或苯) 中, 由于相互的静电作用, 可以形

成分子间氢键，缔合为二聚体。

D2EHPA 作为一种弱酸，在稀酸中，D2EHPA 二聚体的一个氢离子可以离解出来：

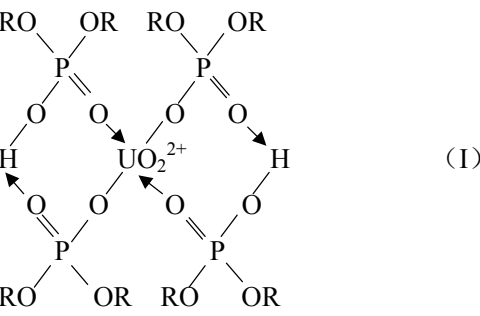


D2EHPA 从酸性溶液中萃取铀时，按照以下阳离子交换反应进行：

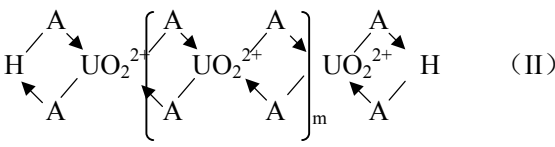


式中：下标(a)和(o)，分别表示水相和有机相

萃取过程形成以下结构的萃合物^[9.13]：



当水溶液中铀浓度较高时，还可能生成多核配合物 $(UO_2)_m A_{2m+2} H_2$ ，结构式为^[9.13]：



在多核配合物 $(UO_2)_m A_{2m+2} H_2$ 中，萃取剂与被萃金属的摩尔比为： $(2m + 2) / m$ 。

当 $m = 1$ ，则萃合物为 $UO_2 A_4 H_2$ ，即结构式 (I)，萃取剂 HA 与 U 的摩尔比为 4，对于 0.1 mol/L D2EHPA 来说，有机相萃取铀的饱和容量为 6 g/L。由于 m 值较大时，氢离子在多核配合物中所占比例减少，当萃取体系的 pH 值较高（即：氢离子浓度较低）时，倾向于形成 m 值较大的多核配合物，有机相萃取铀的饱和容量较高；当萃取体系的 pH 值较低（即：氢离子浓度较高）时，将导致多核链结构的断裂，倾向于形成 m 值较小的多核配合物，有机相萃取铀的饱和容量较低，见表 9-6^[9.13]。

表 9-6 D2EHPA 的饱和容量与萃取体系 pH 值的关系

pH 值	0.8	1.0	1.4	2.0
铀饱和容量 / (g · L ⁻¹)	5.94	6.36	7.48	9.51

萃取体系：水相：U = 1 g/L，SO₄²⁻ = 0.5 g/L
有机相：0.1 mol/L D2EHPA + 3 % TBP 的煤油溶液

(3) 含氮螯合剂，即：只含 C、H、O、N，不含 P、S 的螯合剂。例如：8-羟基喹啉类 (HO_x)、偶氮化合物、二醛肟类、铜铁试剂及其类似物、亚硝基苯酚类等。

(4) 含硫螯合剂，即：只含 C、H、O、S，不含 P、N 的螯合剂。例如：二硫酚、双硫脲 (HD₂) 等。

9.3.2.4 离子缔合物萃取体系

离子缔合物萃取体系的特点是：水溶液中的金属以配位阴离子形式与质子化萃取剂的阳离子缔合，形成可溶于有机相的离子缔合物（萃合物）。或者中性萃取剂与水溶液中的金属阳离子形成螯合或配位阳离子，与水相的阴离子缔合，形成可溶于有机相的离子缔合物（萃合物）。

萃取剂的萃取能力取决于萃取剂中反应基团的活性，反应基团接受质子形成阳离子的能力越强，越容易与水相中金属的配位阴离子缔合；反应基团只要能与金属阳离子或金属的配合阳离子螯合或配位，就能与水相的阴离子缔合成萃合物。

按照“最小电荷密度”原理，水相中金属离子或金属配合离子的电荷越少，离子半径越大，越容易被萃取。也可以采用离子的“比电荷”，即：离子电荷与离子所含的原子数之比，衡量金属的配合离子被萃取的难易程度。

离子缔合物萃取体系可以分为两类：

(1) 萃取剂被质子化形成阳离子，与水溶液中的金属配合阴离子缔合成盐。这类萃取剂按照反应基团的成盐原子为 O、N、P、As、Sb、S，可以分别形成六种类型的盐（离子缔合物）。

这类萃取剂中最重要的是成盐原子为 N 的胺类萃取剂，包括伯胺、仲胺和叔胺，它们可以与硫酸的水溶液发生反应，反应的结果使萃取剂被质子化，并与 HSO_4^- 形成可溶于有机相的离子缔合物（铵盐）： $\text{RNH}_3^+\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{R}_2\text{NH}_2^+\text{HSO}_4^-$ 和 $\text{R}_3\text{NH}^+\text{HSO}_4^-$ 。

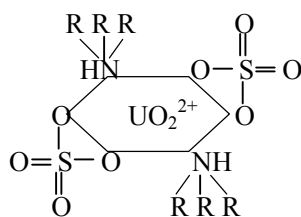
当质子化的胺类萃取剂与含铀的硫酸溶液接触时，在溶液中存在的硫酸铀酰配位阴离子，可以与萃取剂中的 HSO_4^- 发生阴离子交换反应，结果使水溶液中的铀被胺类萃取剂萃取，以离子缔合物（铵盐）的形式溶于有机相中。

叔胺萃取剂从硫酸溶液中萃取铀的萃取反应为^[9,13]：

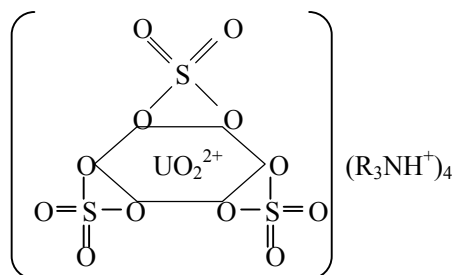


式中：下标(a)和(o)，分别表示水相和有机相

萃合物 $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ 的结构为：



萃合物 $(\text{R}_3\text{NH})_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$ 的结构为：



萃合物的组成与萃取条件有关,用三脂肪胺从硫酸溶液中萃取铀时,在有机相接近饱和的情况下,测得的萃合物组成为: $R_3N/U = 4$, $SO_4^{2-}/U = 3$, 这表明在此条件下生成的萃合物为: $(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3$ ^[9.13]。

叔胺萃取剂萃取铀,除了按式(9-55)或(9-56)进行萃取反应以外,还可能发生逐级配合反应,生成多聚的萃合物 $[UO_2SO_4]_p[(R_3NH)_2SO_4]_p$, 缔合系数 $p = 4 \sim 4.8$ ^[9.13]。

季铵盐($R_4N^+Cl^-$)是强碱,分子中含有 R_4N^+ 基团,不需要质子化。因此,利用阴离子交换反应,季铵盐不仅可以从铀的酸性浸出液中萃取铀,也可以从铀的碱性浸出液中萃取铀。用季铵盐从铀的碱性浸出液中萃取铀,当溶液接近中性($pH = 7.2 \sim 7.8$)时,由于生成多聚萃合物,使季铵盐萃取铀的饱和容量明显提高^[9.14]。

(2)螯合萃取剂与水溶液中的金属阳离子结合成螯合阳离子,然后与溶液中的阴离子缔合成盐,溶于有机相;或者中性配位萃取剂与水溶液中的金属阳离子结合成为配合阳离子,然后与溶液中的阴离子缔合成盐,溶于有机相。例如:联吡啶-氯仿萃取氯酸铀;乙醚萃取硝酸铀酰,形成 $\{UO_2[(C_2H_5O)_2]\}^{2+} \cdot 2NO_3^-$ 而溶于有机相;TBP 萃取硝酸镧,形成 $[La(C_4H_9O)_3PO]^{3+} \cdot 3NO_3^-$ 而溶于有机相^[9.8]。

9.3.2.5 协同萃取体系

1954 年,在研究噻吩羰基三氟丙酮和 TBP 的苯溶液萃取镭和钍时,首次发现协同效应^[9.8]。1956 年,在研究用 D2EHPA 从硫酸溶液中萃取铀的过程中,为了避免反萃取出现第三相,需要在有机相中添加 TBP,然而试验中发现,在含 D2EHPA 的有机相中添加 TBP 后,萃取铀的分配比超过了两个萃取剂分别萃取铀的分配比之和^[9.15]。从此以后,协同萃取引起广泛的注意,开展了大量的研究工作。

协同萃取的定义为:当萃取体系中存在两种或两种以上萃取剂时,萃取过程能达到的分配比 D 与按照加和性规律计算的分配比 D_{ad} 有显著差别,则认为该萃取体系存在协同效应。 D 与 D_{ad} 之比,称为:协萃系数 S :

$$S = D / D_{ad} \quad (9-57)$$

如果萃取过程能达到的分配比 D 显著超过按照加和性的规律所计算的分配比 D_{ad} , $S > 1$, 则认为该萃取体系存在正协同效应。

如果萃取过程能达到的分配比 D 显著低于按照加和性的规律所计算的分配比 D_{ad} , $S < 1$, 则认为该萃取体系存在反协同效应。

如果萃取过程能达到的分配比 D 等于按照加和性的规律计算的分配比 D_{ad} , $S = 1$, 则认为该萃取体系无协同效应。

协同效应的机理十分复杂,可能是由于金属离子虽然与一种萃取剂形成了萃合物,但是金属离子的配位数尚未饱和,加入另一种萃取剂后,形成结构稳定的加合物(即:协同萃合物),使金属离子的配位数达到饱和,从而使分配比显著提高;也可能是在协同萃取过程中,形成了具有较高疏水亲油性的协同萃合物,强化了萃取效果;也可能是在协同萃取过程中,萃取剂彼此之间的活度发生了变化,促进了萃取过程。

按照萃取体系的分类,除了以有机溶剂本身作为萃取剂的简单分子萃取以外,组成萃取体系的有机萃取剂主要是三类:A类是以螯合物为萃合物的酸性萃取剂,B类是以中性配合物为萃合物的中性配位萃取剂,C类是以离子缔合物为萃合物的离子缔合萃取剂或碱

性萃取剂。这三类萃取剂可以任意组合，形成二元或三元协同萃取体系。

1979 年以来，王文清等人对 A 类、B 类和 C 类萃取剂组成的二元或三元协同萃取体系进行了系统研究，并确定了各协同萃取体系的萃合物（协萃配合物）组成和协萃反应（萃合物生成反应）的平衡常数，见表 9-7^[9,16]。

表 9-7 协萃体系的萃取反应平衡常数和协萃配合物的组成

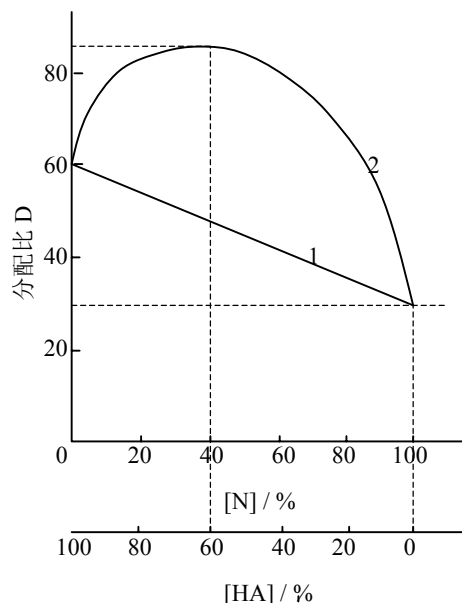
组成协萃体系的萃取剂类别	协萃体系组成	协萃反应的平衡常数 $\log \beta$	协萃配合物（萃合物）
A + B	$\text{UO}_2^{2+}/\text{SCN}^-/(\text{TTA}, \text{DBSO})\text{CHCl}_3$	2.06	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{SCN}^-/(\text{PMBP}, \text{TBP})\text{CHCl}_3$	4.25	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2\text{TBP}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{SCN}^-/(\text{TTA}, \text{DBBP})\text{C}_6\text{H}_6$	4.23	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{DBBP}$
		7.38	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2(\text{DBBP})_2$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/(\text{PMBP}, \text{TBP})\text{C}_6\text{H}_6$	3.58	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2\text{TBP}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/(\text{PMBP}, \text{DPSO})\text{C}_6\text{H}_6$	3.61	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2\text{DPSO}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/(\text{TTA}, \text{TBP})\text{C}_6\text{H}_6$	2.99	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TBP}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/(\text{TTA}, \text{DPSO})\text{C}_6\text{H}_6$	1.92	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{DPSO}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/(\text{TTA}, \text{TOPO})\text{CHCl}_3$	3.85	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{TOPO}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/(\text{PMBP}, \text{TOPO})\text{CHCl}_3$	5.29	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2\text{TOPO}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{D2EHPA}, \text{DBBP})\text{C}_6\text{H}_6$	5.78	$\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2\text{DBBP}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{D2EHPA}, \text{DPSO})\text{C}_6\text{H}_6$	4.93	$\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2\text{DPSO}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{D2EHPA}, \text{TBP})\text{C}_6\text{H}_6$	4.83	$\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2\text{TBP}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{H}_2\text{SO}_4, 0.5 \text{ mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{DBP}, \text{TBPO})\text{C}_6\text{H}_6$	6.89	$\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2\text{TBPO}$
A + C	$\text{UO}_2^{2+}/\text{SCN}^-/(\text{PMBP}, \Phi_4\text{AsCl}^*)\text{CHCl}_3$	5.49	$\Phi_4\text{AsUO}_2(\text{SCN})(\text{PMBP})_2$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{D2EHPA}, \text{TOA})\text{C}_6\text{H}_6$	8.71	$(\text{R}_3\text{NH})_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{HA}_2)_2$
B + C	$\text{UO}_2^{2+}/\text{SCN}^-/(\text{TBP}, \Phi_4\text{AsCl}^*)\text{CHCl}_3$	4.94	$\Phi_4\text{AsUO}_2(\text{SCN})_3\text{TBP}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{H}_2\text{SO}_4, 0.5 \text{ mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{TOA}, \text{TOPO})\text{C}_6\text{H}_6$	12.46	$(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2\text{TOPO}$
A+B+C	$\text{UO}_2^{2+}/\text{SCN}^-/(\text{PMBP}, \text{TBP}, \Phi_4\text{AsCl}^*)\text{CHCl}_3$	7.23	$\Phi_4\text{AsUO}_2(\text{SCN})(\text{PMBP})_2\text{TBP}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{SCN}^-/(\text{TTA}, \text{DBSO}, \Phi_4\text{AsCl}^*)\text{CHCl}_3$	5.08	$\Phi_4\text{AsUO}_2(\text{SCN})(\text{TTA})_2\text{DBSO}$
A+A+B	$\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/(\text{TTA}, \text{PMBP}, \text{TOPO})\text{CHCl}_3$	4.87	$\text{UO}_2(\text{TTA})(\text{PMBP})\text{TOPO}$
A+B+B	$\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/(\text{PMBP}, \text{TBP}, \text{DPSO})\text{C}_6\text{H}_6$	5.58	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2(\text{TBP})\text{DPSO}$
	$\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/(\text{TTA}, \text{TBP}, \text{DPSO})\text{C}_6\text{H}_6$	4.24	$\text{UO}_2(\text{TTA})_2(\text{TBP})\text{DPSO}$
A+A+C	$\text{UO}_2^{2+}/\text{HClO}_4/(\text{TTA}, \text{PMBP}, \Phi_4\text{AsCl}^*)\text{CHCl}_3$	5.52	$\Phi_4\text{AsUO}_2\text{ClO}_4(\text{TTA})(\text{PMBP})$

* $\Phi_4 = (\text{C}_6\text{H}_5)_4$

对于由三种萃取剂组成的三元协萃体系，协萃反应遵循以下原理：电中性原理、丧失亲水性原理、最小电荷密度原理、配位饱和原理、堆积饱和规律和配位取代作用。在这些

原理中, 最小电荷密度原理在 $A+A+C$ 体系和 $A+B+C$ 体系中起重要作用; 配位饱和原理在 $A+A+B$ 体系中起重要作用; 配位取代作用在 $A+B+B$ 体系中起重要作用^[9.16]。

一个二元萃取体系有无协萃效应, 可以用如图 9-2 的协萃图来判断^[9.13]。



1 萃取剂 N 和萃取剂 HA 分别萃取时的分配比之和 D_{ad}
2 萃取剂 N 和萃取剂 HA 组成的萃取体系的分配比 D

图 9-2 协萃图

由于图 9-2 中曲线 2 的 D 值大于曲线 1 的 D_{ad} 值, 表明由萃取剂 N 和萃取剂 HA 组成的萃取体系具有协萃效应。

多种萃取剂组成的萃取体系, 不仅在增加萃取能力, 提高萃取比方面可能具有协萃效应, 而且在提高萃取速度方面也可能具有协萃效应, 即: 动力学协萃效应。例如: 二壬基萘磺酸 (DNNS) 加入羟肟类 Lix 与羧酸 Versatic 组成的萃取体系, 可以加快该萃取体系对 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的萃取速度^[9.13]。

9.3.2.6 其它萃取体系

除了上述比较常用的萃取体系以外, 更为复杂的是混合或过渡型萃取体系。此外还存在一些其它的萃取体系, 例如: 胶体萃取和高温液液萃取。

9.3.2.6.1 混合或过渡型萃取体系

由于水相的配位体浓度和 pH 值的变化, 会导致水相中金属的存在状态发生变化; 萃取体系酸度的变化, 也会导致萃取剂在有机相的状态发生变化。在不同的萃取条件下, 同样的萃取体系可能以不同的萃取机理进行萃取, 因此称为混合或过渡型萃取体系。

用 D2EHPA 从硝酸溶液中萃取稀土时, 当硝酸浓度小于 2 mol/L, 按螯合物萃取机理进行萃取, 分配比随溶液氢离子浓度的增加而降低; 当硝酸浓度大于 7 mol/L, 由于 D2EHPA 在萃取体系中不电离, 主要以中性分子存在, 此时按中性配合物机理进行萃取, 分配比随溶液氢离子浓度的增加而增加。当体系的硝酸浓度为 2 mol/L ~ 7 mol/L 时, 两种萃取机理

并存，成为混合或过渡型萃取体系^[9.1]。

用酮（RCOR）从氢碘酸溶液中萃取 PaI_5 时，虽然萃取机理主要是简单分子萃取，萃合物为 PaI_5 ；但是也可能是中性溶剂配合物萃取，萃合物为 $\text{PaI}_5 \cdot \text{RCOR}$ ^[9.8]。

用酮从硝酸溶液中萃取铀时，在稀硝酸中主要是中性配合物机理进行萃取，但是在浓硝酸中可能有一部分是离子缔合机理进行萃取^[9.8]。

在盐酸溶液中的铀，当酸度较低时铀以 UO_2^{2+} 阳离子为主，酸度较高时铀以 UO_2^{2+} 与 Cl^- 的配合阴离子为主，含有 D2EHPA（螯合萃取剂）和 TOA（离子缔合萃取剂）的有机相从盐酸溶液中萃取铀，当酸度较低时，铀的萃取将以阳离子交换的萃取机理为主；当酸度较高时，铀的萃取将以阴离子交换的萃取机理为主。

9.3.2.6.2 胶体萃取体系

这类萃取体系的特点是：

- （1）水溶液中的被萃取元素以疏水性胶体粒子形式转入有机相。
- （2）在有机相的作用下，被萃取的化合物生成缔合分子，然后聚集成胶体而进入有机相。
- （3）在有机溶剂中，被萃取元素可以按几种不同的状态存在：溶胶粒子；溶胶粒子溶于有机相后生成胶体溶液；溶胶粒子进入有机相后聚集成粗悬浮液。

常见的胶体萃取体系见表 9-8^[9.8]。

表 9-8 胶体萃取体系

被萃取元素或化合物	有机溶剂	被萃取元素或化合物	有机溶剂
Au	CHCl_3 和 CCl_4	Ag_2CrO_4	乙醚和 CHCl_3
Ag	乙醚和 CHCl_3	PbCrO_4	CHCl_3
CoS	CHCl_3	SiO_2	乙醚和 CHCl_3
Ag_2S	CHCl_3	$\text{Co}(\text{OH})_2$	CHCl_3
Ag_2Cl	CHCl_3	$\text{Co}(\text{AlO}_3)_2$	CHCl_3
AgI	CHCl_3 和 CCl_4	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	CHCl_3
SrSO_4	乙醚和 CHCl_3	Ag_2CO_3	CHCl_3
BaSO_4	乙醚和 CHCl_3		

9.3.2.6.3 高温液液萃取体系

在核燃料后处理工艺中，可以采用高温液液萃取来分离裂变产物。这类萃取体系按照使用的萃取剂种类可以分为^[9.8]：

- （1）使用熔融盐为萃取剂的熔融盐萃取体系。例如： $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ 三元熔盐从熔融的 0.2 % 铀-铍合金中萃取裂变产物。
- （2）使用熔融金属为萃取剂的熔融金属萃取体系。例如：用熔融的金属镁与照射过的熔融金属铀棒接触，可以使铀棒中的铀溶在金属镁中，使铀与铀分离。获得的铀-镁合金可以用蒸馏法把镁蒸出，留下的是铀。
- （3）使用高温有机溶剂为萃取剂的高温有机溶剂萃取体系。例如：用 TBP 的多联苯

溶液，在 150℃ 条件下，从 $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ 的低熔点混合物（熔点为 130℃）中萃取铊、铋、镅、铜、镎(V)、镎(VI)、镎(IV)等硝酸盐。该高温体系所得到的分配比与相应的硝酸水溶液萃取比较，提高 100 ~ 1000 倍。

9.3.3 溶剂萃取的速率

溶剂萃取反应一般进行得很快，在大多数情况下，如果两相通过搅拌、逆流接触等方法均匀混合，溶剂萃取的分配平衡在 1 min 以内就可以达到。但是，也有的萃取体系的萃取速率较低。

由于溶剂萃取体系是不相混溶的两相体系，虽然萃合物生成反应的反应区主要是在水相，但是除了螯合萃取剂以外，大多数萃取剂都难溶于水，因此萃取反应主要在两相接触的界面附近进行。在两相均匀混合条件下，被萃取的金属离子在水相的扩散速率和进入有机相的萃合物在有机相的扩散速率都比较快，因此扩散不是萃取过程的控制步骤。可能成为萃取过程控制步骤的主要是：（1）萃合物在两相界面的传质速率，（2）形成萃合物的萃取反应速率。此外，两相的相分离速率也是需要引起注意的。

9.3.3.1 溶剂萃取的界面传质速率

在溶剂萃取体系中，水相中的溶质必须形成疏水亲油的萃合物，通过两相接触界面才能进入有机相，因此物料从一相到另一相的迁移是整个萃取过程的基本部分。

界面的研究表明，界面不是一个厚度为零的二维表面，而是一个三维的静止层，这个静止层造成对溶质分子从一相向另一相运动的阻力。同时，当溶质分子通过界面时，发生一种称为界面湍流的液体运动，这种湍流促进溶质分子通过界面进入另一相^[9,17]。即使两相没有搅拌混合，溶质分子从一相向另一相的迁移也会发生。

一般来说，在两相之间溶质分子的传质速度为：

$$\frac{dm}{dt} = \frac{DA}{\delta}(C_o - C_b) = k_m(C_o - C_b) \quad (9-58)$$

式中：D 为溶质分子的扩散系数，

A 为两相之间接触的界面面积，

δ 为两相之间界面的厚度，

C_o 为溶质分子在界面处的浓度，

C_b 为溶质分子在液相（水相或有机相）中的浓度，

k_m 为传质系数，它与溶质分子的扩散系数 D 和两相之间的界面面积 A 成正比，与两相之间界面的厚度 δ 成反比。

两相采用搅拌混合时，初始搅拌速率的加快会增加两相之间接触的界面面积 A，减少两相之间界面的厚度 δ ，从而加快萃合物的迁移速度，提高萃取速率。但是，搅拌速率的进一步提高，萃取速率的提高逐渐减缓，最后达到一个基本上与搅拌速率无关的坪区。因此，在溶剂萃取过程中，搅拌速率不需要太高，虽然不充分的搅拌会降低萃取效率，但是过度的搅拌会由于液滴过细而造成聚集分相的困难，增加溶剂损失。一般来说，由于溶质分子在水相或有机相的扩散速度很快，扩散速度不是萃取过程的控制步骤，因此萃取过程只需要水相和有机相均匀混合，不需要激烈搅拌。

铀工艺中常用的萃取剂，例如：D2EHPA（P204）、甲基三烷基氯化铵（N263）和磷酸三丁酯（TBP），具有与表面活性剂类似的结构特征，既含亲水性的反应基团，又含疏水

性的碳氢分子链。因此，研究这些萃取剂的机理时，从界面化学角度，应当考虑萃取剂的表面活性作用。D2EHPA 本身没有很强的表面活性，但是经过皂化或与被萃取金属离子配位后，表面活性大大增强。

这些具有表面活性的萃取剂，可以在两相界面形成反相胶束，亲水性的反应基团（极性头）聚集在一起，形成胶束内核，疏水性的碳氢链伸向有机溶剂。如果萃取体系存在含亲水基团的长链醇，或水分子以自由水形态存在于胶束内核，形成油包水（W/O）型微乳液，则反相胶束的聚集数明显增加。

萃取剂在界面的聚集现象在六十年代就已发现^[9.18]，但对萃取体系反向胶束和微乳液的系统研究则是从七十年代末开始的^[9.19]，吴瑾光等在萃取体系微乳液的研究工作方面作出了开创性的工作，最早发现 P204 + 仲辛醇的煤油溶液或 P204 + TBP 的煤油溶液在用 NaOH 溶液和浓氨水皂化时可以形成稳定、透明的微乳体系^[9.20]。

通过萃取动力学和界面化学的研究，证明长碳链单烷基磷酸（M₁PA）对 Al³⁺ 的萃取反应速率与 M₁PA 的存在状态有关，以胶团状态存在的 M₁PA 萃取 Al³⁺ 的反应速率明显高于非胶团状态存在的 M₁PA 萃取 Al³⁺ 的反应速率^[9.21]。研究工作还表明，D2EHPA（P204）和 EHEHPA（P507）从硫酸溶液中萃取 Fe³⁺ 时，添加中性磷类萃取剂（TBP 或 TRPO）以后，由于 TRPO 在界面浓集，造成 Fe³⁺ 的萃取速率常数 K_F 降低，而分配比 D 不变，可称为：动力学阻萃效应。在此条件下，溶液中 UO₂²⁺ 的萃取速率很快，只要 1 min ~ 2 min 就达到平衡；而 Fe³⁺ 的萃取速率很慢，需要几小时甚至于几十小时才能达到平衡，利用这种动力学阻萃效应对 UO₂²⁺ 与 Fe³⁺ 的分离十分有利^[9.22]。

王文清等提出 D2EHPA（HA）萃取铀的界面化学模型^{[9.16][9.23]}，认为：

（1）如果萃合物 UO₂A₂ 与以反向胶束存在的 D2EHPA 有强烈的相互作用，则有机相中单体 HA 作为相迁移剂与水相中 UO₂²⁺ 形成 UO₂A₂ 后，穿过油水界面而进入有机相，然后 UO₂A₂ 被溶解在反向胶束中，此时有如下关系：

$$\log D = \text{常数} + n\text{pH} + \log C_s \quad (9-59)$$

式中：D 为铀的分配比，

C_s 为形成胶束的萃取剂 D2EHPA 的浓度，

n 为萃合物中金属离子的电荷数。

当萃取体系的 pH 值一定时，log D ~ log C_s 关系曲线的斜率恒等于 1。

（2）如果萃合物 UO₂A₂ 与以反向胶束存在的 D2EHPA 没有明显的相互作用，则：

$$\log D = \text{常数} + n\text{pH} + \frac{n}{x} \log C_s \quad (9-60)$$

式中：x 为反向胶束的聚集数。

此时，起聚集作用的主要是单体 HA，x 值的增加会导致分配比 D 的下降，如果设法降低 x 值，就可以提高萃取的分配比。

对于由酸性萃取剂（HA）和中性配位萃取剂（B）组成的协同萃取体系，HA 与被萃取金属离子螯合后可以形成反向胶束。如果反向胶束生成常数很大，同时 B 参与胶束生成的能力越强，则萃取分配比越大；如果反向胶束生成常数较小，同时 B 对胶束的破坏作用越大，则萃取分配比越大^[9.24]。

从形成反向胶束和微乳液的观点，可以合理解释采用胺类萃取剂从硫酸溶液中萃取铀

时，用饱和法得到的萃合物组成与用斜率法得到的斜率不一致的原因；可以解释协同萃取体系分配比增加的原因，也可以合理解释 Winsor III 微乳液的形成规律，避免萃取体系第三相的生成^[9,24]。但是应当注意，形成反向胶束和微乳液的观点，只能用于具有表面活性性质的萃取剂。

9.3.3.2 溶剂萃取的化学反应速率

一般来说，当溶质在水相和有机相中以相同的化学形式存在时，尽管萃合物的脱水过程或溶剂化过程可能成为萃取速率的决定性步骤，但是萃取速率不受化学反应控制。只有当溶质在水相和有机相中以不同的化学形式存在时，萃取速率才可能受化学反应控制。

一般来说，以离子缔合物为萃合物形式的萃取速率是很快的。但是，如果萃合物是一种可溶于有机相的配位化合物时，萃取速率就可能比较慢。很多金属螯合物萃取体系的萃取速率很慢，有的甚至于需要几天时间才能达到萃取平衡^[9,17]。

对于金属螯合物萃取体系，当含金属离子的水相与含螯合萃取剂（HA）的有机相接触时，如果萃取过程不受扩散过程或任何界面反应控制的话，则萃取按照以下化学反应过程进行：（1）萃取剂进入水相，（2）在水相中，螯合萃取剂（HA）离解出一个氢离子，（3）金属阳离子与阴离子形式的萃取剂反应（配位），形成金属螯合物（萃合物），（4）萃合物进入有机相，达到分配平衡。

大多数情况下，上述的前两项反应的反应速度并不慢，而金属阳离子与阴离子形式的萃取剂反应（配位）的过程，实质是金属离子的水合水被萃取剂取代的过程，很可能是化学反应速率的决定性步骤。水溶液中，每种金属离子都有一个特征的配合物生成速率，从反应速率的观点出发，金属离子可以分为以下四组^[9,17]：

（1）碱金属和 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 以及其它二价离子，例如： Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 。它们的水合水被萃取剂取代的速率常数大于 $10^8/\text{s}$ ，由于取代速率大于离子在溶液中的扩散速度，离子的扩散将成为萃取过程的控制步骤。

（2） Mg^{2+} 和第四周期中的二价过渡金属，以及许多三价离子。它们的水合水被萃取剂取代的速率常数小于 $10^7/\text{s}$ ，但是取代反应比水解反应快。萃合物的生成速率，首先取决于水合水的离解速率，也取决于水相中以阴离子形式存在的萃取剂浓度。如果螯合萃取剂（HA）的离解常数 pK_a 或分配常数 K_d 较大，金属的萃取速率就比较低。

（3） Be^{2+} 和强烈水解的三价离子，例如： Al^{3+} 、 Ga^{3+} 和 Fe^{3+} 。它们的水合水被萃取剂取代的速率很慢，而且金属离子的水解反应很快。这类金属被螯合萃取剂（HA）萃取的速率很慢，需要几小时甚至于几天才能达到萃取平衡。

（4） Cr^{3+} 和铂族金属，例如： Pt^{2+} 、 Rh^{3+} 和 Ir^{3+} 。它们的水合水被萃取剂取代的速率极低，它们实际上不能被螯合萃取剂（HA）萃取。但是，如果它们能与萃取剂形成可溶于有机相的萃合物的话，则不用搅拌两相就能被萃取。

采用螯合萃取剂（HA）的萃取体系中，萃合物的生成速率受金属离子水合水被取代速率的限制，也与萃取剂的配位性质有关。同时，水相中存在金属离子的其它配位体，也会影响萃取速率。

9.3.3.3 溶剂萃取体系的相分离速率和乳化

由于水相和有机相不能互相混溶，因此为了保证溶剂萃取体系的萃取效率，两相充分

混合是必要的。一般来说，由于两相的密度差，一旦停止混合，分散相应当迅速聚集，并与连续相分离（分层）。在实际操作中，由于使用的萃取剂具有表面活性或其它原因，可能发生乳化，形成稳定的乳化液，造成相分离的困难。乳化不仅降低相分离速率，甚至会破坏正常操作，而且造成被萃金属和有机溶剂（包括萃取剂）的损耗。

所谓“乳化”，是指在一个非均相体系中，一相以液滴状细分散于另一相中而呈稳定状态的现象。其中，呈液滴状细分散的一相称为：分散相（或内相），另一相则称为：连续相（或外相）。

一般来说，乳化的类型可分两类：（1）油滴细分散于水中，称为：水包油型乳化，用 O/W 表示（分子表示分散相，分母表示连续相）。（2）水滴细分散于油中，称为：油包水型乳化，用 W/O 表示。这里的“油”是广义的概念，泛指不与水相混溶的液相，即：溶剂萃取体系的有机相。

对于乳化液，通常认为量多的一相为连续相，但是也有例外，例如：当油珠被一层极薄的水膜分隔包围时，尽管乳化液中油的量高达 90%，但水相仍然是连续相。乳化的类型可以用电导法和染色法等方法测定。

产生乳化的原因很复杂，溶剂萃取体系中存在表面活性剂（包括：具有表面活性的萃取剂）、水相中存在不溶性的微细颗粒（固体）、或存在能在萃取或反萃取过程中形成不溶性化合物的金属元素（例如：由于体系 pH 变化而水解，形成不溶性氢氧化物）、有机相的降解、两相混合时的搅拌强度、温度等，都是形成乳化的原因。

溶剂萃取体系中表面活性剂的存在，会增加乳化液的稳定性。羧酸盐、酸性磷类萃取剂和季铵盐的分子结构类似表面活性剂，在萃取过程容易发生乳化。例如：环烷酸或酸性磷类萃取剂（P204 或 P507）在用碱（NaOH 溶液或浓氨水）皂化时，水以 10 nm ~ 200 nm 的微细液滴分散在有机相中，形成稳定、透明或半透明的微乳液（microemulsion）。在微乳液中，水的含量甚至可达 50 %^[9.25]，用这种皂化后的萃取剂（微乳液）从水相萃取稀土以后，有机相中包含的大量水由于破乳而返回水相，因此有机相的体积明显减少。

水相中不溶性的微细颗粒，或萃取过程形成的不溶性化合物，可以稳定乳化，形成界面污物。有机相中萃取剂（例如：TBP）或稀释剂长期使用造成的降解（变质），或与金属形成不溶于有机相的化合物，也会形成界面污物。

无论是生成乳化物，或界面污物，都会影响溶剂萃取体系中水相和有机相的相分离速度，使水相和有机相不能完全分离，模糊两相界面，甚至使两相界面消失，造成萃取或反萃取无法操作，这也是溶剂萃取工艺致命的弱点。

由于粒度很细的固体悬浮物（细泥）的表面活性很大，为了避免在萃取过程产生乳化物或界面污物，要求铀矿加工工艺流程强化固液分离，只有固体含量极低（5 mg/L ~ 50 mg/L）的清液才能用于萃取^[9.26]。

如果水相中 SiO₂ 含量大于 0.7 g/L，可能造成萃取过程乳化^[9.27]。实验证明，水相中存在的 γ-SiO₂ 是造成乳化的主要原因；如果水相中的二氧化硅以 α-SiO₂ 或 β-SiO₂ 状态存在，即使水相 SiO₂ 含量大于 0.7 g/L，也不会造成乳化^[9.28]。这表明乳化与二氧化硅在水相中的存在状态（聚合）有关，只有达到一定聚合度的胶体硅才能引起乳化。

粒度很细的固体悬浮物（细泥）和胶体硅都是亲水性微粒，它们很容易引起 O/W 型乳

化,如果在两相混合的操作中,采用有机相在级内返回的方法控制接触相比,实现有机相连续(使混合室内有机相体积大于水相体积),由于此时的混合相为 W/O 型,就可以防止亲水性微粒造成 O/W 型乳化^[9.29]。在有机相连续的溶剂萃取体系中,即使水相的 SiO₂ 含量达到 2.5 g/L,也不会发生乳化^[9.27]。例如:南雄铀矿和翁源铀矿采用胺类萃取剂的煤油溶液从矿石浸出液萃取铀,在确保有机相连续条件下,虽然处理含氟量较高的矿石,也可以避免由氟引起硅胶聚合造成的乳化^{[9.30][9.31]}。

对于亲油性微粒,例如:硫化物或炭质矿石颗粒、TBP 的降解产物等,它们容易引起 W/O 型乳化,在两相混合的操作中,采用水相在级内返回的方法控制接触相比,实现水相连续(使混合室内水相体积大于有机相体积),由于此时的混合相为 O/W 型,就可以防止亲油性微粒造成 W/O 型乳化^[9.29]。

水相中存在 Fe³⁺、Al³⁺、Ti(IV)、Zr(IV)、V(V)、Mo(VI)等离子,在萃取过程中由于体系 pH 提高而水解,形成的不溶性氢氧化物具有胶体性质,会造成乳化。为了避免乳化发生,要求萃取体系保持一定的酸度。

反萃取过程中由于金属离子发生水解,形成不溶性的氢氧化物,也会造成乳化。因此需要控制反萃取体系的 pH 值,保持必要的酸度,保证金属形成可溶性的化合物。当选用碱性反萃取剂时,水相中应当存在可以与金属离子形成可溶性配位离子的配位体,因此铀的反萃取剂一般选用碳酸盐,使铀在水相形成 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 或 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 。但是,如果体系中存在其它会发生水解的杂质元素,也可能造成乳化。

采用搅拌方法使水相和有机相均匀混合时,液滴的分散度决定于搅拌强度。不充分的搅拌,虽然相分离很快,但是萃取效率下降;过度的搅拌,虽然萃取效率很高,但是液滴过细会造成聚集缓慢,相分离困难,甚至发生乳化。如果混合室中搅拌器叶轮的直径为 D (m),搅拌器叶轮的转速为 n (r/s),为了防止乳化,减少有机相损失,混合室的单位容积功率函数 (n^3D^2) 应当小于 1.9^[9.32]。一般认为,为了保证相分离速度,搅拌器叶轮的转速应当小于 600 r/s^[9.33]。

温度过低,会增加有机相的粘度,对于难溶的季铵盐还会造成溶解度的下降,这都会使两相搅拌混合后,不易聚集分层而造成乳化,或出现第三相。因此,对于溶剂萃取过程需要保持适当的温度,避免乳化。

在萃取过程中,有时在有机相和水相之间会出现一个分层的新相,即第三相。第三相形成的主要原因是:进入有机相的化合物(包括萃取剂或萃合物)的量超过了它在有机相中的溶解度。在有机相中加入高碳醇,增加胺类萃取剂的溶解度,可以避免胺类萃取时出现第三相。由于胺类萃取剂与水相中的钼容易形成油溶性较低的钼胺萃合物,进入有机相的钼胺萃合物,由于溶解度低,会以第三相形式从有机相中析出。因此,胺类萃取剂体系应当尽量减少萃取水相中的钼含量,避免生成钼胺萃合物。

当有机相中含有两种溶解作用不同的萃合物,它们在有机溶剂中可能形成各自的有机相。例如:用叔胺从盐酸溶液萃取铀时,有机相中的叔胺首先质子化为 $\text{R}_3\text{NH}^+\text{HCl}^-$,随有机相中 $(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ 的增加,会出现第三相;当继续萃取铀达到饱和时,有机相中的 $\text{R}_3\text{NH}^+\text{HCl}^-$ 几乎全部转变为 $(\text{R}_3\text{NH}^+)_2\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$,第三相消失^[9.34]。

乳化不仅降低相分离速度,影响萃取和反萃取操作,而且增加有机相的夹带损失。因

此，在萃取和反萃取过程中尽可能避免乳化是十分必要的。

在萃取和反萃取过程中所形成的 W/O 型乳化液，可以采用沉降法、加热蒸馏法、离心法、化学法（加破乳剂）、过滤法和电力去水法处理；在萃取和反萃取过程中形成的 O/W 型乳化液，可以采用离心法和化学法（加破乳剂）处理；对乳化液进行缓慢搅拌（机械破乳），也有助于两相聚集分层。

9.4 从溶液中回收铀的溶剂萃取工艺

9.4.1 溶剂萃取的工艺过程

溶剂萃取的工艺过程，除了萃取和反萃取这两个主要工序以外，还包括负载有机相的洗涤和贫有机相再生两个工序。

由有机萃取剂、添加剂和有机溶剂（稀释剂）组成的有机相，从溶液（或矿浆）中萃取铀，萃余水相在回收有机相后尾弃；负载铀的有机相采用洗涤剂，通过洗涤去除部分杂质；然后用反萃取剂把铀转入水相，得到反萃取成品液，用于制备铀化合物产品。如果反萃取过程中还有部分杂质留在有机相中，需要采用其它试剂（再生剂）使这些杂质转入水相，同时使有机相再生，达到可以返回萃取的目的。萃取-洗涤-反萃取-再生-萃取，加上从水相中回收有机相，这就是溶剂萃取工艺的全部过程。每个具体的工艺流程，可以根据实际情况的需要，决定采用全部或部分工序。

在铀工业中常用的有机萃取剂的基本性质见表 9-9^[9.13]。

表 9-9 铀工业中常用的有机萃取剂和溶剂

名 称	分子量	25℃时在水 中的溶解度 / (g · L ⁻¹)	密度 /(g · cm ⁻³)	粘度 / cp	沸点 / °C	闪点 / °C	介电 常数
二乙醚	74.1	0.75	0.71	0.24	34.5	-41	4.33
二丁醚	130	0.004	0.77	-	142	-	-
甲基异丁基酮(MIBK)	100.16	0.37	0.80	0.546	116	27	13.11
磷酸三丁酯(TBP)	266.37	0.42	0.973	3.32	289	145	8.05
甲基膦酸二异戊酯 (DiAMP)	236.29	1.9	0.953	4.48	256	130	-
甲基膦酸二甲庚酯 (DMHMP, P350)	320.45	0.01	0.915	7.57	120~122	165	-
二(2-乙基己基)磷酸 (D2EHPA, P204)	322.43	0.012	0.975	34.7	85	206	-
三辛胺(TOA)	353	<0.01	0.812	8.4	180~202	188	2.25
三脂肪胺(TFA, N235)	-	<0.01	0.815	10.4	180~230	189	2.44
三月桂胺(TLA)	522	-	0.82	25.3	224	-	-
三烷基甲基胺(N263)	448~459	-	0.89	19.4	-	150~160	-
煤 油	-	-	0.74	0.3~0.5	170~240	62	-

在工艺过程采用的有机萃取剂，除了必须具备一定的萃取能力和选择性以外，还需要满足下列要求：

(1) 在水中的溶解度极小。由于在溶剂萃取的工艺过程中，需要通过萃取、洗涤、反萃取、再生各个工序，有机萃取剂反复与水相接触，即使萃取剂在水中的溶解度很小，也会造成不可忽视的溶解损失。应当选择分子量较大（烷基链较长）的萃取剂，降低萃取剂在水中的溶解度。

(2) 有机相的粘度要小，有机相与水相的密度差要大，有利于两相分离。大多数使用的萃取剂由于分子量较大，因此粘度也较高，需要采用稀释剂冲稀萃取剂，降低有机相的粘度。一般采用的稀释剂密度都比水的密度小，因此有机相是轻相。

(3) 有机相（包括：萃取剂、添加剂和稀释剂）应当具有较高的化学稳定性（耐酸耐碱和抗氧化）和热稳定性。毒性和腐蚀性要小，闪点和沸点要高。

溶剂萃取工艺的原则流程见图 9-3^[9.13]。

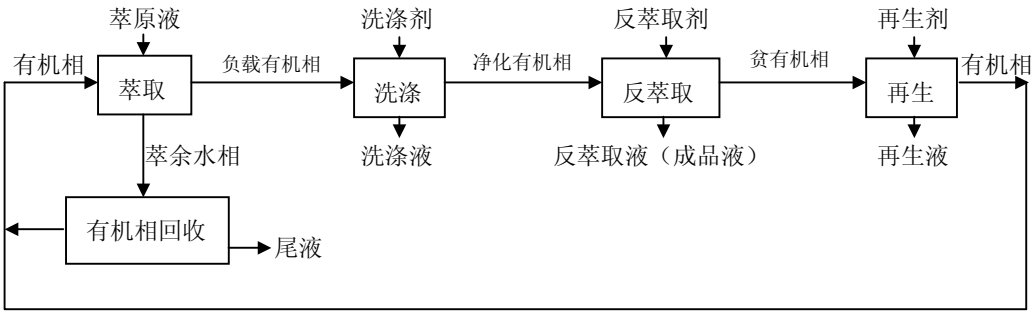


图 9-3 溶剂萃取工艺的原则流程

反萃取是萃取的逆过程，也是工艺过程不可缺少的工序。在选择有机萃取剂时，必须考虑负载有机相容易反萃取。一般来说，有机萃取剂的萃取能力越强，反萃取越困难。因此，为了达到容易反萃取的目的，只能按照工艺要求选择萃取能力不太强的萃取剂。

当有机萃取剂在萃取铀的同时，萃取了一定量的杂质，可以通过洗涤，去除部分或全部杂质，使铀进一步纯化。但是，洗涤过程会有少量铀转入水相，为了避免铀的损失，洗涤液应当返回萃取。从原则上说，在考虑溶剂萃取工艺时，应当尽可能提高有机萃取剂的选择性，避免负载有机相的洗涤过程。

选择反萃取剂时，应当尽可能把负载有机相中的全部元素都转入反萃取液，避免萃取剂的再生。但是，为了满足萃取剂进行萃取的型式，必要的转型是需要的，例如：胺类萃取剂在采用碱反萃取后，必须用酸处理使萃取剂质子化，才能返回萃取。采用选择性反萃取时，有机相的再生是不可避免的。再生液应当尽可能考虑返回再生工序使用，以降低溶剂萃取工艺的成本。

原则上讲，萃取、反萃取、洗涤和再生工序，应当根据各自的需要，采用不同的设备进行。但是，由于各个工序都是采用混合-澄清的操作方式，有些工厂也采用相同类型的设备来完成不同工序的操作。

在溶剂萃取工艺流程中产生的各种水相，包括：萃余水相、洗涤液、反萃取液和再生液，都会夹带有机相，造成有机相损耗。从各种外排水相中回收有机相，不仅是降低溶剂

萃取成本的重要方面，也是环境保护的需要。

9.4.2 铀矿加工过程中的溶剂萃取工艺

在铀矿加工过程中，可以采用溶剂萃取工艺从矿石浸出液中提取铀。铀的矿石浸出液主要是：酸法浸出得到的含铀硫酸溶液和碱法浸出得到的含铀碳酸盐溶液。对于含铀的硫酸溶液，一般采用酸性磷类萃取剂和胺类萃取剂提取铀；对于含铀的碳酸盐溶液，目前还只有采用季铵盐萃取剂提取铀。

9.4.2.1 烷基磷酸萃取工艺（Dapex 流程）

烷基磷酸萃取剂的萃取工艺是应用较早的溶剂萃取工艺，最初使用的是十二烷基磷酸（DDPA）。由于 DDPA 与 UO_2^{2+} 的结合很牢固，需要用 10 mol/L HCl 才能反萃取^[9.35]，而且萃取后的相分离速度比 D2EHPA 慢，因此很快被 D2EHPA 取代。

使用二(2-乙基己基)磷酸（D2EHPA）萃取剂的萃取工艺，称为：二烷基磷酸酯萃取过程（Di-Alkyl Phosphate Extraction，简称 Dapex 流程）。

烷基磷酸萃取剂的萃取机理是：按阳离子交换反应形成萃合物的螯合物萃取，由于铀矿石的酸性浸出液中存在大量阳离子，因此烷基磷酸萃取剂从矿石浸出液中萃取铀的选择性不如胺类萃取剂。

Dapex 原则流程见图 9-4^[9.36]。

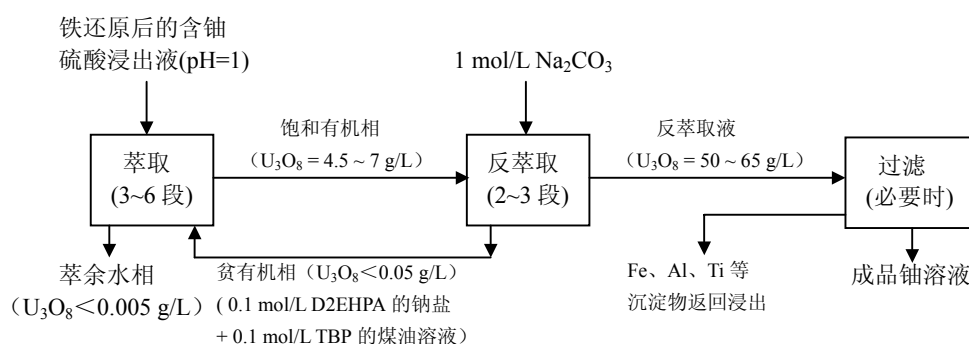


图 9-4 Dapex 原则流程

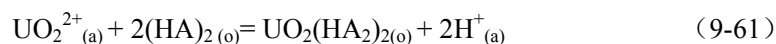
铀的硫酸浸出液与铁屑接触，使溶液中 Fe^{3+} 的还原为 Fe^{2+} ，避免 D2EHPA 在萃取铀的同时大量萃取铁，铀的饱和有机相用碳酸钠反萃取，过滤去除 Fe、Al、Ti 等的水解沉淀物后，酸化成品液，用氨水沉淀为黄饼。

9.4.2.1.1 D2EHPA 萃取

D2EHPA 国内的商品名为 P204，分子量 322.43，属于酸性磷类萃取剂，在室温下是略呈淡黄色透明的液体。D2EHPA 是有机弱酸，25℃时，解离常数 $\text{pK}_a = 3.53$ ；在水中的溶解度为 0.012 g/L。

在非极性溶剂（例如：煤油或苯）中，D2EHPA 通过氢键发生分子间缔合作用，一般以二聚状态 $(\text{HA})_2$ 存在。

D2EHPA 从酸性溶液中萃取铀时，按照以下阳离子交换反应进行：



式中：下标(a)和(o)，分别表示水相和有机相

反应平衡常数 K 为：

$$K = \frac{[\text{UO}_2(\text{HA})_2]_{(o)}[\text{H}^+]_{(a)}^2}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(a)}[(\text{HA})_2]_{(o)}} \quad (9-62)$$

如果水相中的铀主要以 UO_2^{2+} 的形式存在，则分配比为：

$$D = \frac{[\text{UO}_2(\text{HA})_2]_{(o)}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(a)}} = K[(\text{HA})_2]_{(o)} / [\text{H}^+]_{(a)}^2 \quad (9-63)$$

因此

$$\log D = \log K + 2\log [(\text{HA})_2]_{(o)} + 2\text{pH} \quad (9-64)$$

式 (9-64) 表明，当水相的 pH 值一定时， $\log D \sim \log [(\text{HA})_2]_{(o)}$ 的关系是斜率为 2 的直线；当有机相的萃取剂浓度一定时， $\log D \sim \text{pH}$ 的关系也是斜率为 2 的直线。

在 $25^\circ\text{C} \sim 27^\circ\text{C}$ 时，水相 pH 值和有机相的萃取剂浓度对 D2EHPA 的煤油溶液从硫酸溶液 ($\text{SO}_4^{2-} = 0.5 \text{ mol/L}$) 中萃取金属离子的影响见图 9-5 和图 9-6^[9,36]。

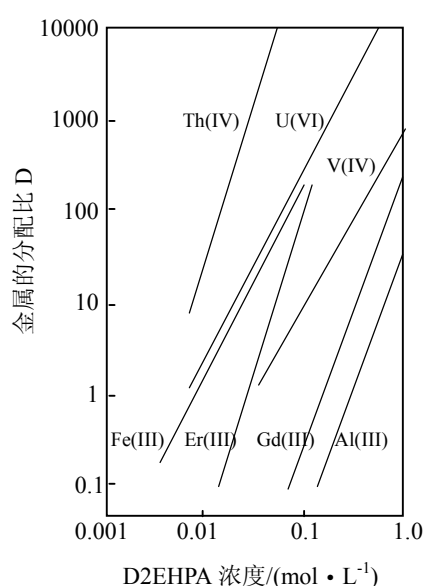


图 9-5 有机相的萃取剂浓度对萃取金属离子的影响 (水相 pH = 1)

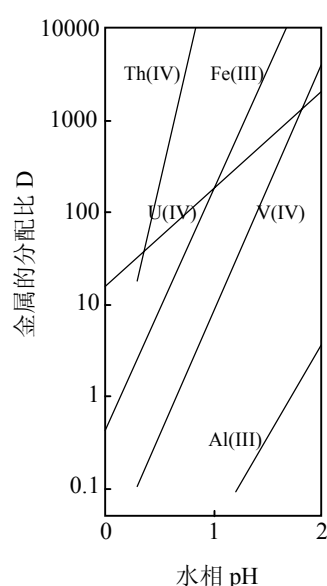
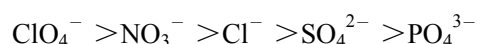


图 9-6 水相 pH 对萃取金属离子的影响 (D2EHPA = 0.1 mol/L)

由图 9-5 和图 9-6 可见，增加有机相的萃取剂浓度和增加水相的 pH 值，都可以有效增加金属离子萃取的分配比。

水相中阴离子对 D2EHPA 萃取铀的影响见表 9-10^[9,37]。只要阴离子与 UO_2^{2+} 形成水溶性的配合物，就会降低铀的分配比。形成的配合物越稳定，铀的分配比降低越大。

按照水相中阴离子与 UO_2^{2+} 的配位能力，D2EHPA 从无机酸中萃取铀的能力，按以下次序降低：



虽然随水相酸度的提高，D2EHPA 对铀的萃取能力下降，但是由于水相中 SO_4^{2-} 对 UO_2^{2+} 的配位能力较弱，在硫酸溶液中 D2EHPA 对铀的分配比较大，由表 9-10 可见，即使在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中仍能保持较高的萃取能力，因此 D2EHPA 可以在较宽的酸度范围

内，从硫酸溶液中提取铀。

表 9-10 水相中阴离子对 D2EHPA 萃取铀的影响

阴离子	分 配 比 D				
	UO ₂ ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Er ³⁺	Th ⁴⁺
2 mol/L ClO ₄ ⁻	10 ⁴	10 ⁴	-	-	>10 ⁶
0.5 mol/L Cl ⁻	-	~ 2000	-	~ 2000	-
0.5 mol/L SO ₄ ²⁻	200	135	0.03	50	2×10 ⁴
1.5 mol/L SO ₄ ²⁻	28	-	-	-	-
1.4 mol/L PO ₄ ³⁻	1	-	-	-	-

有机相：0.1 mol/L D2EHPA 的煤油溶液；水相：pH = 1；温度：25℃

稀释剂对 D2EHPA 萃取铀的影响见表 9-11^[9,37]。由表 9-11 可见，采用煤油作为稀释剂时萃取效果最好，因此在提取铀的工艺中都采用煤油作为稀释剂。

表 9-11 稀释剂对 D2EHPA 萃取铀的影响

稀释剂	介电常数	分 配 比 D	
		0.5 mol/L SO ₄ ²⁻	0.4 mol/L PO ₄ ³⁻
煤油	2.0	135	25
CCl ₄	2.2	17	3
苯	2.3	13	2
氯仿	5.1	3	0.5
2-乙基己醇	-	0.1	0.02

有机相：0.1 mol/L D2EHPA 的煤油溶液；相比=1/1；温度：25℃

水相：pH = 1，[UO₂²⁺] = 0.004 mol/L

负载铀的 D2EHPA 需要在较高酸度条件下才能反萃取，但是用高酸度的反萃取剂进行反萃取时，除了会增加萃取剂的损耗以外，在高酸度的水相条件下，D2EHPA 可能以中性配合物萃取的机理萃取铀，因此仍能保持一定量铀的萃取，造成反萃取困难。因此，一般只能用碳酸盐进行反萃取。用碳酸盐进行反萃取时，由于萃取剂被皂化和有机相中铁的水解而形成的微粒，容易造成乳化和出现第三相，因此限制了 D2EHPA 的应用。解决这些问题的办法是：采取预处理措施，尽可能减少铁的萃取；在有机相中加入适量的添加剂（例如：TBP），改善相分离；反萃取操作时，采用有机相连续；反萃取剂中应当加入少量电解质，例如：NaOH 或 NaCl；适当提高反萃取温度（加热）等。

酸性磷类萃取剂有三类：

（1）一元酸。这类萃取剂除了代表性的 D2EHPA 以外，还有 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯（HEHEHP，或 P507）和二正丁基磷酸（DBP）。

HEHEHP 的分子中比 D2EHPA 少一个 RO-基，多一个 R-基，由于 RO-基的吸电子性能，因此 HEHEHP 的氢离子比 D2EHPA 难解离。一般来说，HEHEHP 萃取金属离子的能

力比 D2EHPA 差。但是, 实验表明, 在萃取 UO_2^{2+} 时, HEHEHP 的萃取能力比 D2EHPA 强一倍^[9.37], 这就增加了反萃取的困难。

(2) 二元酸。这类萃取剂的代表是十二烷基磷酸 (DDPA)。

二元酸萃取机理与一元酸类似, 与一元酸比较, 由于分子中多了一个羟基, 在水中的溶解度比较大, 因此工艺使用时, 烷基必须含 12 个以上的碳原子。

在非极性溶剂中, 二元酸的聚合能力比一元酸大, 可以形成多聚。二元酸对铀的萃取能力比一元酸大, 因此反萃取比较困难, 需要浓酸才行。

(3) 双磷酸化合物。代表性的萃取剂是: 二辛基焦磷酸 (OPPA) 和二辛基甲撑双磷酸 (DOMPA)。这类萃取剂与金属离子形成的螯合物稳定性大, 因此萃取能力强, 甚至可以从磷酸溶液中萃取铀。

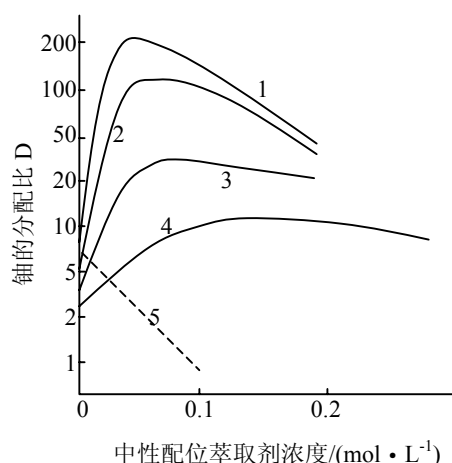
双磷酸化合物的萃取能力强, 因此反萃取很困难, 需要用氢氟酸反萃取。这类萃取剂容易水解, 需要在有机相中加入有机碱, 例如: 吡啶, 才能使它稳定。因此, 限制了这类萃取剂的应用。

总之, 在各种酸性磷类萃取剂中, 从水溶性和反萃取考虑, 适合从硫酸溶液中萃取铀的萃取剂, 仍然是 D2EHPA。

D2EHPA 与胺类萃取剂比较, 对萃取水相中所含细悬浮固体的允许量较高, 从稀的酸性氯化物、硝酸盐或硫酸盐溶液中都可以有效地萃取铀。但是, D2EHPA 萃取的选择性较差, 尤其是溶液中存在 Fe^{3+} 时, 在萃取前要还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} , 降低对铁的萃取率。为了避免用碳酸盐反萃取时发生乳化和增加 D2EHPA 的钠盐在有机相中的溶解度, 需要在有机相中加入添加剂, 例如: TBP 或 TRPO。

9.4.2.1.2 D2EHPA + TBP (或 TRPO) 协同萃取

采用 D2EHPA + TBP (或 TRPO) 作为萃取剂, 目的是避免在反萃取铀时产生乳化或第三相。实验表明, 采用 D2EHPA + TBP (或 TRPO) 作为萃取剂, 在萃取过程有明显的协同效应, 见图 9-7^[9.15]和表 9-12^[9.13]。



有机相: 1. D2EHPA+TBPO, 2. D2EHPA+BDBP, 3. D2EHPA+DBBP, 4. D2EHPA+TBP, 5. DDPA+TBP
水相: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.5 \text{ mol/L}$, $[\text{U}] = 0.004 \text{ mol/L}$, 相比: 1/1, 温度: 25°C

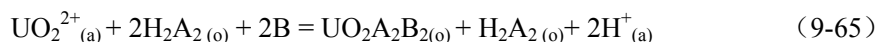
图 9-7 0.1 mol/L D2EHPA (煤油溶液) 与中性配位萃取剂的协同效应

表 9-12 D2EHPA 与中性磷类萃取剂萃取铀的协同效应

萃 取 剂	萃取剂浓度 /(mol · L ⁻¹)	铀 的 分 配 比 D	
		单独使用	与 0.1 mol/L D2EHPA 一起使用
D2EHPA	0.1	135	-
(C ₄ H ₉ O) ₃ PO(正)	0.1	0.0002	470
(C ₈ H ₁₇ O) ₃ PO(乙基己基)	0.1	0.0002	270
(C ₄ H ₉ O) ₂ C ₄ H ₉ PO(正)	0.1	0.0002	1700
(C ₅ H ₁₁ O) ₂ C ₅ H ₁₁ PO(正)	0.1	0.0003	2000
(C ₆ H ₁₃ O) ₂ C ₆ H ₁₃ PO(正)	0.1	0.0004	2200
(C ₈ H ₁₇ O) ₂ C ₈ H ₁₇ PO(乙基己基)	0.1	0.0002	870
C ₄ H ₉ O(C ₄ H ₉) ₂ PO(正)	0.1	0.002	3500
C ₆ H ₁₃ O(C ₄ H ₉) ₂ PO(正)	0.1	0.002	3500
(C ₄ H ₉) ₃ PO(正)	0.05	0.0025	7000
(C ₈ H ₁₇) ₃ PO(正)	0.1	0.06	3500
(C ₈ H ₁₇) ₃ PO(乙基己基)	0.1	0.02	650

水相: [SO₄²⁻] = 0.5 mol/L, pH = 1, [U] = 0.004 mol/L; 相比=1/1; 温度: 25℃

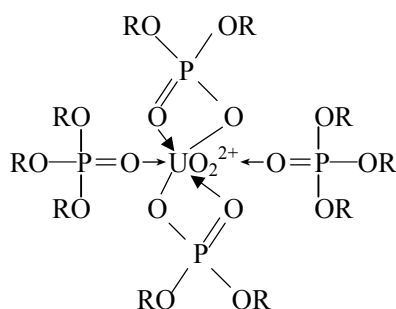
D2EHPA (HA) 与中性磷类萃取剂共同萃取铀时产生协同效应的原因,是由于在萃取过程中,中性磷类萃取剂把两个 HA 置换出来,生成二聚的 H₂A₂,放出 3.35×10^4 J/mol 的热量,因此有利于萃取。萃取反应为^[9,38]:



式中:下标(a)和(o),分别表示水相和有机相,

B 表示中性磷类萃取剂。

形成的萃合物结构为:

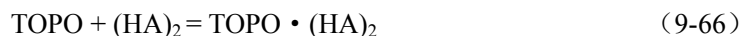


在萃合物中是含一个还是含两个中性磷类萃取剂,与空间位阻有关。

D2EHPA 与中性磷类萃取剂萃取铀的协同效应有以下规律^[9,38]:

(1) 随中性磷类萃取剂在有机相中含量的增加,萃取铀的分配比增加;达到极大值后,继续增加中性磷类萃取剂的含量,萃取铀的分配比反而下降。萃取铀的分配比下降的原因

是中性磷类萃取剂与 D2EHPA 在有机相发生缔合作用，例如：TOPO 与 D2EHPA 发生缔合反应：



(2) 中性磷类萃取剂 $\text{P}=\text{O}$ 键的碱性越强，协同效应越大，出现铀的分配比极大值时相应的中性磷类萃取剂含量越低，并且过了极大值后铀的分配比下降越快。这是因为中性磷类萃取剂 $\text{P}=\text{O}$ 键的碱性越强，配位能力越强，与 D2EHPA 的缔合作用也越强。

(3) 水相中铀的浓度越高，则协同效应越小，超过一定浓度以后，协同效应就不再存在。例如：水相中铀的浓度 0.25 mol/L 时，D2EHPA + TBP 萃取的协同效应完全丧失。

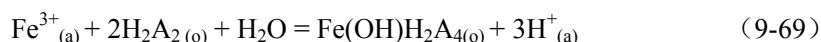
(4) 稀释剂和水相阴离子对协同效应的影响与它们对 D2EHPA 萃取的影响相同，见表 9-10 和表 9-11。

(5) 协同萃取能力随温度升高而下降，在 $25^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 范围内，D2EHPA + TBP 萃取的协同效应，温度升高 15°C ，协同萃取能力下降一半。温度 (T) 与协同萃取分配比 (D) 的关系为：

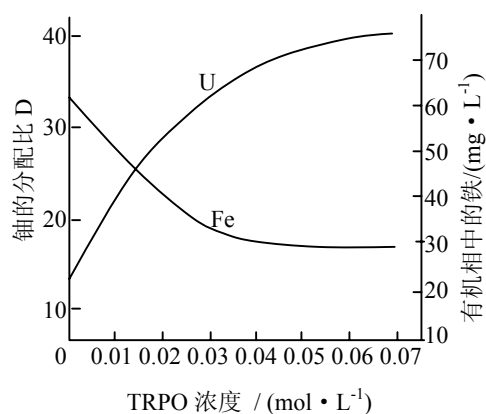
$$\log D_2 = \log D_1 - 0.0207(T_2 - T_1) \quad (9-68)$$

采用 D2EHPA 从矿石浸出液中萃取铀时，一般来说萃取过程的选择性较差，尤其是铀与铁、钼和钍的分离是需要解决的主要问题。

D2EHPA 从硫酸溶液中萃取 Fe^{3+} 的反应方程式为^[9.15]：



在含 D2EHPA 的有机相中加入 TRPO 后，对铀有协同萃取作用，对 Fe^{3+} 有反协同萃取作用，见图 9-8^[9.39]。

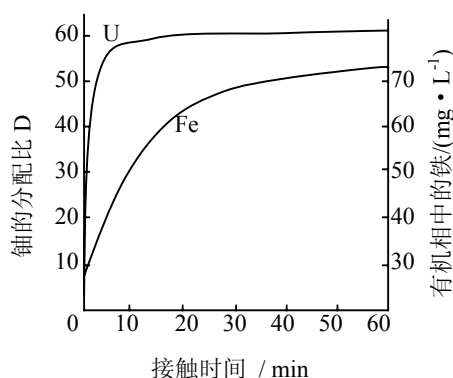


有机相：0.07 mol/L D2EHPA + TRPO 的煤油溶液
水相：[U] = 0.82 g/L, [Fe³⁺] = 0.034 g/L, [SO₄²⁻] = 67 g/L, pH = 1.5

图 9-8 不同浓度 TRPO 对 D2EHPA 萃取铀的影响

D2EHPA + TRPO 的煤油溶液萃取铀的速度很快，在 5 min 内可以达到平衡；但是对铁的萃取，接触时间达到 60 min 仍没有达到平衡，见图 9-9^[9.39]。因此，利用有机相对铀和铁

萃取速度的差异，可以提高铀与铁的分离系数。



有机相: 0.07 mol/L D2EHPA + 0.04 mol/L TRPO 的煤油溶液
水相: [U] = 0.82 g/L, [Fe³⁺] = 0.034 g/L, [SO₄²⁻] = 67 g/L, pH = 1.5

图 9-9 接触时间对萃取铀和铁的影响

由式 (9-69) 可见，增加水相的酸度不利于铁的萃取。因此，采用酸洗的方法可以把有机相中的铁洗涤下来，为了多洗铁而少洗铀，酸洗水的硫酸浓度不应太高，选择 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.25 \text{ mol/L}$ 比较合适^[9.39]。

实验表明，采用 D2EHPA + TRPO 的煤油溶液从 1 mol/L H_2SO_4 的含铀溶液（铀的解吸成品液）中萃取铀时，当 D2EHPA / TRPO（摩尔比）= 2/1，铀的协同萃取的分配比达到最大。有机相中萃取剂（D2EHPA + TRPO）总浓度为 0.3 mol/L 时，选用 D2EHPA / TRPO（摩尔比）= 2/1 可以有效抑制铁的萃取^[9.40]，而且采用 D2EHPA + TRPO 的煤油溶液比采用 D2EHPA + TBP 的煤油溶液效果好^[9.41]。因此，选用 0.2 mol/L D2EHPA + 0.1 mol/L TRPO 的煤油溶液，从铀的硫酸解吸成品液中萃取铀是合适的。一般控制有机相中负载铀浓度不超过理论饱和容量的 60%，提高饱和度会导致铀的萃取分配比下降^[9.42]。

D2EHPA 的二聚体可以以磷酰氧参与配位，与 MoO_4^{2-} 形成螯合性萃合物，从水相中萃取钼。由于分子中 C—P 键的增加会增加磷酰氧的电荷密度，因此随萃取剂中 C—P 键的增加，萃取钼的能力提高^[9.43]。

实验表明，铀的碳酸钠浸出液用硫酸中和得到的含大量硫酸钠的酸性溶液，可以采用 D2EHPA + TBP 的煤油溶液选择性地萃取铀，同时被萃取的钼大部分能被铀取代；即使萃取原液中铀与钼的浓度接近，也能有效地分离铀和钼^[9.44]。

采用 0.12 mol/L D2EHPA + 3 % DRRP 的煤油溶液，利用有机相萃取铀的协同效应和萃取钼的反协同效应，并控制有机相中铀的饱和度，可以使铀矿石的硫酸浸出液中铀和钼通过萃取得到分离，分离系数可以达到 50^[9.45]。

9.4.2.2 胺类萃取工艺（Amex 流程）

Dapex 流程由于阳离子交换机理，从铀矿浸出液中大量萃取阳离子，因此 Dapex 流程萃取铀的选择性较差。在工艺实践中，Dapex 流程较快地被选择性较好的胺类萃取流程（Amine extraction，简称 Amex）所取代。

Amex 流程一般采用叔胺萃取剂，例如：三脂肪胺（N235）或三辛胺（TOA），在从硫酸溶液萃取铀的过程中，叔胺萃取剂首先与酸作用（质子化）：



按照式（9-55）和式（9-56），胺类萃取剂从铀矿浸出液中提取铀的机理是阴离子交换反应，质子化的叔胺与硫酸浸出液中铀的阴离子配合物形成离子缔合物（萃合物），从水相转入有机相。

Amex 原则流程见图 9-10^[9.36]，南雄铀矿和翁源铀矿都采用 Amex 流程。

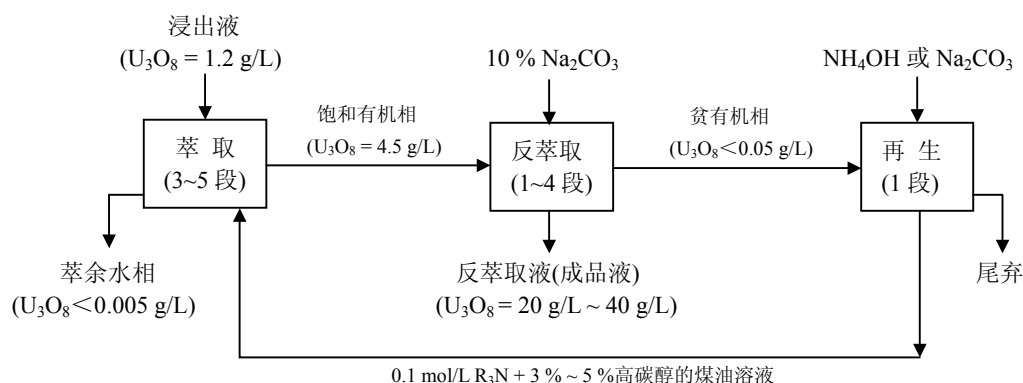


图 9-10 Amex 原则流程

用(0.05 ~ 0.1) mol/L R_3N + (3 ~ 5) % 高碳醇的煤油溶液，从铀的硫酸浸出液（pH = 0.5 ~ 1.0, $[U_3O_8] = 1.2 \text{ g/L}$ ）萃取铀。萃取条件为：流比 O/W = 1/4 ~ 1/6；接触相比 O/W = 1/1 ~ 2/1；混合时间 = 1.5 min，澄清时间 = 8 min；温度为 20℃ ~ 40℃。可以用不同的反萃取剂反萃取铀，采用 10 % Na_2CO_3 反萃取时，反萃取条件为：流比 O/W = 6/1；接触相比 O/W = 1/1 ~ 2/1；混合时间 = 2 min，澄清时间 = 12 min；温度为 20℃ ~ 40℃^[9.46]。反萃取液作为成品液，可以制备铀化合物。如果采用选择性反萃取，贫有机相需要再生（去除有机相中的负载），才能返回萃取。

由于是从铀的酸性浸出液中萃取铀，只要水相有足够的酸度，叔胺萃取剂的质子化可以在萃取铀的同时进行，不必预先用酸使胺质子化（酸化）。

在南非，Amex 流程称为 Purlex 流程（Pregnant uranium liquor extraction），它比普通的 Amex 流程多一个反萃取前的水洗操作，可以得到较纯的产品。

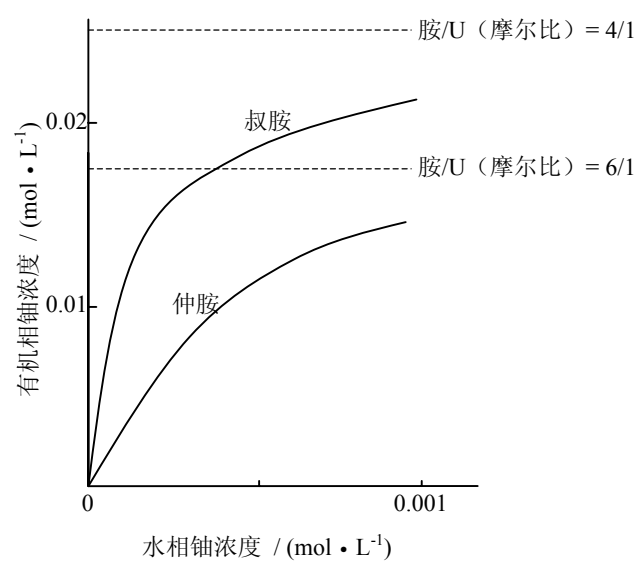
9.4.2.2.1 胺类萃取的工艺特点

胺类萃取剂只能萃取在溶液中能形成阴离子配合物的金属，因此胺类萃取剂具有较高的选择性，除了钼、锆、钒以外，铀矿浸出液中的其它金属（包括 Fe^{3+} ）很少被萃取，萃取过程铀与杂质的分离系数达到 $10^3 \sim 10^4$ ^[9.46]。对于钼含量较高的铀溶液，采用仲胺萃取是比较合适的^[9.27]。

胺类萃取剂对铀具有很高的萃取能力，萃取能力和选择性的高低与所用胺的类型有关系。直链或支链的仲胺也是良好的萃取剂，碳链中的不饱和键不影响萃取；直链叔胺或远

氮支链的叔胺萃取能力更高一些，叔胺对铀的容量也高于仲胺。在正常条件下，通常工业用的叔胺萃取铀的分配比为 100 ~ 140；某些特殊的仲胺，例如：N-(十七烷基)苄胺(NBHA)的分配比甚至可以达到 8000^[9.27]。因此，胺类萃取剂可以用于铀浓度较低的浸出液中提取铀，尤其在硫酸溶液中铀可以形成阴离子配合物，适合用胺类萃取。不同胺类萃取剂对萃取铀的影响，可以从图 9-11 所示的萃取等温线来说明^[9.47]。

胺类萃取剂的反萃取过程比酸性磷类萃取剂容易，不需要用浓酸或强的配位剂，采用硝酸盐、氯化物或硫酸盐都可以从负载有机相中反萃取铀。



水相: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.5 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 1$

图 9-11 铀的萃取等温线

由于胺类萃取剂容易被水相中微细的固体颗粒（细泥）吸附，形成乳浊液。因此，萃取时要求水相中固体含量小于 50 mg/L，甚至要求小于 20 mg/L，比酸性磷类萃取剂要求严格（酸性磷类萃取剂允许水相中固体含量小于 300 mg/L）^[9.46]。溶液中存在的有机物，例如：腐植酸盐，也会导致乳化^[9.48]。胺类萃取剂比酸性磷类萃取剂的萃取速度快，但是分相速度慢。虽然胺类萃取剂比酸性磷类萃取剂对铀的萃取分配比大，但是同样浓度萃取剂的铀饱和容量较低。胺类萃取剂容易溶于芳香烃，在煤油中的溶解度不大，需要加入高碳醇增加胺的溶解度。

9.4.2.2.2 胺类萃取的影响因素

9.4.2.2.2.1 水相 pH 值对胺类萃取的影响

在硫酸溶液中存在以下平衡：



因此水相 pH 值的变化，会改变 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 的浓度。pH 值增加，则有利于 HSO_4^- 的离解，从而使 HSO_4^- 的浓度降低， SO_4^{2-} 的浓度增加；pH 值降低，则使 HSO_4^- 的浓度增加， SO_4^{2-} 的浓度降低。

水相 pH 值对胺类萃取剂萃取铀的影响见表 9-13^[9.46]。

表 9-13 水相 pH 值对胺类萃取剂萃取铀的影响

水相 pH 值	0.8	1.0	1.42	1.6	1.8	2.0	2.2
N235 萃取铀的分配比	196	243	396	410	346	87.5	13.4
TOA 萃取铀的分配比	182	206	383	380	325	78.3	13.7

有机相：0.1 mol/L 叔胺的煤油溶液
水相：[U] = 1 g/L, [SO₄²⁻] = 1 mol/L

由于 HSO₄⁻ 与胺的亲合力比 SO₄²⁻ 大，因此提高水相 pH 值，使水相 HSO₄⁻ 的浓度降低，减少 HSO₄⁻ 与铀的竞争，提高铀的分配比。但是，水相 pH 值增加，会导致质子化的胺水解为游离碱形式而使萃取能力下降。因此，当水相 pH 值超过 1.6 时，铀的分配比迅速下降；水相 pH 值大于 4.0，由于胺完全成为游离碱形式而失去萃取铀的能力。

9.4.2.2.2.2 水相 SO₄²⁻ 浓度对胺类萃取的影响

在硫酸溶液中，UO₂²⁺ 与 SO₄²⁻ 可以形成 UO₂(SO₄)₂²⁻ 和 UO₂(SO₄)₃⁴⁻ 两种阴离子配合物。提高水相 SO₄²⁻ 的浓度，有利于形成铀的阴离子配合物，提高铀的分配比；但是水相的 SO₄²⁻ 也与铀竞争萃取，影响铀的萃取。

水相 SO₄²⁻ 的浓度对胺类萃取剂萃取铀的影响见表 9-14^[9.46]。

表 9-14 水相 SO₄²⁻ 的浓度对胺类萃取剂萃取铀的影响

水相 pH 值	0.1	0.2	0.5	1.0	1.2	1.5
N235 萃取铀的分配比	1310	1333	250	99.6	72.0	21.1
TOA 萃取铀的分配比	1310	1333	216	96.5	68.0	17.9

有机相：0.1 mol/L 叔胺 + 2 % 甲庚醇的煤油溶液
水相：[U] = 1 g/L, pH = 1 ; 室温; O/W = 1/2

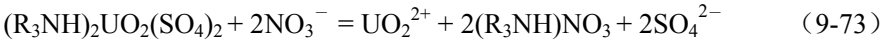
9.4.2.2.2.3 水相阴离子对胺类萃取的影响和铀的反萃取

各种阴离子与胺的亲合力有如下次序：



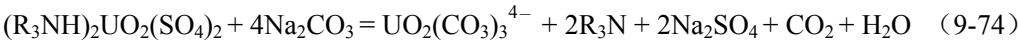
水相中阴离子对胺类萃取剂萃取铀的影响见图 9-12^[9.46]。

铀的硫酸溶液中，NO₃⁻ 的浓度从 0 增加到 0.2 mol/L，胺类萃取剂萃取铀的分配比将下降三个数量级。因此，用硝酸盐可以从有机相反萃取铀，反萃取反应为：

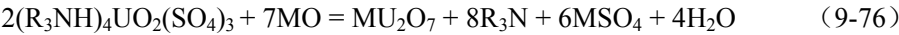
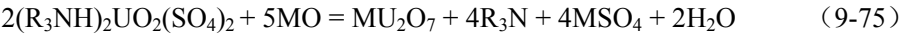


酸性硝酸盐或稀硝酸的反萃取效率比酸性氯化物或稀盐酸的反萃取效率高，但是萃取剂循环使用时，由于 (R₃NH)NO₃ 比 (R₃NH)Cl 更稳定，使铀的萃取分配比下降，因此有机相必须用碱再生。用酸性氯化物或稀盐酸反萃取时，水相的 Cl⁻ 浓度不能太高，否则 UO₂²⁺ 可以与 Cl⁻ 形成配合阴离子被萃取。

由于形成 UO₂(CO₃)₃⁴⁻，碳酸盐溶液可以使有机相中负载的铀完全被反萃取而转入水相，反萃取反应为：



用 MgO 或 CaO 作为反萃取剂时，可以直接从含铀的有机相中沉淀出重铀酸盐：



式中：M 为 Mg 或 Ca。

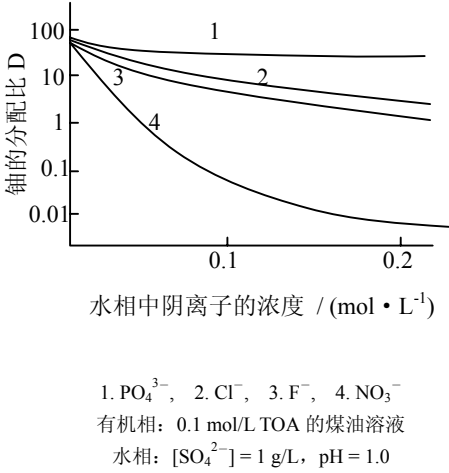


图 9-12 阴离子对胺类萃取剂萃取铀的影响

当萃取体系的 $\text{pH} = 3.5 \sim 4.0$ 时，负载铀的胺类萃取剂由于水解为游离碱而失去萃取铀的能力，可以用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ ，控制萃取体系的 pH 值，实现恒 pH 反萃取：



用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ 反萃取的操作费用较低，但是反萃取过程必须严格控制萃取体系的 pH 值，避免由于铀的水解而导致乳化。

各种反萃取方法的比较见表 9-15^[9.46]。

表 9-15 各种反萃取方法的比较

反 萃 取 剂	接触时间 / min	温度 / °C	相比 (O/W)	反萃取率 / %	分配比 D
2 % Na_2CO_3	2	20	1/1	99.3	150
2 % NaOH	2	20	1/1	99.9	-
0.1 mol/L HNO_3	2	20	1/1	97	35
0.1 mol/L HNO_3 + 0.9 mol/L NH_4NO_3	2	20	1/1	97	30
0.1 mol/L HCl + 0.9 mol/L NH_4Cl	2	20	1/1	92	10
8 % Na_2CO_3	5	25	8/1	90	70
8 % Na_2CO_3	5	40	8/1	95	150
8 % Na_2CO_3	60	25	8/1	98	140
8 % Na_2CO_3	60	40	8/1	98	400

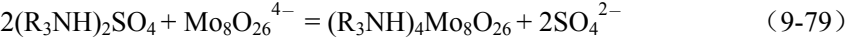
有机相: 0.1 mol/L TOA(在芳香烃中)

9.4.2.2.4 水相中杂质对胺类萃取的影响

用胺类萃取剂萃取铀时，可能萃取的主要杂质是钼、钒和锆。

在水相中的钼有各种存在形式，一般来说，在碱性和中性介质中呈 MoO_4^{2-} ；在弱酸性介质中呈 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ；在强酸性介质中呈 MoO_2^{2+} ^[9.46]。

钼与胺类萃取剂之间的亲和力非常强，在回收铀的胺类萃取工艺中，水相中的钼是优先于铀被萃取的主要杂质。在 $\text{pH} = 2 \sim 3$ 的弱酸性介质中，叔胺萃取剂（TOA）对钼的萃取反应为^[9.46]：



胺类萃取剂与钼形成的钼-胺配合物，在有机相中的溶解度比较小，而且反萃取比较困难。当水相中钼浓度超过 0.03 g/L 时，有机相中萃取的钼容量就会达到溶解度允许的最大值，钼会以杂多钼酸胺配合物的形式，在两相的界面上析出，成为呈绿色胶质沉淀状态的第三相。

要避免第三相析出，可以采用以下方法：（1）在有机相中加入二甘醇二正丁醚（二丁基卡必醇）或乙二醇一己醚（己基溶纤剂），限制或防止形成不溶性钼胺配合物。（2）在反萃取或洗涤时加入氧化剂，例如： NaClO_3 、 H_2O_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等，提高钼的反萃取率并抑制钼以沉淀析出。（3）对萃取原液进行除钼的预处理，使水相中钼的浓度降低到 0.03 g/L 以下。例如：当水相中 Fe^{3+}/Mo （摩尔比）= 8/1 时，用石灰中和至水相 $\text{pH} = 2.5 \sim 3.5$ ，几乎所有的钼都与铁共沉淀^[9.49]。

在硫酸溶液中，随水相酸度的提高，钼在水相中存在的形态从聚合态逐渐解离为阳离子 MoO_2^{2+} ，因此胺类萃取剂萃取钼的分配比降低，见表 9-16^[9.46]。

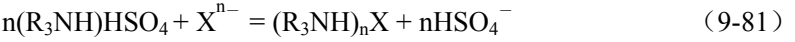
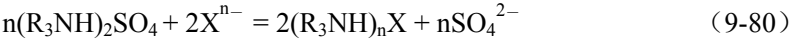
表 9-16 水相酸度对 TOA 萃取钼的影响

水相酸度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.1	0.5	1.0	1.25	1.5	2.0	3.0
钼的分配比 D_M	850	170	100	24	10	5.5	1.1

有机相：0.2 mol/L TOA（硫酸盐）+ 辛醇的煤油溶液

负载铀和钼的胺类萃取剂，可以首先用氯化物选择性地反萃取铀，然后用碳酸盐反萃取钼，该工艺已在工厂成功应用^[9.50]。

水相中的钒也可以以各种形态存在，胺类萃取剂主要萃取五价钒 V(V)，当水相 pH 值较高的情况下更容易萃取。萃取反应可以用以下通式表示^[9.46]：



式中：X 为钒的阴离子配合物。

由于胺类萃取剂萃取钒的能力与水相的 pH 有关，用 0.1 mol/L TOA + 3 % TBP 的煤油溶液，在水相 $\text{pH} < 1$ 的条件下萃取铀而很少萃取钒；只有水相的 $\text{pH} > 2$ ，胺类萃取剂才能有效萃取 V(V)^[9.46]。

水相中的锆会被胺类萃取剂萃取，在萃取铀的同时即使只萃取少量锆，也会在反萃取铀时形成界面污物。应当在萃原液中加入磷酸盐，抑制锆的萃取^[9.51]。

胺类萃取剂可以有效分离水相中的铀与铁（ Fe^{3+} ），随有机相铀的饱和度提高，铀与铁

的分离系数增加，见表 9-17^[9.46]。

表 9-17 不同饱和度下铀与铁的分离系数

有机相中铀浓度/(g·L ⁻¹)	1.00	2.16	3.15	3.95	4.91	5.41	5.50	5.59
有机相中铁浓度/(mg·L ⁻¹)	228	183	76	25	4.5	2.2	1.4	1.1
铀与铁的分离系数	20	55	196	770	5157	11600	18000	24000

有机相：0.1 mol/L TOA（硫酸盐）+ 2 % 辛醇的煤油溶液
水相：[UO₂SO₄] = 1.005 g/L，[Fe₂(SO₄)₃] = 4.76 g/L，[SO₄²⁻] = 33.8 g/L，pH = 1.5

9.4.2.3 季铵盐萃取工艺

强碱性的季铵盐萃取剂是唯一能从铀的碱性浸出液中提取铀的萃取剂，在季铵盐萃取剂的分子结构中，氮原子上连有四个烷基（R-），不大可能以加合反应方式与被萃离子配位成内配合物，因此在碱性溶液中季铵盐萃取剂的萃取反应是按照阴离子交换反应的机理进行的：



季铵盐萃取剂由于分子是按离子键结合而成，难溶于一般的非极性惰性溶剂中，需要特殊的稀释剂，或增加烷基的碳原子数，提高季铵盐分子的油溶性。一般来说，季铵盐萃取剂分子的总碳原子数必须大于 14^[9.46]。在铀的萃取工艺中，可以采用 R₃NCH₃⁺Cl⁻（R-为碳原子数 9 ~ 10 的烷基）作为萃取剂，添加碳原子数为 12 ~ 16 的仲醇，增加季铵盐在煤油中的溶解度。

季铵盐萃取剂从碳酸盐浸出液中萃取铀的速度很快，当水相的 pH = 7 时，季铵盐萃取铀的分配比最大，但是分相比较慢；水相的 pH 值由 7 增加到 7.4 时，铀的分配比会迅速下降；水相的 pH 值大于 7.4，铀的分配比下降趋势变缓。

水相中存在的阴离子对季铵盐萃取铀会有明显的影响，水相 CO₃²⁻ 的浓度对季铵盐萃取剂萃取铀的影响见表 9-18^[9.46]。

表 9-18 水相 CO₃²⁻ 的浓度对季铵盐萃取铀的影响

水相初始 CO ₃ ²⁻ 浓度 / (mol·L ⁻¹)	pH	萃取率 / %	铀的分配比 D
0.01	10.60	>99.9	>1000
0.08	10.90	97.8	44.7
0.48	11.20	67.4	2.1
1.00	11.24	40.6	0.68

有机相：14 g/L 苯基二甲基十六烷基铵(BDMHA) + 7 % 辛醇的煤油溶液
水相：含铀 1 g/L 的碳酸盐溶液，温度：18℃，接触时间：5 min

为了在铀的碳酸盐浸出液中减少与铀竞争萃取的 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻，水相中的总碳酸盐（CO₃²⁻ + HCO₃⁻）浓度应小于 50 g/L，其中 HCO₃⁻ 的浓度应小于 15 g/L。

当水相中 NO₃⁻ 的浓度大于 0.1 g/L，或 Cl⁻ 的浓度大于 0.4 g/L，或 SO₄²⁻ 的浓度大于 5 g/L，都会影响季铵盐萃取铀，使有机相的铀容量下降。

从负载铀的季铵盐萃取剂中反萃取铀，可以采用 NaOH，但是为了避免产生细颗粒重

铀酸盐沉淀，一般采用高浓度的碳酸盐溶液反萃取。试验表明，0.7 mol/L Na_2CO_3 + 1 mol/L NaHCO_3 是有效的反萃取剂。

季铵盐萃取铀的过程中，由于碳酸盐浸出液中存在有机物（例如：腐植酸盐），会失去对铀的萃取能力（中毒），有机物中毒使季铵盐萃取剂的应用受到限制。

若尔盖铀矿采用 0.1 mol/L 季铵盐 + 7 % 仲醇的煤油溶液从铀的碳酸盐浸出液中萃取铀，在多次循环后，萃取剂出现有机物中毒，有机相铀容量明显下降。实验表明，被有机物中毒的季铵盐萃取剂，可以采用 1 mol/L NaCl + 20 g/L Na_2CO_3 ，或 1 mol/L NaCl + 5 g/L NaOH 作为解毒剂，得到的解毒液用 HCl 酸化至 $\text{pH} = 3 \sim 4$ ，使有机物沉淀而去除。

由于季铵盐萃取剂的强碱性质，在碱性体系中它与钼的亲合力很强。因此，当铀的碳酸盐溶液中含有钼时，季铵盐萃取剂首先萃取钼，使铀-钼分离；有机相中的钼可以用 1.5 mol/L NaCl + 1 mol/L NaOH 反萃取^{[9.52][9.53]}。

9.4.3 铀化合物精制过程中的溶剂萃取工艺

由于铀矿的酸性浸出液中，杂质的含量远超过铀的含量，尽管工艺上采取各种分离措施，但是得到的铀浓缩物（黄饼）仍然含有相当数量的杂质。一般铀矿加工厂的产品是铀浓缩物（黄饼），以 U_3O_8 计的铀含量为 40 % ~ 80 %，必须纯化精制以达到核纯。

所谓“核纯”是指产品中不符合核燃料应用要求的杂质，其最高含量必须低于一定的要求。不符合核燃料应用要求的杂质，包括：热中子俘获截面大的杂质，例如：B、Cd 和稀土；对核燃料元件物理性能有害的元素和影响铀同位素分离的元素，例如：S、As、C、W、Mo、Cr、Co、Sm、Gd 等。

对铀浓缩物（黄饼）进行精制并得到核纯的铀化合物，可以采用溶剂萃取的方法，目前溶剂萃取法已完全取代了早期采用的沉淀法，国内外铀化合物精制和纯化工艺应用的基本情况见表 9-19^[9.54]。衡阳铀厂自 1962 年建成投产以来，进行了三个阶段研究工作，克服了因为铀浓缩物（黄饼）来源复杂引起的黄饼溶解和萃取乳化问题，进行了用脉冲筛板塔取代无脉冲填料塔的试验，提高了产品质量^[9.55]。

由表 9-19 可见，溶剂萃取法采用的萃取剂主要是磷酸三丁酯（TBP），它是中性有机磷化合物，分子量为 266.37，是无色透明的液体，含少量杂质时略显黄色，主要杂质是磷酸一丁酯（MBP）、磷酸二丁酯（DBP）、正丁醇、正丁醛和焦磷酸四丁酯等，采用减压蒸馏（在低于 10 mmHg 柱条件下，TBP 的沸点低于 150℃，可以避免 TBP 的热分解）或水蒸汽蒸馏的方法可以使 TBP 纯化。

表 9-19 国内外铀化合物精制和纯化工业的基本情况

工厂（规模）	萃原液		有机相组成	负载有机相的铀浓度/(g · L ⁻¹)	反萃取剂	反萃取液的铀浓度/(g · L ⁻¹)	所用设备
	铀浓度/(g · L ⁻¹)	硝酸浓度/(mol · L ⁻¹)					
美国凯尔·麦吉核子公司所属塞科克转化厂（工业）	500	1.5	30%TBP-己烷	控制饱和度和~95%	纯水(HNO ₃ <0.01 mol/L)	80(115)	萃取和冲洗为混合澄清器反萃取为脉冲塔
美国国家铅公司所属费纳尔德厂（工业）	200~290		33.5%TBP-煤油	100~110饱和度和~80%	纯水(HNO ₃ =0.1 mol/L)	100	脉冲塔

续表 9-19

工厂（规模）	萃原液		有机相组成	负载有机相的铀浓度/(g·L ⁻¹)	反萃取剂	反萃取液的铀浓度/(g·L ⁻¹)	所用设备
	铀浓度/(g·L ⁻¹)	硝酸浓度/(mol·L ⁻¹)					
加拿大埃尔多拉多核子有限公司所属霍普港精制厂（工业）*	375	2.0	25%TBP-Exxon Dx3641	100	纯水	~130	萃取为 Mixco 转盘塔冲洗和反萃取为脉冲塔
加拿大埃尔多拉多核子有限公司所属布兰德河精制厂（工业）	250~370	0.8~1.0	25%TBP-煤油	100	纯水 65℃	100	Mixco 转盘塔
法国铀和 UF ₆ 转化公司所属马尔维齐厂（工业）	400		40%TBP-十二烷		纯水	160	脉冲塔
英国核燃料有限公司所属斯普林菲尔德厂（工业）	350		20%TBP-无色煤油		纯水	110	混合澄清器
印度原子能研究中心（工业）			TBP-煤油				混合-澄清器（浆体萃取）
西班牙能源委员会中间工厂（1 t/d）	292	1.0	TBP		纯水 55℃	105	曾用填料塔和脉冲塔，后改为槽
韩国新能源研究院中间工厂（100 t/a）	350	1.5~2.0	40%TBP-十二烷	145 饱和度~90%	纯水 50℃~55℃	130~135	脉冲筛板塔
巴西核能委员会（中间工厂）	300	1.0	35%TBP-Vorsol	135	纯水 40℃~60℃		脉冲塔
澳大利亚原子能委员会研究中心中间工厂（2.5 kg/h）	300	1(4)	20%TBP-无臭煤油		纯水 60℃ (HNO ₃ =0.05 mol/L)	120	泵混合式混合澄清器
巴基斯坦原子能委员会核原料和核材料管理局（1 kg/h）	300	2~3	22.5%TBP-十二烷	100	纯水	70~80	脉冲塔
菲律宾原子能委员会（小型试验）	293	0.62	20%TBP-煤油	73			
中国衡阳铀厂（工业）	15~30	0.6~0.95	14%TBP-煤油	18	纯水 40℃~60℃ (HNO ₃ =0.03 mol/L)	30	无脉冲填料塔
	300	1.8~2.5	30%TBP-煤油	114	纯水(HNO ₃ =0.02 mol/L)	100	脉冲筛板塔**

* 1980 年改为生产陶瓷 UO₂，3000 t/a

** 技改后拟采用的方案

TBP 在水中的溶解度为 0.42 g/L，而且溶于惰性稀释剂（例如：煤油和苯）后，在水中的溶解度进一步降低，因此工业应用 TBP 比较经济。但是，由于水可以在 TBP 中生成

水合物 $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，因此水在 TBP 中的溶解度很大，达到~ 64 g/L，随有机相（煤油）中 TBP 的稀释度增加，水在 TBP 中的溶解度迅速下降^[9.46]。

TBP 的化学性质稳定，能耐各种强酸、强氧化剂和辐射的作用，可以从浓硝酸或高氯酸中萃取。在室温条件下，TBP 不与重铬酸盐作用，与高锰酸钾的反应也很慢，因此可以用这些试剂洗涤去除 TBP 中的还原性物质。TBP 对硝酸盐一般很稳定，在室温下不发生反应；温度超过 100℃，可能生成硝基化合物；温度更高时，可能发生爆炸。

TBP 在萃取过程中，由于受热或受辐射作用，会发生部分水解，生成 DBP 或 MBP：



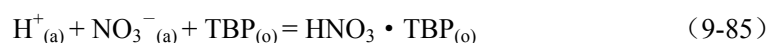
生成的 DBP 或 MBP，会影响 TBP 萃取铀的效果^[9.56]：（1）DBP 或 MBP 比 TBP 的萃取能力强，不仅会萃取较多杂质，而且使铀或钍不能完全被反萃取。（2）DBP 或 MBP 的分子中有亲水性基团-OH，因此水溶性较大，它们萃取的铀或钍会部分溶于水中，造成萃取不完全。（3）DBP 或 MBP 与三价或四价金属离子配位时，容易生成难溶的化合物，使萃取过程出现三相。

因此，在 TBP 使用过程中，必须及时除去 DBP 或 MBP。采用稀的 NaOH 或 Na_2CO_3 洗涤的方法，可以使 DBP 或 MBP 生成不溶于 TBP 而溶于水的钠盐 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POONa}$ 或 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OPO}(\text{ONa})_2$ ，而被去除。

9.4.3.1 TBP 萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 的分配比

用 TBP 的煤油溶液从硝酸溶液中萃取铀，按照式（9-27）形成中性配位化合物。由式（9-32）可见，铀的分配比 D 与萃取平衡时有机相中自由 TBP 浓度的平方成正比，也与萃取平衡时水相中自由 NO_3^- 浓度的平方成正比。

用 TBP 从硝酸溶液中萃取铀的同时，TBP 也萃取 HNO_3 ，反应方程式为^[9.46]：



式中：下标(a)和(o)，分别表示水相和有机相。

用浓度代替活度，则反应（9-85）的表观平衡常数 K_H 为：

$$K_H = \frac{[\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{(\text{o})}}{[\text{H}^+]_{(\text{a})}[\text{NO}_3^-]_{(\text{a})}[\text{TBP}]_{(\text{o})}} \quad (9-86)$$

HNO_3 的分配比 D_H 为：

$$D_H = K_H[\text{NO}_3^-]_{(\text{a})}[\text{TBP}]_{(\text{o})} \quad (9-87)$$

如果有机相中 TBP 的初始浓度为 T_0 ，TBP 同时萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 ，但是不考虑其它硝酸盐的萃取，则：

$$[\text{NO}_3^-]_{(\text{a})} = 2[\text{UO}_2^{2+}]_{(\text{a})} + [\text{H}^+]_{(\text{a})} \quad (9-88)$$

$$[\text{TBP}]_{(\text{o})} = T_0 - 2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{(\text{o})} - [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{(\text{o})} \quad (9-89)$$

$$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{(\text{o})} = K_U[\text{UO}_2^{2+}]_{(\text{a})}\{2[\text{UO}_2^{2+}]_{(\text{a})} + [\text{H}^+]_{(\text{a})}\}^2[\text{TBP}]_{(\text{o})}^2 \quad (9-90)$$

$$[\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{(\text{o})} = K_H[\text{H}^+]_{(\text{a})}\{2[\text{UO}_2^{2+}]_{(\text{a})} + [\text{H}^+]_{(\text{a})}\}[\text{TBP}]_{(\text{o})} \quad (9-91)$$

因此，可得铀的分配比：

$$D_U = K_U\{2[\text{UO}_2^{2+}]_{(\text{a})} + [\text{H}^+]_{(\text{a})}\}^2[\text{TBP}]_{(\text{o})}^2 \quad (9-92)$$

式中： K_U 为式（9-27）反应的表观平衡常数，即以浓度代替活度的反应平衡常数。

纯（100 %）TBP 的浓度 $T_0 = 3.66 \text{ mol/L}$ ，由于水在 TBP 中有很大的溶解度，饱和水

的纯 TBP 的浓度 $T_0 = 3.47 \text{ mol/L}$ 。但是，水在 TBP 中的溶解度不仅与有机相中 TBP 的体积百分数 C （稀释度）有关，而且与稀释剂的种类和水相中的酸或盐的量有关。

有机相中 TBP 的体积百分数 C 与 TBP 的初始浓度 T_0 的实测数据，见表 9-20^[9.46]。

表 9-20 C 与 T_0 的关系

$C / \%$	100	50	40	30	20	10
TBP 浓度 $T_0 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	3.47	1.79	1.43	1.096	0.72	0.356

由式 (9-87) ~ 式 (9-92) 通过推导^[9.46]，可以得到：

$$(D_U)^{1/2} = \frac{-R(K_U)^{1/2}}{4} \left[1 - \left(1 + \frac{8T_0}{R^2V} \right)^{1/2} \right] \quad (9-93)$$

式中： $R = (1 + K_H[H^+]_{(a)}\{2[UO_2^{2+}]_{(a)} + [H^+]_{(a)}\}) / K_U[UO_2^{2+}]_{(a)}\{2[UO_2^{2+}]_{(a)} + [H^+]_{(a)}\}$
 $V = K_U[UO_2^{2+}]_{(a)}$

$$D_H = \frac{-WK_H}{4V} \left[1 - \left(1 + \frac{8T_0V}{W^2} \right)^{1/2} \right] \quad (9-94)$$

式中： $W = K_H[H^+]_{(a)} + (1 / \{2[UO_2^{2+}]_{(a)} + [H^+]_{(a)}\})$

对于 $HNO_3-UO_2(NO_3)_2-H_2O$ 体系，水相的离子强度 I 为：

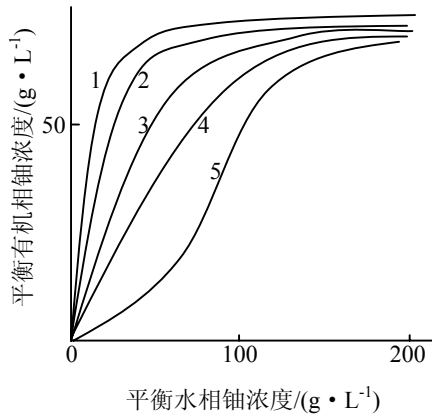
$$I = 3[UO_2^{2+}]_{(a)} + [H^+]_{(a)} \quad (9-95)$$

表观平衡常数 K_H 和 K_U ，都是 I 的函数，由实验数据可得经验公式^[9.46]：

$$K_U = 28.392 - 14.225I - 2.057I^2 + 2.035I^3 \quad (9-96)$$

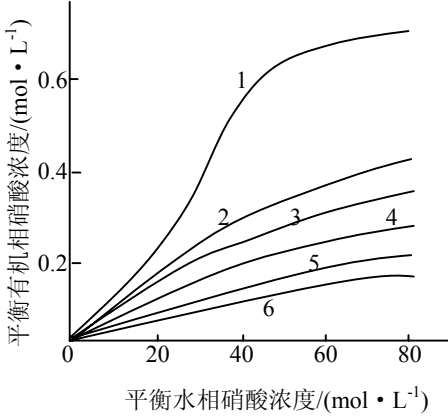
$$K_H = 0.385 - 0.155I + 0.024I^2 \quad (9-97)$$

由式 (9-93) 和式 (9-94) 可以计算 D_U 和 D_H ，计算结果的精确性由式 (9-96) 和式 (9-97) 的适用范围和精确性决定。通过计算，得到不同 HNO_3 浓度时 TBP 萃取 $UO_2(NO_3)_2$



有机相为：30 % TBP，温度为：25℃
 1 $HNO_3 = 3 \text{ mol/L}$ ，2 $HNO_3 = 2 \text{ mol/L}$ ，3 $HNO_3 = 1 \text{ mol/L}$ ，
 4 $HNO_3 = 0.5 \text{ mol/L}$ ，5 $HNO_3 = 0.05 \text{ mol/L}$

图 9-13 不同 HNO_3 浓度时
 TBP 萃取 $UO_2(NO_3)_2$ 的平衡曲线



有机相为：30 % TBP，温度为：25℃
 1 $[U] = 0 \text{ g/L}$ ，2 $[U] = 5 \text{ g/L}$ ，3 $[U] = 10 \text{ g/L}$ ，
 4 $[U] = 20 \text{ g/L}$ ，5 $[U] = 50 \text{ g/L}$ ，6 $[U] = 100 \text{ g/L}$

图 9-14 不同铀浓度时
 TBP 萃取 HNO_3 的平衡曲线

的平衡曲线，和不同铀浓度时 TBP 萃取 HNO_3 的平衡曲线，由图 9-13 和图 9-14 表明，水相中 HNO_3 的存在有利于铀的萃取，但是水相中铀的存在却不利于 HNO_3 的萃取^[9.46]。

由图 9-13 可见，随水相中铀浓度提高，萃取平衡时有机相中的铀浓度增加，当水相中铀浓度提高到一定值以后，平衡有机相中铀的浓度不再增加，有机相达到饱和状态。虽然有机相达到饱和状态时，铀的分配比下降，但是随有机相饱和度的增加，有机相中的铀浓度增加至饱和容量为止，见表 9-21^[9.46]。

表 9-21 有机相铀的饱和度对铀分配比的影响

有机相铀的饱和度 / %	28.0	37.0	45.6	54.9	61.7	70.2	72.0	77.2	82.4	86.8
有机相铀浓度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	33.6	44.4	54.7	65.9	74.0	84.2	86.4	92.5	98.9	104.3
铀的分配比 D	16.7	13.7	12.1	10.2	7.9	6.4	5.4	4.5	3.6	2.3

有机相：30 % TBP 的煤油溶液，水相： $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol/L}$ ，相比：O/W=2/1，接触时间：5 min，温度：25℃

有机相的饱和度 $\varepsilon = 2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{(\text{o})} / T_0$ ，当完全饱和时， $\varepsilon = 1$ ，因此：

$$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{(\text{o})} = T_0 / 2 \quad (9-98)$$

由于有机相中 TBP 的浓度 T_0 与 TBP 在有机相的体积百分比（稀释度）C 成正比，当 $\varepsilon = 1$ 时，有机相中铀的饱和容量与 C 成正比，见表 9-22^[9.46]。

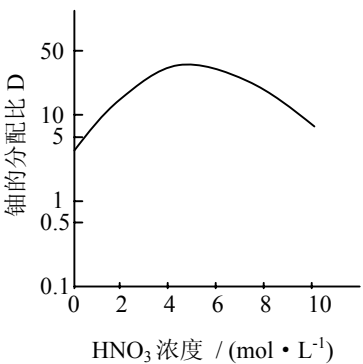
表 9-22 有机相中铀的饱和容量与 C 的关系

C / %	5	10	20	40	60	100
有机相中铀的饱和容量 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	15~20	30~40	70~80	150~160	230~240	400~440

在接近饱和的条件下进行萃取，由于自由 TBP 的浓度减少，必然降低杂质被萃取的几率，可以把被萃取的杂质从有机相“挤”出来。因此，控制有机相有足够的饱和度，是达到铀精制目的的重要手段。一般来说，控制 $\varepsilon = 85 \% \sim 90 \%$ ^[9.46]。

9.4.3.2 水相 HNO_3 和硝酸盐浓度对 TBP 萃取铀的影响（盐析效应）

水相中 HNO_3 浓度对 TBP 萃取铀的影响见图 9-15 和表 9-23^[9.46]。



有机相：30 % TBP 煤油溶液

图 9-15 水相中 HNO_3 浓度对 TBP 萃取铀的影响

随水相中 HNO_3 浓度的增加，则水相中 $[\text{NO}_3^-]$ 增加，按质量作用定律，铀的分配比 D 增加；同时，由于 HNO_3 中氢离子水化作用的结果，降低了水相中自由水分子的浓度，相应提高了水相中铀的“有效浓度”，有利于铀的萃取，这也就是盐析效应。但是，由于 HNO_3 也能被 TBP 萃取，因此水相中 HNO_3 浓度过大，会造成铀的分配比 D 下降。

表 9-23 水相 HNO_3 浓度对 TBP 萃取铀的影响

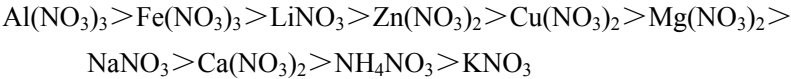
水相 HNO_3 浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)		0.03	0.95	3.08	4.90	5.95	7.12	9.18	11.07	12.96
铀的分配比 D	$C = 19\%$	0.024	5.65	20.0	31.0	33.2	32.0	21.8	12.8	8.65
	$C = 39\%$	0.075	8.87	27.8	53.3	63.1	69.2	58.1	45.0	30.2
	$C = 58\%$	0.131	12.4	33.1	67.6	79.4	87.2	87.1	71.5	64.5
	$C = 93\%$	0.206	13.2	35.5	80.6	97.4	103	121	129	136

有机相：水饱和的 TBP 煤油溶液，水相： $[\text{U}] = 5 \text{ g/L}$

由图 9-15 和表 9-23 可见，用 TBP 从硝酸溶液中萃取铀时， HNO_3 浓度选择 $2 \text{ mol/L} \sim 4 \text{ mol/L}$ 是合适的。当溶液中 HNO_3 浓度很低时，TBP 萃取铀的分配比很低，因此可以用纯水反萃取铀。

在中性配位萃取体系中，加入与被萃取物有相同阴离子的金属盐，它本身不被萃取但却能提高被萃取物的萃取率，这就是盐析效应。

在 TBP 萃取硝酸铀酰时，加入硝酸盐（盐析剂）可以明显增加铀的萃取率。加入硝酸盐不仅提高溶液中 NO_3^- 的浓度，而且由于硝酸盐阳离子的水合作用，降低了水相中自由水分子的浓度，相应提高了水相中铀的“有效浓度”，提高铀的萃取率。硝酸盐阳离子的水合能力越强，盐析作用越强。不同硝酸盐按盐析作用的强弱有以下次序：



9.4.3.3 水相中阴离子浓度对 TBP 萃取铀的影响

在 0.5 mol/L HNO_3 中，阴离子浓度对 TBP 萃取铀的影响见图 9-16^[9.46]。

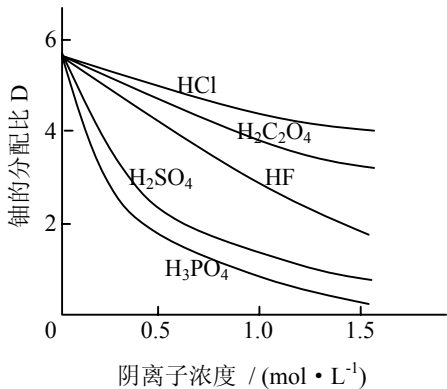
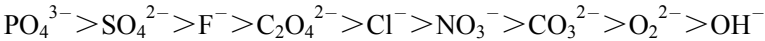
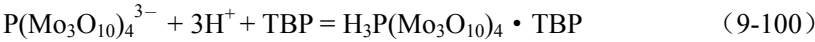
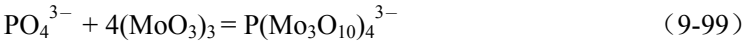


图 9-16 水相中阴离子浓度对 TBP 萃取铀的影响

由于水相中的阴离子能与铀配位，形成的配位化合物可能不被 TBP 萃取，使铀的分配比下降，按照阴离子与铀配位能力的次序：



一般来说，阴离子与铀的配位能力越强，对 TBP 萃取铀的影响越大。 PO_4^{3-} 的存在不仅妨碍铀的萃取，而且会促使钼被 TBP 萃取：



9.4.3.4 有机相稀释剂和温度对 TBP 萃取铀的影响

由于 TBP 的密度与水接近，因此需要用稀释剂稀释，以有利于分层。不同稀释剂由于极性不同，对 TBP 萃取铀的分配比有一定的影响，见表 9-24^[9.56]。因此，一般采用煤油作为 TBP 的稀释剂。

表 9-24 稀释剂极性对 TBP 萃取铀分配比的影响

稀释剂	介电常数	铀的分配比 D
煤油		1.77
环己烷	2.02	2.10
正己烷	1.89	1.64
四氯化碳	2.238	1.58
苯	2.284	1.89
甲苯	2.379	1.74
邻二甲苯	2.568	1.56
乙酸丁酯	5.0	0.36
正丁醚	3.1	0.55
氯仿	4.805	0.10
正辛醇	10.3	0.06
1,2-二氯乙烯	10.4	0.25
硝基苯	34.8	0.56

因为 TBP 从硝酸溶液中萃取铀的反应是放热反应，所以温度升高，对 TBP 萃取铀不利。实验证明，铀分配比的对数值与绝对温度的倒数存在线性关系^[9.56]。增加温度，铀的分配比显著下降，衡阳铀厂通过试验，采用微酸性热水反萃取提高了产品质量，解决了设备腐蚀问题^[9.57]。但是，温度太高，有机相容易挥发；TBP 的水解也会加剧。

9.4.3.5 TBP 萃取铀的选择性

TBP 从硝酸溶液中萃取铀的选择性，与水相的酸度、有机相 TBP 浓度、有机相中铀的饱和度等因素有关。

应当指出，由于 TBP 从硝酸溶液中萃取铀是按照中性配位化合物的机理进行的，在溶液中只有能以中性分子形式存在，而且该中性分子能与中性的 TBP 形成中性配合物的元素，才有可能被 TBP 萃取。因此，除了钍、镤、钆、镱等少数元素以外，几乎所有在铀浓

缩物中存在的杂质元素，在硝酸溶液中都不被 TBP 萃取，TBP 从硝酸溶液中萃取一些元素的分配比见表 9-25^[9,46]。

表 9-25 TBP 从硝酸溶液中萃取一些元素的分配比

元素	水相	C / %	分配比 D	元素	水相	C / %	分配比 D
Am ³⁺	4.0 mol/L HNO ₃	30	0.013	Th ⁴⁺	4.0 mol/L HNO ₃	30	2.8
Al ³⁺	4.7 mol/L HNO ₃	15	0.0003	Pa ⁵⁺	4.0 mol/L HNO ₃	50	2.8
Ca ²⁺	4.7 mol/L HNO ₃	15	0.0003	Zn ²⁺	1.0 mol/L Zn(NO ₃) ₂	12.5	0.0001
Co ²⁺	1.07 mol/L Ca(NO ₃) ₂	60	0.002	Ru ⁴⁺	2.0 mol/L HNO ₃	30	0.15
Cr ³⁺	3.0 mol/L HNO ₃	100	0.0001	Zr ⁴⁺	2.0 mol/L HNO ₃	30	0.09
Cu ²⁺	3.0 mol/L HNO ₃	100	0.004	Nb ⁵⁺	2.0 mol/L HNO ₃	30	0.03
Fe ²⁺	4.7 mol/L HNO ₃	15	0.005	稀土 ³⁺	2.0 mol/L HNO ₃	30	0.02
Fe ³⁺	2.0 mol/L HNO ₃	12.5	0.003	Pu ³⁺	5.0 mol/L HNO ₃	20	0.012
Mg ²⁺	4.7 mol/L HNO ₃	15	0.003	Pu ⁴⁺	5.0 mol/L HNO ₃	20	16.6
Na ⁺	2.0 mol/L HNO ₃	12.5	0.003	PuO ₂ ²⁺	5.0 mol/L HNO ₃	20	2.7
Ni ²⁺	3.0 mol/L HNO ₃	100	0.00006	U ⁴⁺	4.0 mol/L HNO ₃	25	10
Np ⁴⁺	4.0 mol/L HNO ₃	30	3	UO ₂ ²⁺	4.0 mol/L HNO ₃	25	23
Np ⁶⁺	4.0 mol/L HNO ₃	30	12	HNO ₃	2.0 mol/L HNO ₃	30	0.26

利用 TBP 萃取铀的饱和效应，可以进一步提高有机相中铀的纯度。当有机相中的铀接近完全饱和时，有机相中已被萃取的一些杂质可以被铀挤走，例如：

$$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{2(a)} + \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}_{(o)} = \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}_{(o)} + \text{La}(\text{NO}_3)_3(a) + \text{TBP}_{(o)} \quad (9-101)$$
式中：下标(a)和(o)，分别表示水相和有机相。

采用浓硝酸溶解铀的浓缩物（黄饼），过滤得到的溶液可以采用 TBP 的煤油溶液进行萃取，用水（或 3 mol/L HNO₃，或反萃取液）洗涤负载铀的有机相后，采用微酸性热水反萃取铀，可以得到核纯的硝酸铀酰溶液。

9.4.4 溶剂损耗和有机相回收

在溶剂萃取过程中，除了出现乳化或第三相，严重影响操作，造成有机相严重损失以外，正常的溶剂萃取过程，由于有机溶剂在水中的溶解、有机溶剂的化学分解、热分解或挥发、萃取或反萃取过程分相不完全造成水相夹带、水相中固体的吸附、以及设备和管道的跑、冒、滴、漏，都会造成有机相的损失。有机相损失形成的溶剂损耗不仅提高了萃取工艺的操作费用，而且产生含有机物的废水，污染环境。

9.4.4.1 有机溶剂的溶解损失

萃取剂和稀释剂在水中的溶解损失是溶剂萃取过程不可避免的溶剂损耗，在选择组成有机相的各种有机溶剂（包括：萃取剂、添加剂和稀释剂）时，必须考虑它们在水中的溶解度。由于萃取剂一般比稀释剂贵，采用稀释后的萃取剂作为有机相，可以在很大程度上减少萃取剂的损失，降低操作成本。

有机相的溶解损失通常为 10 mg/L ~ 20 mg/L，是不可能回收的。但是，在萃取-洗涤-

反萃取-再生的工艺过程中,减少有机相所接触的水相体积,也可以减少有机相溶解损失的总量。因此,萃取处理的溶液(浸出液)应当有较高的铀浓度,一般认为水相铀浓度应当超过 0.5 g/L,采用溶剂萃取工艺比较合适。

在新配制的有机相使用初期,溶剂的溶解损失较大,这是因为有机相中夹带的可溶性杂质和低分子量有机物造成的。按照工艺要求,这种初始损失应当小于 2 %。有机相进入循环操作以后,就不再存在这类损失。

9.4.4.2 有机溶剂的化学损失和热分解或挥发损失

在选择组成有机相的各种有机溶剂(包括:萃取剂、添加剂和稀释剂)时,必须考虑它们的化学稳定性,尤其要针对具体的处理工艺,考虑有机相耐酸、碱、盐和氧化剂的能力。有机溶剂(尤其是萃取剂)的化学分解,不仅造成溶剂损失,而且分解产物会影响萃取效率。大多数工业应用的有机萃取剂,一般都具备可靠的化学稳定性。

在加热条件下,有机溶剂由于沸点低,蒸气压大而造成挥发损失。温度过高,必然会热分解。因此,在萃取和反萃取过程中必须控制操作温度,一般来说,尽可能在室温条件下操作。

9.4.4.3 水相中固体对有机溶剂的吸附

水相中存在的固体颗粒,例如:硅酸盐、硅铝酸盐、黄铁矿、白云石等,都会吸附有机萃取剂。由于胺类有机化合物可以作为硅酸盐矿石浮选的捕集剂,因此硅酸盐矿石对叔胺萃取剂有较强的吸附能力。

水相中固体颗粒吸附而造成的有机相损失,可能超过有机相溶解损失的十倍以上。因此,溶剂萃取处理的水相要求固体含量极低,不仅是为了避免乳化,也是为了避免较大的吸附损失。

固体颗粒表面作用的结果,虽然可以造成有机相的吸附损失,但是也可以利用表面性质的变异来减少吸附损失,例如:水玻璃是硅酸盐矿石浮选的抑制剂,在矿浆萃取(SIP)时加入水玻璃,在矿粒表面包上一层水玻璃膜,增加矿粒的亲水疏油性,减少矿石对有机相的吸附。同样,一些离子型的亲水表面活性剂,例如:蛋白质、醣类、鱼胶等也可以降低矿石颗粒对萃取剂的吸附。在矿浆萃取之前,采用煤油洗涤矿浆(预先润湿),也可以在一定程度上减少有机相的吸附损失^[9,46]。

在酸性介质中,胺类萃取剂呈质子化的阳离子存在,由于硅酸盐矿石 Si—O 键中的氧原子呈负电性,因此静电引力的结果,造成胺被吸附在矿石表面。当溶液中存在足够量的电解质阳离子时,由于吸附竞争的结果,可以降低胺类萃取剂的吸附损失。

9.4.4.4 有机溶剂的水相夹带损失

有机溶剂的水相夹带损失是工艺过程造成的溶剂损失,主要取决于相分离状况。

无论是萃取还是反萃取都是由混合和澄清两个操作过程完成的,在两相密切接触进行传质以后,要求两相迅速而完全分离。

影响两相分离速度的因素包括:有机相和水相的粘度、两相界面的表面张力、有机相和水相的密度差、操作温度、有机相的分散度(在水相中分散形成的液滴粒度)等。当水相的粘度较大、油滴分散较细、两相界面的表面张力较小(尤其有表面活性剂存在)、两相密度差较小时,油滴聚集的速度就比较慢,相分离效果就差,可能会造成较大的水相夹带

有机相损失。

在萃取或反萃取操作中，如果两相混合搅拌激烈或脉冲强度较大，表现为高剪切破碎时，油滴呈细分散不稳定状态，可能形成液滴小于 1.5 μm 的稳定乳浊液，造成较大的水相夹带损失。

在萃取或反萃取操作过程中，两相流量过大，造成混合后的澄清时间过短，使两相分离不完全，也会使水相夹带的有机相损失增加。

水相夹带的有机相损失与处理的水相体积有关，处理的水相体积越大，水相夹带的有机相损失总量越大。

因此，减少水相夹带有机相损失的方法，主要是降低两相的混合强度（包括：搅拌强度和脉冲强度）和适当增加两相澄清时间。在生产实践中，可以在含有机相的水相排放之前，采用较大的澄清池使有机相上浮，达到回收有机相的目的。

9.4.4.5 有机相回收

溶剂萃取工艺的水相中夹带的有机相可以采用合适的措施进行回收，以减少溶剂萃取工艺的有机相损失。

水相中夹带的有机相，按液滴大小可以分为：浮于水面的浮上油（油滴粒径大于 100 μm）、悬浮于水中的分散油（油滴粒径 10 μm ~ 100 μm）和稳定地分散于水中的乳化油（油滴粒径小于 10 μm）。

从水中回收有机相的方法主要促使有机相在水中聚集，在水中聚集的油滴达到一定直径，就会因为重力小于浮力而上浮，油滴上浮的速度 V 由斯托克斯公式决定^[9.58]：

$$V = \frac{g}{18\mu}(\rho_{水} - \rho_{油})d^2 \tag{9-102}$$

式中：d 为油滴直径，（μm）

ρ_水和 ρ_油 分别为水相和有机相的密度，（g/cm³）

μ 为水的粘度，（p）

g 为重力加速度，（g = 9.80665 m/s²）

从水中回收有机相的设备包括：隔油、气浮和聚结器。

隔油是自然浮上分离装置，常用的隔油池有：平流式隔油池（API 油分离器）、平行板式隔油池（PPI 油分离器）和倾斜板式隔油池（CPI 油分离器）。隔油池的出水油含量一般小于 50 mg/L^{[9.58][9.59]}，这些设备的除油性能比较见表 9-26^[9.60]。

表 9-26 API、PPI 和 CPI 隔油池性能比较

项 目	API 型	PPI 型	CPI 型
除油效率 / %	60 ~ 70	70 ~ 80	70 ~ 80
处理量相同时的占地面积	1	1/2	1/3 ~ 1/4
可能除去的最小油滴直径 / μm	100 ~ 150	60	60
最小油滴的浮上速度 /(mm · s ⁻¹)	0.9	0.2	0.2
分离油的除去方式	刮板和集油管集油	利用压差自动流入管内	集油管集油
泥渣的除去方式	刮泥机	吸泥软管	重力排泥
平行板的清洗	没有	定期清洗	定期清洗

气浮即气泡助浮法，向水中通入空气，使油滴粘附于气泡上而浮于水面，可以分离隔油池难以分离的细小油滴。

聚结器是含微粒油的废水通过亲油疏水的多孔粗粒化介质，例如：聚丙烯纤维毡（pp-2 型吸油毡），使油滴粗粒化的油水分离设备。粗粒化过程包括：油滴吸附、聚结、脱附和上浮四个阶段，当含油的水相通过粗粒化介质时，水中的微细油滴被捕集在粗粒化介质的表面，微粒油的积累使油滴直径增加，即：粗粒化，达到一定直径的油滴按式（9-102）受到的浮力超过吸附力（或重力）时，就能上浮而与水分离。

水中微粒油的聚结效率取决于粗粒化介质的润湿性，它是由粗粒化介质（平面）与油滴之间的夹角（接触角） θ 的大小决定的，接触角 θ 越小，则润湿性越好。pp-2 型吸油毡的比表面积可达到 $2000 \text{ cm}^2/\text{g} \sim 2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ ，与油滴的接触角 $\theta = 15^\circ$ ，与水滴的接触角 $\theta = 85^\circ$ ，具有良好的亲油疏水性。pp-2 型吸油毡的吸油量很高（超过自身重量的 10 ~ 20 倍），吸油速度快，水中的微细油滴通过 pp-2 型吸油毡粗粒化后，油滴粒径可以增加 500 ~ 1000 倍。pp-2 型吸油毡长期浸入油中不变形，烧毁时不产生毒气，耐强酸和强碱，水油置换性能好。因此，pp-2 型吸油毡得到广泛应用^[9.61]。

工业应用的聚结器的处理量较大，可以分为粗分区、聚结区、聚粒区和排水区四个部分。粗分区为预处理段，使水中的大粒油滴被分离；聚结区充填了粗粒化介质（pp-2 型吸油毡），充填密度为 0.145 g/cm^3 ^[9.61]，捕集水中的微细油滴，使油滴粗粒化；聚粒区采用倾斜板或倾斜管，捕集粗粒化的油滴，使其上浮；排水区设置不同高度的堰板，使油从上部排出，净化的水从下部排出。工业应用的聚结器种类和型号很多，结构也各有不同，但是油水分离的原理是相同的。

工业应用的聚结器，除油效率可达 99%，出水中含油可以低于 20 mg/L（与进水含油量有关）^[9.61]，接近有机溶剂的溶解度。因此，聚结器可以把水中夹带的有机相几乎全部回收。聚丙烯纤维毡作为吸油材料可以长期使用，为了防止水中存在的固体颗粒阻塞纤维毡的通道，应当用预过滤的方法去除固体颗粒，以保证聚结器的处理量。

我国建立了一批从矿石浸出液中提取铀的清液萃取工厂，使用不同的有机萃取剂。在工业应用过程中，按处理铀矿石量（t）计的有机相（包括：萃取剂和稀释剂）损耗，见表 9-27^[9.62]。

表 9-27 清液萃取工厂的有机相损耗

厂、矿	三脂肪胺 /(g·t ⁻¹)	混合醇 /(g·t ⁻¹)	TBP /(g·t ⁻¹)	D2EHPA /(g·t ⁻¹)	TRPO /(g·t ⁻¹)	季铵 /(g·t ⁻¹)	煤油 /(g·t ⁻¹)
衡阳铀厂			11				79
上饶铀矿	103	96					360
赣州铀矿	49	30					410
南雄铀矿	221	113					2750
抚州铀矿			3.4	14	9		176
息峰铀厂	61		136	45			1810
若尔盖铀矿						548	

1980 年 ~ 1988 年的统计平均值

9.4.5 溶剂萃取工艺与离子交换工艺的比较和联合 (Eluex)

9.4.5.1 溶剂萃取与离子交换的联合流程 (Eluex)

吸附了铀的饱和树脂用硫酸溶液解吸，然后从解吸液中萃取铀，该工艺流程称为：淋萃流程 (Eluate extraction, 简称: Eluex), 在南非称为 Buffelsfontein uranium liquor extraction, 简称: Bufflex。Eluex 是由离子交换工艺与溶剂萃取工艺前后衔接形成的，因此是一种处理铀矿浸出液的联合工艺。Eluex 原则流程见图 9-17^[9.46]。

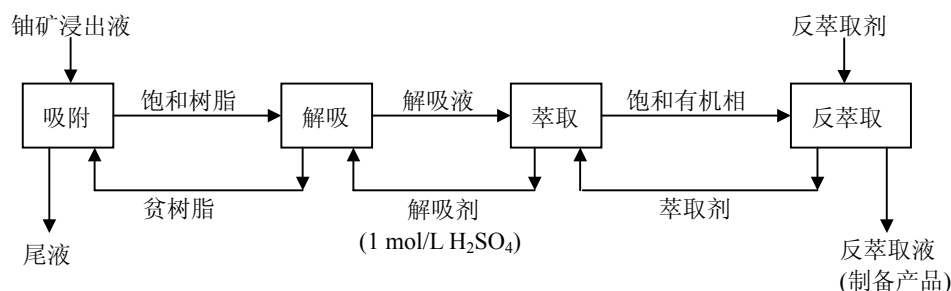


图 9-17 Eluex 原则流程

Eluex 的研究工作从五十年代就已开始^[9.63]，在六十年代得到发展^[9.64]，并在美国很快投入生产，建成了四个采用 Eluex 流程处理铀矿浸出液的工厂^[9.65]。

Eluex 流程有以下特点：

(1) 整个流程没有引入硝酸盐和氯化物，使萃余水相可以返回配制解吸剂使用，既减少了 NO₃⁻ 废水，也避免了 Cl⁻ 对设备的腐蚀。

(2) 萃取的水相不需要预处理，由于解吸液的铀浓度较高，减少了萃取处理的水相体积，提高了铀的回收率，降低了萃取剂的损失。

(3) 试剂便宜而且消耗少，铀浓缩物产品的纯度得到提高。

(4) 采用离子交换树脂吸附铀，可以适用于从低品位矿石浸出液中提取铀，或从固-液分离困难的矿浆中提取铀（矿浆吸附）。

Eluex 流程一般采用 1 mol/L H₂SO₄（或 90 ~ 120 g/L）作为饱和树脂的解吸剂，解吸液中铀含量为 5 g/L ~ 10 g/L，国外多数采用胺类萃取剂从硫酸解吸液中萃取铀。

抚州铀矿处理的矿石种类较多，矿石用硫酸浸出以后，浸出矿浆通过浓密箱第一次分级和粗砂流态化洗涤，中和调 pH，用浓密箱第二次分级和水力旋流器细砂洗涤，细泥矿浆用离子交换树脂在八段搅拌床连续逆流矿浆吸附设备中吸附铀，负载铀的饱和树脂用 1 mol/L H₂SO₄ 在移动床设备中解吸，采用 D2EHPA + TBP 的煤油溶液作为硫酸解吸液的萃取剂，不仅在萃取铀的同时抑制了钼和铁的萃取，提高了产品纯度；而且由于 D2EHPA 与 TBP 的协同效应，提高了有机相的铀容量^[9.66]。

美国矿务局曾研究过一个改进的 Eluex 流程，把多段逆流解吸的每一段分别与逆流萃取的每一段连接，每一段解吸液都被单独处理。这种方法通过降低解吸液的铀浓度，提高解吸效率，减少解吸时间；连续操作的实践表明，总的停留时间和树脂的一次投入量减少 20 % ~ 25 %，并减少了解吸段数（但是增加了萃取段数）^[9.67]。

在 Eluex 流程中, 萃余水相返回配制解吸剂使用, 虽然没有发现因为这样的循环造成杂质积累, 但是把萃余水相返回浸出可能是避免杂质积累的方法^[9.68]。

9.4.5.2 溶剂萃取工艺与离子交换工艺的比较

溶剂萃取和离子交换是用于处理铀矿浸出液的两种方法, 在铀矿加工工业中都得到成功应用。铀矿的硫酸浸出液可以用离子交换法提取和纯化, 得到铀的浓缩物, 即: 离子交换工艺; 也可以用溶剂萃取法提取和纯化, 得到铀的浓缩物, 即: 溶剂萃取工艺。

溶剂萃取工艺和离子交换工艺的共同特点是: 选择性好, 铀的回收率高, 能得到合格的铀浓缩物, 操作简便。

离子交换工艺比溶剂萃取工艺更适合处理铀浓度低的溶液或矿浆, 尤其是处理铀的浸出矿浆, 离子交换工艺比溶剂萃取工艺更经济。但是, 离子交换树脂的交换速度比有机萃取剂的萃取速度慢, 而且离子交换树脂的容量也较小。由于固体离子交换树脂的输送和计量比液体萃取剂麻烦, 离子交换工艺实现自动控制比较困难。

溶剂萃取工艺适合处理铀浓度较高的浸出液, 萃取平衡时间短, 生产能力大, 可以连续操作, 容易实现自动控制。但是, 操作过程容易乳化和出现第三相, 有机溶剂的损失也是不可避免的, 为了避免乳化要求处理溶液的固体含量极低, 增加了浸出矿浆固-液分离的成本。

因此, 无论是离子交换工艺, 还是溶剂萃取工艺, 都不是普遍适用的纯化工艺。应当根据具体矿石的特性, 并从整个铀矿加工工艺流程考虑, 选择合适的纯化工艺。例如: 浸出矿浆的固-液分离非常困难时, 就应当采用离子交换工艺; 反之, 如果浸出液中铀浓度较高, 要求较大的处理量和较低的投资和操作成本, 就应当采用溶剂萃取工艺。

A. J. Brown 对离子交换工艺、溶剂萃取工艺和 Eluex 工艺流程进行详细的技术经济比较^[9.69]。采用的工艺条件是: 处理固-液分离后的铀矿浸出液, 最终得到的产品为铀浓缩物(黄饼); 离子交换和溶剂萃取都采用连续逆流操作, 因此离子交换工艺选用 Chem-Seps CIX 设备, 对于离子交换工艺用 $\text{pH} = 2.0$ 的 2 mol/L NaCl 溶液解吸, 对于 Eluex 工艺用 $125 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ 解吸; 溶剂萃取工艺则设置溶液澄清槽, 采用混合-澄清器设备并选用胺类萃取剂进行萃取, 用 $1.5 \text{ mol/L (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 并加氨水控制 $\text{pH} = 4.0 \sim 4.3$ 的溶液进行反萃取; 离子交换工艺的树脂损耗按每年 20% 计算, 溶剂萃取工艺的有机相损耗量为 50 mg/L ^[9.69]。

A. J. Brown 以四种不同铀浓度 (U_3O_8 分别等于 0.1 g/L 、 0.5 g/L 、 1.0 g/L 、 2.0 g/L) 的浸出液, 假设离子交换工艺、溶剂萃取工艺和 Eluex 工艺三种流程铀的总回收率相等的前提下, 按照黄饼生产率(以 U_3O_8 计)为 150 kg/h , 对三种流程的投资和生产费用进行了估算, 见图 9-18 和图 9-19^[9.69]。

由图 9-18 可见, 工厂投资随处理浸出液中铀浓度的降低而增加, 采用离子交换工艺流程的工厂投资是三种流程中最低的。当浸出液中 U_3O_8 浓度小于 1.0 g/L 时, Eluex 工艺流程的工厂投资比溶剂萃取工艺流程低; 当浸出液中 U_3O_8 浓度大于 1.0 g/L 时, Eluex 工艺流程的工厂投资比溶剂萃取工艺流程高。

由图 9-19 可见, 生产费用随处理浸出液中铀浓度的降低而增加, 采用离子交换工艺流程的工厂生产费用是三种流程中最高的。当浸出液中 U_3O_8 浓度小于 0.5 g/L 时, Eluex 工艺流程的工厂投资比溶剂萃取工艺流程低; 当浸出液中 U_3O_8 浓度大于 0.5 g/L 时, Eluex 工艺

流程的工厂投资比溶剂萃取工艺流程高。

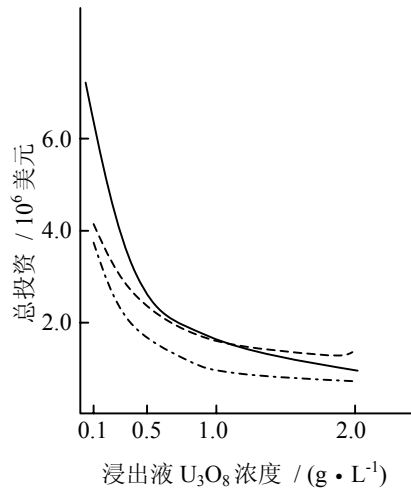


图 9-18 投资与浸出液铀浓度的关系

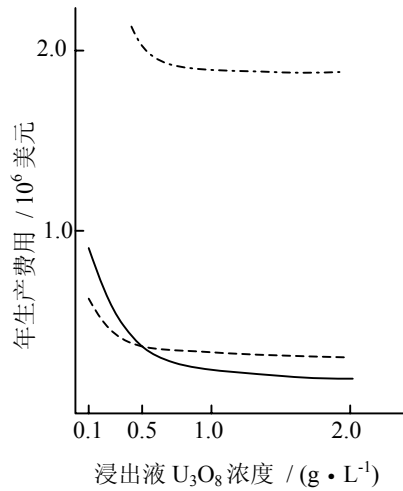


图 9-19 年生产费用与浸出液铀浓度的关系

为了进行全面比较，需要确定所研究的三种流程的投资和生产费用的净现值，假设工厂生产期为 15 年，投资按工厂开始时一次性支付的总投资计算，生产费用每年按 7 % 的速率增加，通过计算可以得到所研究的三种流程的投资和生产费用的净现值与浸出液铀浓度的关系，见图 9-20^[9.69]。

由图 9-20 可见，三种流程的投资和生产费用的净现值都随处理浸出液中铀浓度的降低而增加，采用离子交换工艺流程的净现值是三种流程中最高的，因此采用离子交换工艺处理铀矿石浸出液，由解吸液直接沉淀铀浓缩物（黄饼）的流程是不经济的。当浸出液中 U_3O_8 浓度小于 0.5 g/L 时，Eluex 工艺流程比溶剂萃取工艺流程经济；当浸出液中 U_3O_8 浓度大于 0.5 g/L 时，溶剂萃取工艺流程比 Eluex 工艺流程经济。

对三种流程的投资和生产费用的净现值估算的精确度约为 $\pm 20\%$ ^[9.69]。因此，当浸出液中 U_3O_8 浓度小于 0.35 g/L 时，Eluex 工艺流程比溶剂萃取工艺流程经济的结论才是可靠的；当浸出液中 U_3O_8 浓度大于 0.90 g/L 时，溶剂萃取工艺流程比 Eluex 工艺流程经济的结论是可靠的。

总之，从处理矿石浸出液考虑，采用溶剂萃取工艺流程，只有在浸出液中铀浓度超过 0.90 g/L 时，才是合理的。当铀矿石的品位较低，或由于采用原地浸出等方法无法强化浸出，致使浸出液铀浓度较低时，采用 Eluex 工艺流程是合理的。如果采用离子交换工艺流程处理铀浓度较低的浸出液，必须尽可能提高解吸液的铀浓度，降低沉淀剂的用量，并且尽可能返回和利用沉淀母液，降低成本；否则，离子交换工艺流程是不经济的。

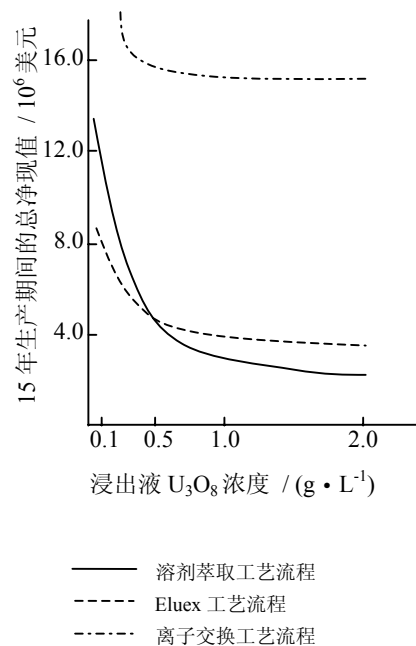


图 9-20 15 年生产期间的投资和生产费用的净现值
与浸出液铀浓度的关系

9.4.6 联合法和液膜法

9.4.6.1 联合法（CIESE 流程）

Eluex 流程是由离子交换工艺与溶剂萃取工艺前后衔接形成的，因此是一种处理铀矿浸出液的联合工艺。但是，从离子交换和溶剂萃取的基本原理考虑，用有机萃取剂直接从铀的饱和树脂上解吸铀是可能的；从缩短流程、节省试剂、降低成本的角度，用有机萃取剂直接从铀的饱和树脂上解吸铀，从而缩短 Eluex 流程，是必要的。

用有机萃取剂直接从铀的饱和树脂上解吸铀的工艺是作者在 1973 年提出的，并通过小型试验，扩大试验和半工业试验取得了成功^[9.70]。用有机萃取剂直接从铀的饱和树脂上解吸铀的工艺，在一个设备中同时完成离子交换和溶剂萃取两个过程，实现了离子交换和溶剂萃取的真正结合（Combined Ion Exchange and Solvent Extraction，缩写为 CIESE），因此这个联合法流程又称为 CIESE 流程，CIESE 原则流程见图 9-21^[9.71]。

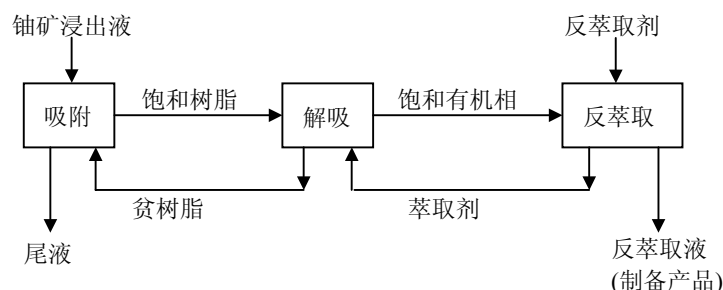


图 9-21 CIESE 原则流程

图 9-21 与图 9-17 比较, 由于 CIESE 流程用有机萃取剂作为含铀树脂的解吸剂, 不需要萃取工序和萃取设备, 也不需要硫酸解吸剂。因此, 无论是投资, 还是操作成本都可以明显降低, 经济合理性是显而易见的。

有关 CIESE 流程的机理和工艺试验结果, 可见第八章和有关参考文献的介绍。应当指出, 由于 CIESE 流程既可以采用胺类萃取剂, 也可以采用酸性磷类萃取剂和中性磷类萃取剂, 因此 CIESE 流程的纯化性能是很好的。

9.4.6.2 液膜法

液膜法 (Liquid Membrane, 缩写为: LM) 是由美国 Exxon 研究工程公司的 N. N. Li 在研究从磷酸中回收铀的湿法工艺时发明的^[9.72], 美国的 Exxon 研究工程公司和 Davy McKee 公司在研究 LM 技术方面进行了许多工作, 取得一些专利^[9.73]。

液膜法是利用极薄的含有机配位剂的液体膜, 该膜只允许水溶液中一定组成的物质通过, 达到分离的目的。

液膜可以分为两类: (1) 由表面活性剂稳定的液膜, 称为: 乳化液膜; (2) 用多孔固体结构支撑的薄膜, 称为: 支撑液膜。

乳化液膜是一种 W/O 型乳液, 连续相是有机相, 而分散相为水相 (反萃取剂)。分散相被有机相 (含萃取剂) 形成的液膜包围, 成为乳化液滴的内相。在有机相中添加表面活性剂, 增加了直径为 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 的乳化液滴的稳定性。由乳化液滴组成的 $0.1\ \text{mm} \sim 1.0\ \text{mm}$ 的液珠分散在含铀料液中, 铀从料液进入乳化液滴的内相。在完成萃取过程以后, 对液珠进行破乳, 得到高浓度的铀溶液 (产品液)。

由叔胺形成的液膜从硫酸溶液中提取铀的过程见图 9-22^[9.75]。

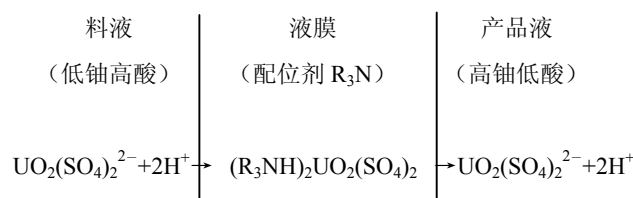
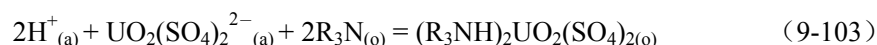


图 9-22 铀通过液膜的耦合迁移过程

图 9-22 中的料液指铀的硫酸浸出液, 溶液中铀浓度低但是酸度高, 因此通过以下反应把硫酸铀酰阴离子和两个氢离子一起萃取到液膜中:



式中: 下标(a)和(o), 分别表示水相和有机相。

图 9-22 中的产品液是酸度很低的水相, 液膜中的 $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ 发生式 (9-103) 的逆反应, 释放硫酸铀酰阴离子和两个氢离子到产品液中。然后, 游离胺通过膜反扩散重复进行上述过程, 使铀不断从料液迁移到产品液。如果产品液为碱性的碳酸盐溶液, 可以中和迁移到产品液的氢离子, 铀的提取效率更高。

用膜相含 1% 三脂肪胺的乳状液 (内相为 $100\ \text{g/L Na}_2\text{CO}_3$), 从 $[\text{U}] = 500\ \text{mg/L}$, $\text{pH} = 1.5$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.2\ \text{mol/L}$ 的溶液中提取铀, 萃余水相中铀浓度小于 $0.52\ \text{mg/L}$ ^[9.72]。

采用美国 Celanese 公司生产的 Celgard-2500 膜, 作为 30 % 三脂肪胺的煤油溶液的载体, 形成支撑液膜, 从 $\text{pH} = 1.0$, $[\text{U}] = 500 \text{ mg/L}$ 的硫酸溶液中提取铀, 产品液 (反萃取剂) 为 15 % Na_2CO_3 。试验结果表明, 铀的迁移率大于 96 %, 浓集倍数达到 175, 液膜可以连续使用 1000 h^[9.76]。

LM 技术与离子交换和溶剂萃取技术比较, 具有更好的动力学性能, 因此 LM 技术的设备体积小, 可以在高温高酸条件下应用^[9.74]。

9.4.6.3 萃取色层法(萃淋树脂)

萃取色层法又称为反相色层法, 用极性小的有机相 (疏水) 作固定相, 以水相作流动相, 用于元素的分离和分析。由于缺少良好的担体, 五十年代以前萃取色层法没有得到重视; 六十年代以聚三氟氯乙烯为担体的 TBP 萃取色层法可以使铀和多数阳离子分离, 用于测定铀或铀化合物中的杂质, 并成功应用于矿石和废水中微量铀的测定及铀化合物中微量杂质的测定, 使萃取色层法得到迅速发展。但是, TBP 萃取色层法存在着担体的装载量有限、萃取剂易流失、装柱复杂等缺点, 因此需要寻找合适的担体。

1973 年, R. Kroebel 和 A. Meyer 提出 TBP 萃淋树脂的专利, 并在 1978 年由 H. W. Kauczor 命名为: Levextrel (由地名 Leverkusen 以及 Extraction 和 Elution 的缩写拼成) resin, 我国称为: 萃淋树脂^[9.77]。

萃淋树脂一般以苯乙烯-二乙烯苯为骨架的大孔树脂白球 (即: 没有连接官能团的树脂) 为担体, 含有特定的萃取剂形成的。担体负载萃取剂的方法有两种: (1) 在悬浮聚合苯乙烯-二乙烯苯树脂白球的同时加入一定量的萃取剂。(2) 在合成大孔苯乙烯-二乙烯苯树脂白球以后, 用浸渍的方法使树脂白球负载萃取剂。

由于萃淋树脂中萃取剂只是吸留在树脂中, 一般来说萃取剂与树脂之间没有化学键的结合, 因此萃取剂的水溶性和萃取性能与液-液萃取一致。目前, 萃淋树脂在分析化学方面得到广泛的应用; 但是在铀提取工艺方面, 由于萃淋树脂中萃取剂易流失、交换速度慢等原因, 没有得到应用。

9.5 从溶液中回收铀的溶剂萃取设备

工业应用的溶剂萃取设备都采用连续逆流的方式, 提高溶剂萃取的传质效率, 也容易实现自动控制。

在湿法冶金的研究工作中, 研究开发了各种不同类型的溶剂萃取设备, 从设备类型可以分为: 分级式 (卧式) 溶剂萃取设备、差级式 (塔式) 溶剂萃取设备 (包括: 采用搅拌混合和不采用搅拌混合两种) 和离心萃取设备。各种不同类型的溶剂萃取设备的主要优缺点见表 9-28^[9.26]。

选择设备要考虑溶剂萃取过程的动力学, 保证达到溶剂萃取反应平衡; 需要考虑混合强度以及需要的澄清面积。例如: 溶剂萃取过程动力学较慢的溶剂萃取体系, 就应当选择分级式 (卧式) 的混合澄清器; 溶剂萃取过程动力学较快的溶剂萃取体系, 可以采用的设备范围就比较宽。总之, 选择设备的基本点是: 在保持设备处理效率的同时提高设备的处理量, 或者在不降低处理量的前提下提高设备的处理效率。

应当指出, 不存在适合任何溶剂萃取体系的“万能设备”, 原则上应当根据溶剂萃取体

系的特点和工艺的要求选用不同的设备。

表 9-28 各种不同类型的溶剂萃取设备的主要优缺点

设备类型	分级式（卧式）溶剂萃取设备	差级式（塔式）溶剂萃取设备		离心萃取设备
		搅拌混合	非搅拌混合	
优点	相接触性能好，流比调整范围宽，净空间高度低，萃取效率高，级数增减容易，按比例放大的可靠性强，成本低，易维护。	相分散和接触性能好，可以多级操作，按比例放大比较容易。采用脉冲搅拌可以适用于固体含量高或高流比条件下的萃取。	结构简单，基建和操作费用低，	适用于两相密度差小的体系，料液滞留量小，溶剂装料量小，停留时间短，占用面积小，效率高。
缺点	料液滞留量大，溶剂装料量大，能耗高，占用面积大，需要级间泵。	两相密度差不能太小；除脉冲塔以外，处理量较低，不能处理高流比或易乳化的萃取体系。	两相密度差不能太小，不能任意调整流比，要求厂房净空间高度大，处理量小，按比例放大困难，动力学差的萃取体系效率低。	设备和操作费用高，需要经常维护，虽然级数可达 20 级，但多数情况级数受到限制。
典型设备	Holley-Mott 搅拌泵混合澄清器 Colven 混合澄清器 Davy McKee 接触器(CMS)	脉冲筛板塔 脉冲填料塔 转盘塔(Reman) Scheibel 塔 振动筛板塔(Karr)	筛板塔 填料塔 喷雾塔	Podbielniak 离心萃取器 Luwesta 离心萃取器

9.5.1 分级式（卧式）溶剂萃取设备

分级式（卧式）溶剂萃取设备以混合澄清器为代表，混合设备和澄清设备可以合成一个设备，也可以分开设置。

9.5.1.1 萃取级数的确定

在逆流萃取设备中，有机相和水相分别从设备的两端进入，以逆流的方式进行多次的混合和澄清，每一次混合和澄清为一个萃取级（段），经过若干级萃取，达到完全萃取的目的。

一个给定组成和操作条件的溶剂萃取系统的级数，可以在实验室用分液漏斗模拟逆流操作条件用试验求得，也可以用算法或 McCabe-Thiele 图求得。

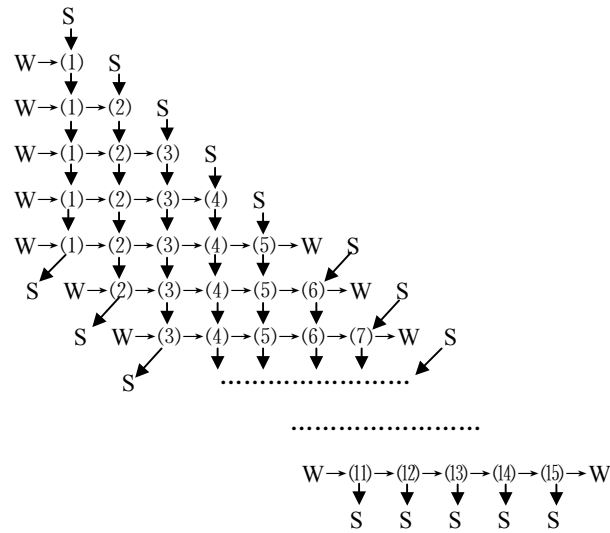
9.5.1.1.1 分液漏斗模拟法

用于确定逆流萃取级数的分液漏斗模拟法，可以采用三角法和宝塔法两种方法，在实验室用五个分液漏斗，分别采用三角法和宝塔法模拟五级逆流萃取的试验操作，见图 9-23 和图 9-24^[9.78]。

采用三角法进行试验时，首先设定级数 $n = 5$ ，则用五个分液漏斗进行试验。按确定的相比（即：设备的流比），在 1[#] 漏斗中加入有机相和水相，振荡混合后分相；1[#] 漏斗的水相转入已放置有机相的 2[#] 漏斗，在 1[#] 漏斗中加入新水相，振荡混合后分相；2[#] 漏斗的水相转入已放置有机相的 3[#] 漏斗，1[#] 漏斗的水相转入 2[#] 漏斗，同时，在 1[#] 漏斗中加入新水相，振荡混合后分相；依次转移水相，至 1[#] 漏斗加入第五次新水相振荡混合后，1[#] 漏斗有机相出料并加入新有机相成为 6[#] 漏斗，同时 5[#] 漏斗的水相出料，在 2[#] 漏斗中加入新水相后继续试验；此时，五个漏斗同时振荡混合后分相，依此操作，直到第 11[#] 漏斗（ $2n +$

1 = 11, n 为级数) 出有机相为止, 取五个漏斗的有机相分析可以得到逆流萃取时五级有机相的平衡铀浓度。

用相同的方法 (按图 9-23, S 与 W 对换操作), 就可以得到逆流萃取时五级水相的平衡铀浓度。用三角法, 需要进行两次试验, 才能得到逆流萃取时各级水相和有机相的平衡铀浓度。如果试验结果不符合工艺要求, 应当重新设定级数 n, 重新进行试验, 直到结果满意为止。



S 代表有机相, W 代表水相, 数字代表分液漏斗号

图 9-23 确定级数的三角法

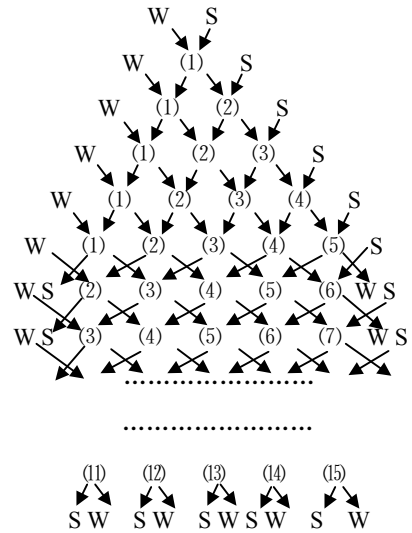


图 9-24 确定级数的宝塔法

采用宝塔法进行试验时, 首先设定级数 $n = 5$, 则用五个分液漏斗进行试验。按确定的相比 (即: 设备的流比), 在 1[#] 漏斗中加入有机相和水相, 振荡混合后分相; 按照与三角法相同的操作方式进行, 直到 5[#] 漏斗的水相出料。此时要改变水相的转移方式, 从依次转移改为隔号转移, 即: 4[#] 漏斗的水相转入已放置新有机相的 6[#] 漏斗, 3[#] 漏斗的水相转入 5[#] 漏斗, 2[#] 漏斗的水相转入 4[#] 漏斗, 1[#] 漏斗的水相转入 3[#] 漏斗, 同时 1[#] 漏斗的有机相出料; 五个漏斗同时振荡混合后分相, 依此操作, 直到第 11[#] 漏斗 ($2n + 1 = 11$, n 为级数) 出有机相为止。分别取五个漏斗的有机相和水相分析, 可以得到逆流萃取时各级水相和有机相的平衡铀浓度。如果试验结果不符合工艺要求, 应当重新设定级数 n 进行试验, 直到结果满意为止。由于宝塔法一次试验可以同时得到各级水相和有机相的平衡铀浓度, 因此比三角法简单。

在实验室用分液漏斗模拟法得到的逆流萃取时各级水相和有机相的平衡铀浓度, 可以作为生产设备级效率为 100 % 的依据, 并依此按生产过程的实际数据计算生产设备的级效率。

9.5.1.1.2 计算法

由于单级萃取的分配比 D 为：

$$D = \frac{(m_0 - m_1)/V_o}{m_1/V_w} = \frac{(m_0 - m_1)V_w}{m_1V_o} \quad (9-104)$$

式中： m_0 为被萃取物的原始总量，

m_1 为第一次萃取后残留在水相的被萃取物的量，

$(m_0 - m_1)$ 为第一次萃取后进入有机相的被萃取物的量，

V_o 为有机相体积，

V_w 为水相体积。

因此，第一次萃取后残留在水相的被萃取物的量占原始总量的分数 m_1 / m_0 为：

$$m_1 / m_0 = V_w / (DV_o + V_w) \quad (9-105)$$

如果把第一次萃取后的水相，按同样的相比，进行第二次萃取，萃取后残留在水相的被萃取物的量为 m_2 ，则：

$$m_2 / m_1 = V_w / (DV_o + V_w) \quad (9-106)$$

$$m_2 / m_0 = [V_w / (DV_o + V_w)]^2 \quad (9-107)$$

依此类推，经过 n 次萃取后，残留在水相的被萃取物的量 m_n 为：

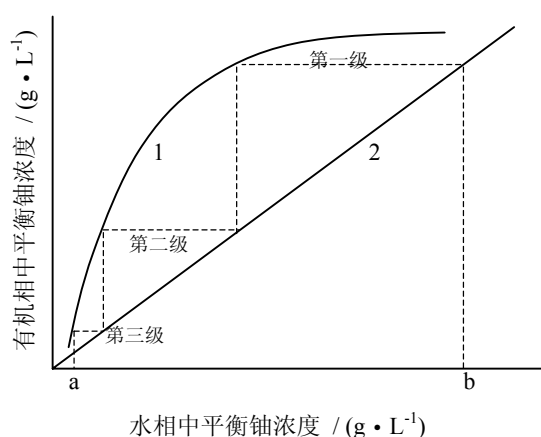
$$m_n / m_0 = [V_w / (DV_o + V_w)]^n = [1 / (DR + 1)]^n \quad (9-108)$$

式中： $R = V_o / V_w$ ，为萃取相比。

通过试验，确定单级萃取的分配比 D ，给定相比 R ，按照要求的 m_n / m_0 或 m_n ，就可以计算需要的萃取级数 n [9.78]。由于该方法是建立在 D 和 R 不变的前提基础上的，而且操作方式是顺流操作，因此计算得到的萃取级数 n 只能作为参考，需要采用实验验证。

9.5.1.1.3 McCabe-Thiele 图

在实验室条件下，在选定溶剂萃取体系（包括：水相和有机相的组成）以后，可以用分液漏斗按不同相比进行萃取，用分析得到的水相和有机相的平衡铀浓度，画出萃取平衡曲线（等温线），然后以生产设备的流比为斜率划一条直线（操作线），就形成可以确定逆流萃取级数的 McCabe-Thiele 图，见图 9-25 [9.65]。



1 为萃取平衡线，2 为操作线，a 为萃余水相铀浓度，b 为料液铀浓度

图 9-25 McCabe-Thiele 图

虽然 McCabe-Thiele 图对预测理论级数十分有用，不仅可以确定分级式（卧式）溶剂萃取设备的实际级数（一般为理论级数 + 1），而且对萃取级不明显的差级式（塔式）溶剂萃取设备，可以由设备的总高度确定当量高度（HETP），或由当量高度（HETP）确定设备的总高度。但是必须指出，当料液中存在与铀共萃取的杂质元素时，用 McCabe-Thiele 图预测铀的理论级数就会出现偏差。

9.5.1.2 箱式混合澄清器

箱式混合澄清器是我国在湿法冶金工艺中应用最多的一种萃取设备，最早的箱式混合澄清器由混合室、澄清室和潜室（前室）组成，见图 9-26^[9.79]。

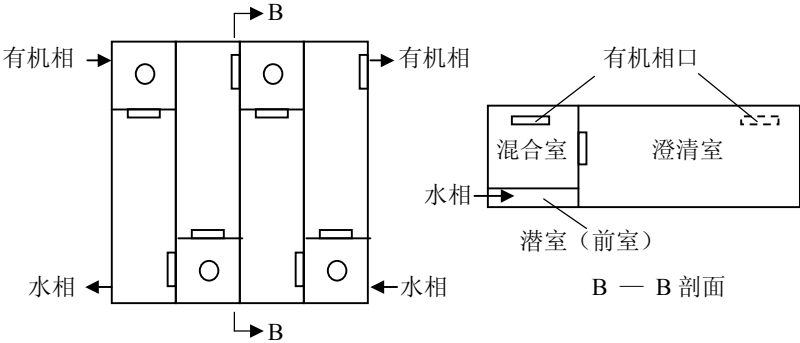


图 9-26 箱式混合澄清器

箱式混合澄清器的混合室采用机械搅拌，潜室（前室）的作用是使水相稳定地进入混合室并防止返混，利用搅拌产生的吸力把水相吸入混合室。为了防止返混和减少搅拌对澄清室的影响，各相孔口设置挡板或起挡板作用的构件。澄清室的长度一般为混合室的 2~3 倍，由需要的澄清时间决定。由级间隔板把各级完全分开，并保证两相逆向流动，实现逆流萃取。

有机相和水相按工艺要求的相比控制流量，操作过程中必须保持流比稳定。为了防止乳化，必须使混合室中有机相/水相（体积比）大于 1，以保证有机相连续。因此，需要调整混合室与澄清室之间的挡板，使流量小的一相从澄清室回流至混合室。混合室的大小由萃取反应的平衡时间决定，两相在混合室的接触时间必须大于萃取反应的平衡时间，按流量大的一相用接触时间计算混合室的大小。为了控制澄清室的两相界面，在水相出料口设置水相出料堰，稳定两相界面。

箱式混合澄清器应用了几十年，为了降低设备占用面积、提高处理量和萃取效率、简化设备结构，研究人员对它进行了许多改进。

所谓“全逆流混合澄清器”，在设备中取消了潜室。混合室只有两个开口：在相邻级混合室与澄清室之间的上开口，出混合相同时进有机相；在同级混合室与澄清室之间的下开口，出混合相同时进水相；有机相与水相在整个混合澄清器中实现完全逆流。在澄清室中设置挡板，促进液滴聚集，减少澄清时间。由于设备结构简单，全逆流混合澄清器操作简便，运行稳定^{[9.80][9.81]}。

Krebs 公司的 Krebs 接触器把混合与澄清分成两个设备，有机相和水相分别从混合器的底部进入混合器，用固定在泵轴上的叶轮进行搅拌混合，同时混合相被泵送至澄清器进行澄清分相，混合器和澄清器用管道连接，按逆流要求配置^[9.82]。

9.5.1.3 Davy McKee 混合澄清器 (CMS)

Davy McKee 公司研制成功一种最小涡流的萃取设备，见图 9-27，称为：复合型混合澄清器（Combined Mixer-Settler，简称 CMS）^[9.26]。

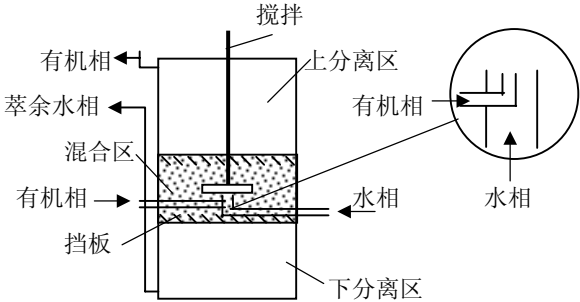


图 9-27 CMS 萃取设备

CMS 设备的特点是：中间混合区内有机相与水相的比例与料液的流比无关，只与叶轮位置有关，通过控制有机相和水相溢流口位置来控制两相界面位置，按界面位置调整叶轮的位置。CMS 设备以流比小的一相作分散相，而且不要求流比小的一相回流。即使处理含固体量达到 300 mg/L 的水相，也没有界面污物产生和积累。CMS 设备可以多级串联，也可以按图 9-28 示意的方式进行连接。

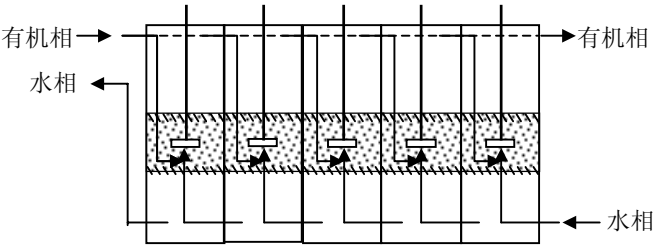


图 9-28 CMS 设备连接示意图

一个四级的 CMS 设备，在南非的 Buffelsfontein 成功进行了处理量为 12 m³/h 的中间工厂试验以后，南非至少有三个工厂应用了多级 CMS 设备。西部金矿公司使用了处理量达 250 m³/h 的四级 CMS 设备；Rendfontein Estates 金矿公司的 Mill 厂，使用了处理量达 100 m³/h 的三级 CMS 设备；该公司的 Cooke 厂，设置了两条四级 CMS 设备的生产线，总处理量达 700 m³/h^[9.26]。

我国的翁源铀矿也采用 CMS 设备，进行了生产试验。

9.5.2 差级式（塔式）溶剂萃取设备

由于卧式的溶剂萃取设备占地面积大，设备中物料（包括：有机相和水相）的滞留量大，因此广泛研究了占地面积小的塔式溶剂萃取设备。由于单塔设备可以实现多级逆流萃取，因此塔式设备又称为差级式溶剂萃取设备。

塔式设备一般都由塔顶（塔帽）、塔底（塔釜）和塔身组成。塔顶和塔底的作用是澄清（相分离），塔身的作用是混合（传质）。根据分相的难易，确定塔顶和塔底的直径，对于分相困难的溶剂萃取系统，塔顶和塔底的直径可能比塔身大。

9.5.2.1 无搅拌的塔式溶剂萃取设备

无搅拌的塔式溶剂萃取设备是指不外加能量，使有机相与水相实现均匀接触的塔式溶剂萃取设备。

9.5.2.1.1 喷雾塔

喷雾塔是最简单的溶剂萃取设备，主要结构为一个竖直的塔身，塔内充满一相（连续相），另一相（分散相）以细滴（喷雾）通过。由于分散相液滴的流动会造成连续相的纵向回流，因此这种塔的萃取效率较低，1~2个理论级的高度达到6 m~15 m^[9.83]。

改进的喷雾塔采用多个塔（多级）串联，每一级单独实现喷射混合和澄清，级间有隔板，避免返混，从而提高萃取效率。

9.5.2.1.2 填料塔

填料塔的塔身下部有一个承重板（筛板或栅板），在承重板上堆放填料，例如：拉西（Rasching）环。填料的作用是扩大两相的接触面积，同时减少连续相的纵向回流，也能促使分散相聚集和再分散。填料塔的萃取效率比喷雾塔高，但是填料塔的处理量比喷雾塔小，在相同处理量条件下，填料塔的直径较大^[9.83]。

为了获得较大的两相接触面积，填料应当能被连续相润湿，但是不被分散相润湿。在有机相连续条件下，填料应当是亲油疏水的。填料塔的主要缺点是随塔径的增加，由于布料的不均匀性，使萃取效率下降。

9.5.2.1.3 筛板塔

筛板塔是一个内设筛板的竖直塔身，筛板的作用与填料相同。通常采用较小的筛板间距，筛板的开孔率一般为15%~20%，以保证获得较好的萃取效率^[9.83]。筛板塔是无搅拌的塔式溶剂萃取设备中萃取效率较高的设备。

如果用中心开孔的档板和直径小于塔身的档板组成的档板组来代替筛板，就成为档板塔。档板的作用是引导分散相的流动方向，使分散相不断从塔壁至中心再至塔壁，从而提高萃取效率。

9.5.2.1.4 管道萃取

管道萃取，即Fujex萃取器，以螺旋状倾斜管为萃取段，管的上下两端分别有澄清室分离两相，气体从管道下端的澄清室进入，沿倾斜管上升使两相在倾斜管中混合，当倾斜管的倾斜度小于1/25时处理量最大^[9.83]。1971年，翁源铀矿曾采用管道萃取处理铀矿浸出液，螺旋状倾斜管长度超过25 m，斜率为1/15，处理能力达到400 m³/m²·h^[9.84]。

管道萃取没有填料或筛板，结构简单，不易阻塞；控制点少，容易控制，操作比较稳定；只要增加倾斜管长度就可以增加级数，相应的厂房高度比竖直的塔式设备低；处理量

大；容易制造，设备费用低。但是，由于两相在管道内混合效率与处理量有密切关系，当处理量增加时，萃取效率下降；与一般的混合澄清器比较，萃取效率稍低一些；管道萃取在水相连续的条件下操作，因此对易乳化的萃取体系不适用^[9.84]。

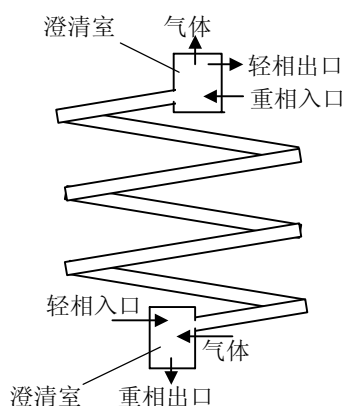


图 9-29 管道萃取示意图

9.5.2.2 采用搅拌混合的塔式溶剂萃取设备

采用搅拌混合的塔式溶剂萃取设备包括机械搅拌和脉冲搅拌，通过搅拌作用使有机相和水相在塔内充分接触，提高萃取效率。

9.5.2.2.1 转盘塔

转盘塔在塔壁设置一系列环形水平挡板，把塔分成若干级，固定在旋转轴上的圆盘（每个圆盘位于两个环形挡板之间）可以高速转动，设备结构见图 9-30^[9.83]。

在转盘塔中，有机相与水相流动的总趋势是由于密度差形成两相逆流，然而转盘的转动能把流体从转轴甩向塔壁，而塔壁和固定环的阻挡作用又促使流体从塔壁趋向轴中心流动，形成所谓：双曲线流。因此，转盘塔的效率因素比填料塔大 4 倍以上^[9.79]。转盘塔在运转时会产生旋涡，虽然旋涡被限制在环形挡板之间，但是纵向返混随塔径增加而增大是转盘塔的主要缺点，大的相比会造成严重的纵向返混。

转盘塔的优点是操作灵活，弹性大，可以借助调节转速来调节萃取效率和处理量，最适合萃取级数中等而处理量大的萃取体系。但是，对于级数要求较大的萃取体系，由于塔身较长需要的转轴也较长，对转动轴的材料和加工要求很高。

9.5.2.2.2 脉冲筛板塔

脉冲筛板塔是利用脉冲发生器使塔内液柱产生往复运动的筛板塔，筛板的筛孔均匀分布，孔径为 1 mm ~ 2 mm，开孔率一般为 20 % ~ 25 %，设备结构见图 9-31^[9.83]。

在脉冲筛板塔中，液体通过筛板主要是靠脉冲的力量，根据两相总流量和脉冲强度的关系，可以把脉冲筛板塔的工作状态分成几个区域，见图 9-32^[9.79]。在一定的生产能力条件下，脉冲过大或过小都会引起“液泛”现象。在混合澄清区操作时，特点是分散相在筛板上（当重相为分散相时）或下面（当轻相为分散相时）有一个聚集层。当轻相为分散相时，向塔中加入向上脉冲，聚集在每块筛板下面的轻相挤过筛孔被分散为液滴；当脉冲

向下时，在每块筛板上面的连续相挤过筛孔被分散为液滴，然后两相在相邻的两个筛板之间分离，重相向下，轻相向上并聚集在上一块筛板的下面。上述过程随脉冲的往复运动而反复进行，此时脉冲筛板塔以差级式接触萃取器的特点进行工作^[9.79]。

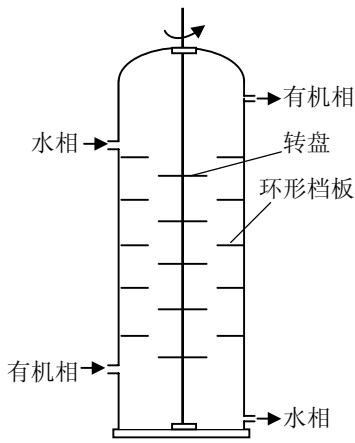


图 9-30 转盘塔

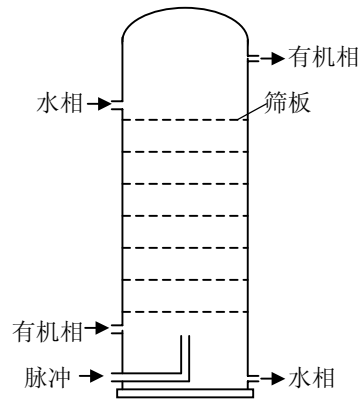


图 9-31 脉冲筛板塔

由于分散相的聚集层高度随脉冲强度的增加而降低，因此随脉冲强度的增加，分散相的聚集层消失，脉冲筛板塔的工作状态进入乳化区。在乳化区分散作用均一，在脉冲周期内两相分散度变化很小，此时脉冲筛板塔以微分式接触萃取器的特点进行工作。再进一步增加脉冲强度，分散相变得不稳定，最后导致塔的液泛^[9.79]。

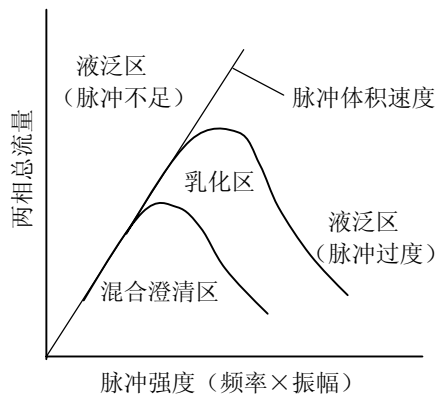


图 9-32 脉冲筛板塔的工作区域

脉冲筛板塔的优点是效率高，比不加脉冲的筛板塔萃取效率高 2 ~ 4 倍，由于脉冲的输液作用，不仅提高了筛板塔的生产能力，而且使脉冲筛板塔可以处理密度差较小的萃取体系，甚至于可以处理矿浆。

脉冲筛板塔的缺点是：需要消耗较大的能量使整个塔内的液体产生往复运动；脉冲发生器容易出现故障；随塔径增加，在横截面上不均匀性增加，效率下降。

脉冲筛板塔可以用于矿浆萃取，1972 年 ~ 1976 年，伊宁铀矿采用筛孔孔径较大的脉

冲筛板塔，用胺类萃取剂从煤灰酸性矿浆中提取铀，先后完成小型试验和扩大试验，并进行了两次工业试验。筛板的筛孔直径 8 mm，板间距 50 mm，塔的萃取段高 6 m，处理量达到 14 m³/h，胺损耗（按煤灰重量计算）为 0.78 kg/t^[9.85]。

9.5.2.2.3 振动筛板塔

1959 年，A. E. Karr 提出一种大孔径和大开孔率的振动筛板塔，利用筛板上下振动式的运动，使轻、重两相混合均匀。

振动筛板塔的结构简单，塔内没有固定构件，档板和筛板组相互间隔式固定在振动轴上，筛板孔径 15 mm ~ 25 mm，开孔率 50 % ~ 70 %，筛板间距一般不大于 50 mm，档板与筛板之间的距离稍大些^[9.79]。

在振动筛板塔中，由于筛板的上下振动（一般振幅为 10 mm ~ 25 mm），剧烈地搅拌流体，使两相在塔内均匀分散。配置的档板使纵向返混减少，而大的筛板孔径和开孔率为流体提供足够大的通道，因此振动筛板塔的传质速度快、生产能力大。与其它塔比较，振动筛板塔不仅动力消耗少，而且比较容易放大。

9.5.3 离心萃取设备

离心萃取设备有许多形式，例如：Podbielniak 离心萃取器和 Luwesta 离心萃取器^[9.83]。

由美国阿贡国立实验室（ANL）设计的转筒式离心萃取器，在美国和德国已应用于核燃料后处理工厂。这种离心萃取器的工作原理为：由搅拌浆吸入轻、重两相，两相进入混合室充分混合后，形成最佳的传质状态；然后通过档板和流体导向板把混合液送入离心转筒，在强大的离心力作用下，重相向转筒外侧运动而轻相向转筒中心运动，使两相澄清分离；分离后的两相分别经过重相堰和轻相堰排入收集室，再分别送到相应的下一级离心萃取器^[9.79]。

离心萃取器的主要优点是：生产能力大，分离效率高，接触时间短，设备中物料滞留量小，是所有萃取设备中效率因素最大的萃取设备。离心萃取器可以处理密度差极小，或粘度大，或容易乳化的萃取体系。对于处理化学性质不稳定或利用反应动力学的差异进行萃取分离的溶剂萃取体系，采用离心萃取器最合适。

离心萃取器的主要缺点是：制造要求严格，制造费用和维修费用比较高。由于萃取过程中流比的变化对萃取效率的影响较大，因此需要严格控制流量。

参考文献

- [9.1]徐光宪，袁承业. 稀土的溶剂萃取. 北京：科学出版社，1987. 89~112.
- [9.2]Kennedy R H. Uranium Ore Processing. The Mines Magazine, 1957, (9) : 22~25, 38.
- [9.3]IAEA. 铀提取工艺. 北京：出版者不详，1995. 189~192.
- [9.4]泽菲罗夫 А П，涅符斯基 Б Б，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. 7~9.
- [9.5]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. 27~53.
- [9.6]马荣骏. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用. 北京：冶金工业出版社，1979. 126~131.
- [9.7]关根达也，长谷川佑子. 溶剂萃取化学. 北京：原子能出版社，1981. 155.
- [9.8]马荣骏. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用. 北京：冶金工业出版社，1979. 44~98.

- [9.9]关根达也, 长谷川佑子. 溶剂萃取化学. 北京: 原子能出版社, 1981. 43~58.
- [9.10]Berthelot M and Jungfleish J. Ann. Chim. Phys., 1872, 26(296): 408.
- [9.11]Nernst W. Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1891, 8: 110.
- [9.12]马荣骏. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用. 北京: 冶金工业出版社, 1979. 1~12.
- [9.13]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. 190~221.
- [9.14]刘素贤, 于相浩. 关于季铵盐萃取铀的多核萃合物(R_4N)₂U₃O₁₀的研究. 铀矿冶, 1987, 6(1): 10~17.
- [9.15]Blake C A, et al. Solvent Extraction of Uranium and Other Metals by Acidic and Neutral Organophosphorus Compounds. In: Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 28. Geneva: United Nations, 1958. 289~298.
- [9.16]王文清, 刘枫. 铀的液液萃取机理. 铀矿冶, 1998, 17(3): 166~174.
- [9.17]关根达也, 长谷川佑子. 溶剂萃取化学. 北京: 原子能出版社, 1981. 174~181.
- [9.18]Marcus Y, Kertes A S. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. New York: Wiley-Interscience, 1969. 1037.
- [9.19]Van Dalen A, Wijkstra J, Gerritsma K W. Liquid-Liquid Extraction of Complexed Metal Ions by Inclusion in Dinonyl Naphthalene Sulphonic Acid Micelles. J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, 40: 875.
- [9.20]吴瑾光, 陈滇, 高宏成, 等. 酸性磷萃取剂在皂化过程中的结构变化与萃合物的组成. 高等学校化学学报, 1980, 1(2): 14.
- [9.21]於静芬. 单一萃取剂体系的动力学、界面化学和萃取机理研究 2. 胶束萃取体系的动力学. 铀矿冶, 1993, 12(2): 93~98.
- [9.22]於静芬, 吉晨. 阻萃体系的动力学和界面特性以及用动力学方法萃取分离金属的研究. 铀矿冶, 1997, 16(4): 259~263.
- [9.23]王文清, 刘枫, 沈兴海. 反向胶束及微乳液形成模型在铀液液萃取中的应用. 铀矿冶, 1999, 18(4): 238~244.
- [9.24]沈兴海, 王文清, 高宏成. 萃取体系反向胶束和W/O微乳液的形成. 铀矿冶, 1994, 13(3): 165~171.
- [9.25]徐光宪, 袁承业. 稀土的溶剂萃取. 北京: 科学出版社, 1987. 151~154.
- [9.26]IAEA. 铀提取工艺. 北京: 出版者不详, 1995. 201~209.
- [9.27]梅里特 R C. 铀的提取冶金学. 北京: 科学出版社, 1978. 180~188.
- [9.28]陈豫德, 贺协群, 任守恭, 等. 三脂肪胺萃取铀时乳化与防乳的初步研究. 铀矿选冶, 1979, (1): 13~37.
- [9.29]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. 88~94.
- [9.30]七四三矿. 我厂对萃取乳化和防乳的初步研究. 铀矿选冶, 1976, (1): 9~12.
- [9.31]七四一矿, 五所. 控制有机相连续防止萃取乳化. 铀矿选冶, 1977, (4): 27~35.
- [9.32]马荣骏. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用. 北京: 冶金工业出版社, 1979. 39~44.
- [9.33]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. 261~267.
- [9.34]徐光宪, 王文清, 吴瑾光, 等. 萃取化学原理. 上海: 上海科技出版社, 1984. 136.
- [9.35]Moore J D. Uranium Recovery by the Solvent Extraction Process. J. Metals, 1957, (9): 757~761.
- [9.36]梅里特 R C. 铀的提取冶金学. 北京: 科学出版社, 1978. 188~192.
- [9.37]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. 95~140.

- [9.38]马荣骏. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用. 北京: 冶金工业出版社, 1979. 390~403.
- [9.39]五所. 用D2EHPA-TRPO煤油溶液萃取铀以及制取三碳酸铀酰铵过程中铁(III)的净化. 铀矿选冶, 1977, (2): 7~13.
- [9.40]孟文斌, 肖成珍, 姚鑫宝, 等. 用D2EHPA-TRPO协萃体系从硫酸淋洗合格液中萃取铀、抑制铁. 铀矿选冶, 1978, (3): 14~22.
- [9.41]七二一矿. 用D2EHPA-TBP煤油溶液从721硫酸淋洗合格液中萃取铀. 铀矿选冶, 1979, (1): 44~58.
- [9.42]谭佩珺, 方成开. 用D2EHPA和中性有机磷化物从稀硫酸溶液中萃取铀的协同与反协同效应. 铀矿冶, 1984, 3(1): 24~30.
- [9.43]于淑秋. 一酸式磷(膦)酸酯萃取钼氧离子的规律. 铀矿冶, 1987, 6(2): 27~33.
- [9.44]李钟实. 用烷基磷酸萃取法分离铀和钼. 铀矿冶, 1986, 5(3): 14~18.
- [9.45]五所赛马矿研究组. 用选择性萃取法从硫酸浸出液中分离铀、钍、钽、铁、稀土的研究. 铀矿选冶, 1979, (3): 29~43.
- [9.46]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. 237~258.
- [9.47]Coleman C F, et al. Solvent Extraction with Alkyl Amines. Ind. Eng. Chem., 1958, 50(12): 1756~1762.
- [9.48]陈豫德, 吴凤琴, 张克平, 等. 溶液中有有机质腐植酸对萃取铀过程的影响. 铀矿冶, 1988, 7(4): 15~22.
- [9.49]George D R. Control of Molybdenum in Uranium Circuits. Presented at the Fourth Annual Uranium Symposium, Uranium Section. Moab: AIME, 1959.
- [9.50]Ritcey G M, Ashbrook A O. Solvent Extraction—Principles and Applications to Process Metallurgy, Vol 2. Amsterdam: Elsevier, 1979.
- [9.51]Ritcey G M. Crud in Uranium Solvent Extraction. In: Mineral Processing. Toronto: Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 1982.
- [9.52]Lewis C J, House J E. Recovery of Molybdenum by Liquid-Liquid Extraction from Uranium Mill Circuits. Trans. Mining AIME, 1961, 220: 359~363.
- [9.53]陶德宁, 宋文兰, 赵品质, 等. 用季铵盐从碳酸铵、硫酸铵碱性解吸液中萃取分离铀、钼. 铀矿冶, 1988, 7(2): 8~15.
- [9.54]黄伦光, 庄海兴, 左建伟, 等. 国内外铀纯化工艺状况. 铀矿冶, 1998, 17(1): 31~42.
- [9.55]邓佐卿, 黄伦光, 庄海兴, 等. 我国天然铀纯化技术研究的发展与现状. 铀矿冶, 1998, 17(4): 231~238.
- [9.56]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. 70~80.
- [9.57]二七二厂. 微酸性热水反萃取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -TBP的工业实践. 铀矿选冶, 1977, (4): 36~40.
- [9.58]滕元勋, 张诚忠. TPI型斜板隔油设备在铀水冶厂中的应用. 铀矿选冶, 1980, (1): 9~17.
- [9.59]二七九厂. TPI型斜板隔油池在磷类萃取中的应用. 铀矿选冶, 1979, (1): 87~90.
- [9.60]“环保工作者实用手册”编写组. 环保工作者实用手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 399~412.
- [9.61]滕元勋, 刘敏. 聚结器处理含微粒油废水. 铀矿选冶, 1981, (2): 41~45.
- [9.62]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.
- [9.63]Brown K B, et al. The Use of Amines as Extractants from Acidic Sulphate Liquors. ORNL-1734. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1954.
- [9.64]Gilmore A J, et al. Production of High Purity Ammonium Diuranate by the Sulphuric Acid Elution-Amine

- Extraction Process. IR 60-95. Ottawa: Canada Dept. of Mines and Technical Surveys, 1960.
- [9.65]梅里特 R C. 铀的提取冶金学. 北京: 科学出版社, 1978. 197~198.
- [9.66]邓佐卿. 我国铀水冶技术的现状和展望. 铀矿冶, 1992, 11(1): 9~13.
- [9.67]George D R and Ross J R. Improved Eluex Process for Eluting Uranium from Ion Exchange Resins. Rept. Invest. 7227. New York: U.S. Bur. Mines, 1969.
- [9.68]Faure A et al. Production of High-Purity Uranium at a South African Gold Mine. In: Processing of Low-Grade Uranium Ores. Vienna: IAEA, 1967. 119~142.
- [9.69]Brown A J and Hydon B S. 纯化和浓集含铀溶液的离子交换流程和溶剂萃取流程的经济比较. CIM Bulletin, 1979, 72(805): 141.
- [9.70]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.
- [9.71]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.
- [9.72]张颖. 液膜法提取铀的探索. 铀矿冶, 1983, 2(4): 24~29.
- [9.73]Hayworth H C. The Advantages of Liquid Membrane Technology for the Extraction of Uranium from Wet Process Phosphoric Acid. In: American Chemical Society Annual Meeting. San Francisco. 1980.
- [9.74]IAEA. 铀提取工艺. 北京: 出版者不详, 1995. 227~228.
- [9.75]Babcock W C, et al. 用耦合迁移膜回收铀. J. Mem. Sci. 1980, (7): 87.
- [9.76]肖成珍, 金绮珍, 张蓉芳, 等. 用支撑液膜法从硫酸铀酰溶液中萃取铀. 铀矿冶, 1990, 9(4): 32~36.
- [9.77]董灵英. 萃淋树脂在分析中的应用. 铀矿冶, 1985, 4(3): 33~37.
- [9.78]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. 84~88.
- [9.79]徐光宪, 袁承业. 稀土的溶剂萃取. 北京: 科学出版社, 1987. 490~521.
- [9.80]付子忠, 孙秋法, 印国信. 全逆流混合澄清器——一种新型溶剂萃取器. 铀矿冶, 1984, 3(1): 51~55.
- [9.81]付子忠. 全逆流混合澄清器在溶剂萃取厂中的应用. 铀矿冶, 1992, 11(2): 46~49.
- [9.82]Castillon P, Goodman D, Cheneau G. Industrial Experience with the Krebs Solvent Extraction System. Presented at Conf. of Metallurgists, CIM, Hamilton UK, 1981.
- [9.83]马荣骏. 溶剂萃取在湿法冶金中的应用. 北京: 冶金工业出版社, 1979. 135~146.
- [9.84]七四一矿. 管道萃取. 铀矿选冶, 1977, (1): 20~23.
- [9.85]七三四矿, 五所. 用大孔径脉冲筛板塔从煤灰酸浸矿浆中直接提取铀的工业试验. 铀矿选冶, 1977, (4): 17~35.