

磷酸鋅——无机離子交換劑

沈家树 鍾志鏗 李广桑 顧宗祥 宋璋洪

一 序 言

离子交换剂的应用已经有近百年的历史,但是广泛且大量地应用还是最近廿年的事。目前工厂和实验室已经普遍地应用离子交换剂。例如:工业用水的处理、微量金属的回收、稀土元素的分离与纯化、放射性元素的分离、放射性废物的处理、催化剂、有机物的分离与纯化、分析化学上的应用等等。它们已经成为工业中的一个重要技术部门。

人们最早应用的离子交换剂只是一些天然的无机物,如:沸石、微晶高岭土等。但是这些物质具有很多缺点,如对酸不稳定,交换容量低,品种少等。因此只能作为净水剂,应用范围很窄。自从合成有机离子交换剂出现后,离子交换剂的应用得到很大的发展,它的种类非常多。但是一般有机离子交换剂还有不少缺点,如温度在 150°C 以上易分解,在辐射场中容易破坏。为此近年来不少科学工作者从合成无机离子交换剂的方向来寻找适合特殊要求的离子交换剂。关于这方面的工作大部分在锆、钛、钍等的磷酸、砷酸、钼酸和钨酸盐以及它们的氧化物和含水氧化物。其中尤以磷酸锆的性能最好,并且研究亦多。

磷酸锆离子交换剂具有下列特殊用途:

1. 高温水腐蚀产物的处理,不需要预先把水冷却,可以节省大量燃料。
2. 反应堆载热体的纯化及处理。
3. 在强的辐射场中的化学分离及纯化。
4. 高温离子交换催化剂。

本工作主要在找出磷酸锆最合适的制备条件。因为文献记载都不完整。并且用类似的方法每次制得的产品交换容量都不一致,说明其中某些条件还未清楚,有必要作系统研究。此外我们也测定了一系列的性能并且对结构问题作了一些讨论。

二 磷酸锆离子交换剂的制备

关于磷酸锆离子交换剂的制备, C. B. Amphlett [2] 和 Ivan. J. Gal [3] 分别提出两个不同的方法,但是他们都没有说明详细步骤和数据。他们用磷酸或磷酸盐将锆从溶液中沉淀出来,沉淀难溶于酸,故可在酸性介质中进行沉淀。一般沉淀条件是在室温、浓溶液、很好搅拌下,很快加入试剂,使沉淀更好形成胶状沉淀,这样就有利于下一步生成粒状产物。得到胶状沉淀后用大量水洗至洗出液 $\text{pH}=3$, 过滤,在 $30^{\circ}\text{--}300^{\circ}\text{C}$ 烘干。以后在室温下把已烘干的沉淀泡在水中,则磷酸锆会自行爆裂,冒气泡,放热,且发出丝丝声,再烘干就得到了可用的离子交换剂。C. B. Amphlett 建议用 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

与 H_3PO_4 的克分子比为1:1.4, 磷酸浓度是54.2克/升, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为107克/升, 在1N HNO_3 溶液中进行沉淀, 在30℃空气中干燥, 在室温水里爆裂。还提到制备时与加入试剂的顺序无关, 但磷酸不能过量超过体积10%, 否则产物会成粉状, 不能应用。而 Ivan. J. Gal 建议以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在4N 盐酸介质中加12% H_3PO_4 进行沉淀, 把得到的初步干燥产物再用 H_3PO_4 与4N HCl 1:3 的混合液处理。

从我们的工作发现按Amphlett提出的方法制备, 结果并不好。因所用锆溶液浓度过高, 得到的产物在水中不易爆裂。而磷酸可以过量到500%, 并不形成粉末, 能得到透明硅胶状产物。如按照Ivan. J. Gal提出的方法制备, 则产品在中性溶液中的交换容量只达到1.88毫克当量/克干交换剂。而按照我们的条件制备, 则在 $\text{pH} = 6$ 时交换容量可达4毫克当量/克干交换剂。

下面提出我们认为比较好的制备条件:

$\text{Zr}^{4+} : \text{PO}_4^{3-}$ 重量比为1:4(克分子比为1:3.84)在1N HCl 介质中进行沉淀。 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 浓度为40克/升。 H_3PO_4 浓度为 PO_4^{3-} 80克/升。

4.34克 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于108.5毫升1N HCl 中, 在室温和很好地搅拌下, 很快加入62.5毫升的 H_3PO_4 溶液(80克 PO_4^{3-} /升), 加入后搅拌10分钟后, 放置, 沉淀会很好分层, 倾去上层清液, 并用大量水洗滌至洗出液 $\text{pH} = 3$, 抽滤干, 在60℃烘干, 烘至沉淀透明且有足够裂纹产生, 然后在室温下泡在水中爆裂, 得到透明硅胶状产物2.5克, 粒度大于60目, 总交换容量 $\text{pH} = 6$ 时为3.22毫克当量/克干交换剂。

选用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 作原料由于我们用锆英石碱熔法得到 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (纯度 >95%) 即可应用。且锆英石为广东富有矿产。按照我们的方法用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 得到的产品交换容量已超过 Amphlett 用 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 所得的产品。Amphlett 在 $\text{pH} = 6$ 时总交换容量为2.5毫克当量/克干交换剂, 而 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的价格较高且不稳定。

三 磷酸锆离子交换剂的总交换容量

以下讨论不同制备条件所得到的离子交换剂对总交换容量的影响。

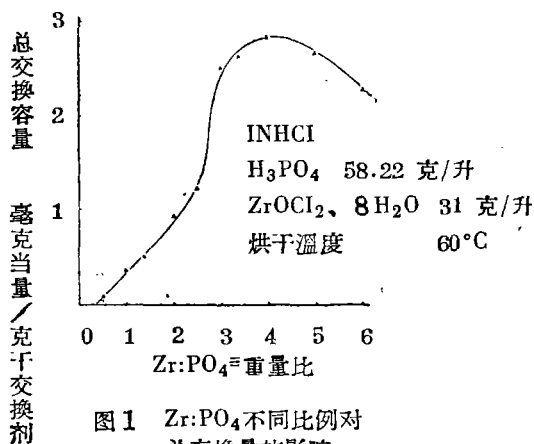


图1 $\text{Zr}:\text{PO}_4$ 不同比例对总交换量的影响

I. $\text{Zr}:\text{PO}_4$ 的比例

$\text{Zr}:\text{PO}_4$ 的不同比例是磷酸锆离子交换剂总交换容量的一个最主要影响因素。我们曾经用不同的 Zr 与 PO_4 重量比例来制备的几种离子交换剂, 在中性溶液中用 Ca^{2+} 来测定它们的总交换容量。结果见图1。

从图1可以找到最适当的 $\text{Zr}:\text{PO}_4$ 在1:3—1:5之间。交换容量最高在1:4左右。比例大于1:5以后, 总交换容量反而下降, 产物并出现大量的

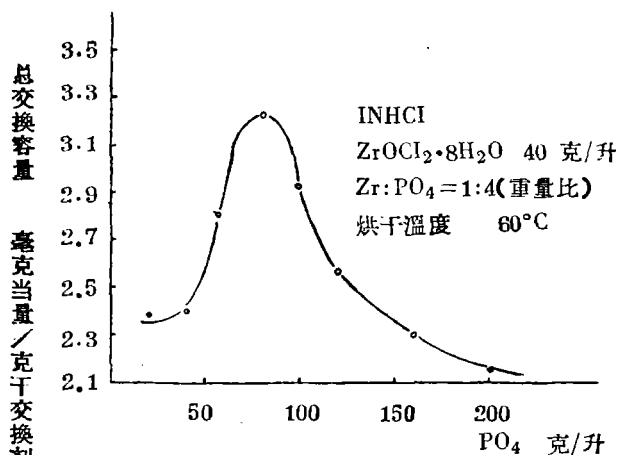


图2

粉末。按 Amphlett 的推論， H_3PO_4 比例增高則总交换容量增大只有在 1:4 以前是正確的。如 Zr 与 PO_4 重量比太低，則磷酸鋯难以沉淀，水洗沉淀时变混浊，損失較多，总交换容量也低。

II. 沉淀剂磷酸的浓度

磷酸浓度改变时对总交换容量的影响見图 2。浓度在 60—100 克/升时总交换容量最高。磷酸的浓度在很大范围内 (20—200 克/升) 产物外表仍

是透明粒状，絕大部分是 60 篩目以上，但是总交换容量却有所不同。

III. 鋯盐浓度

經過多次試驗尚未找到鋯盐浓度对总交换容量的系統影响。但是認為浓度在 20—40 克 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ /升較为适当。当鋯盐太濃时产物不透明、泡水不爆裂，交换容量也低。鋯盐太稀时产量很低也不合适。

IV. 沉淀介質的酸度

介质中 HCl 的浓度在 0.5—8N 范围内对交换剂的总交换容量沒有影响。見图 3。为节约原料和沉淀容易洗至 $\text{pH} = 3$ 起見，HCl 浓度以 1N 較好。中性溶液或酸度較低时可能会引起 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的水解，影响产量。在酸性溶液中沉淀鋯是选择性沉淀，对产品的純度有好处。

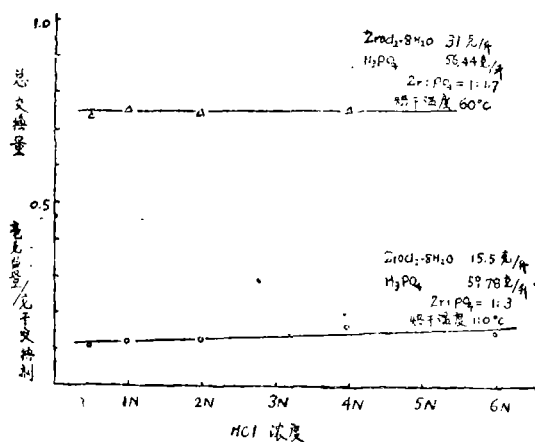


图3 沉淀介質酸度对总交换容量的影响

V. 烘干溫度

过滤后得到的胶状磷酸鋯的烘干溫度对交换容量有很大的影响。結果見图 4。烘干溫度不可超过 100°C。最好在 60°C 下烘 6 小时。在室溫下干燥太慢，放置 10 天也不能

完全干燥。Amphlett 在高压釜中 300°C 过热水中进行离子交换，结果是满意的。而我們是在干的情况下加热，会有脱水变化，因此总交换容量降低很快。所以二者不能相比拟。

VI. 氢型、鈉型和銨型的比較

在磷酸锆沉淀以后再用 1N NaCl 或 1N NH_4Cl 溶液洗滌則分別得到鈉型或銨型磷酸锆离子交换剂。但是总交换容量很低。

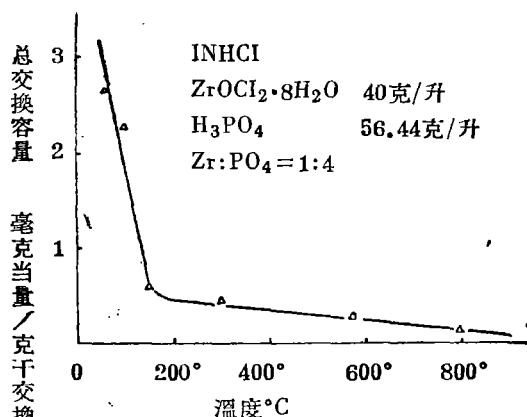


图 4 热处理温度对总交换容量的影响

类	型	Na^+	NH_4^+	H^+
交换容量 (毫克当量/克干交换剂)		0.68	1.03	2.60

VII. 制备数量

我們曾考虑到制备数量对总交换容量的影响。但实验说明影响不大。見下表。

原 料 重 量 (克)	434	300	20	10
交 换 容 量 (毫克当量/克干交换剂)	2.81	2.64	2.74	2.53

VIII. 几种盐的总交换容量

我們曾制备了鎢酸锆、硅酸锆、鋁酸锆，发现它們也具有离子交换性能，且粒度大，强度好。但是总交换容量較低。

离 子 交 换 剂	硅 酸 锆	鎢 酸 锆	鋁 酸 锆
总 交 换 容 量 (毫克当量/克干交换剂)	0.39	0.73	

IX. 討 論

我們曾比較 Amphlett 和 Ivan. J. Gal 所提出的制备方法，认为前者較好，得到的产物粒度大，强度好。虽然后者用磷酸再处理后总交换容量稍有提高，但在处理时有部分磷酸锆沉淀溶解，溶液变混浊，損失不少且强度降低。

我們試用 Amphlett 方法制得的磷酸锆在水中爆裂以后用 1:3 H_3PO_4 在 50°C 处理 5 分钟，总交换容量也有所提高，且保持一定的强度。如果制备时水洗不够，保留一定酸

度会降低离子交换剂的强度。

吸附溶液的 pH 值对总交换容量也有一定影响, pH 愈高总交换容量愈大。因为磷酸鋯是多元弱酸型。实验结果见下表。

溶 液 pH 值	3.47	6.0	10.4
总 交 换 容 量 (毫克当量 / 克干交换剂)	1.83	2.74	3.9

用 4—12N HCl 淋洗第一次再生得到的总交换容量为原来的 85—90%。以后再生就不会降低总交换容量。

四 磷酸鋯的物理化学性质

I. 磷酸鋯的外形

磷酸鋯外观是透明到半透明较硬硅胶粒状产物, 在空气中会很快吸水, 含水量约 5.5%。干交换剂在水中的膨胀率约 5%。加热到 800°C 时颗粒大小不变仍是透明。低温烘干处理后经高温处理有轻度破裂。钠型铵型的强度比氢型较大。

II. 不同制备条件对产物粒度分配的影响

1. $\text{Zr}:\text{PO}_4$ 克分子比例增大时粒度变细。见图 5。当 $\text{Zr}:\text{PO}_4=1:1$ 时浸水不爆裂。

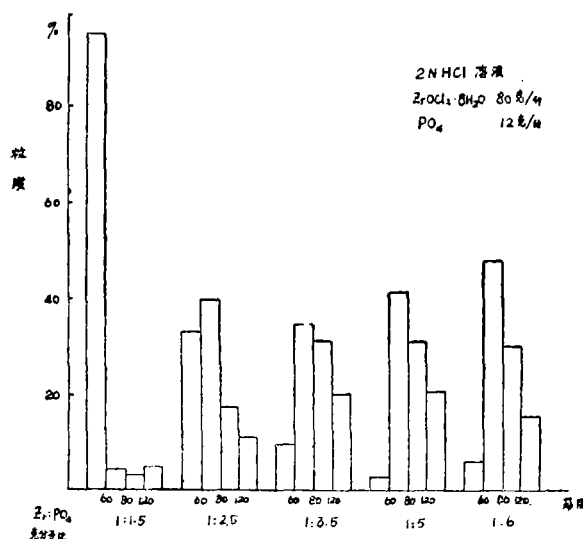


图 5 $\text{Zr}:\text{PO}_4$ 比例改变时对产品粒度分配的影响

2. H_3PO_4 : 浓度从20—160克/升对产物的粒度分配无影响。见图6。

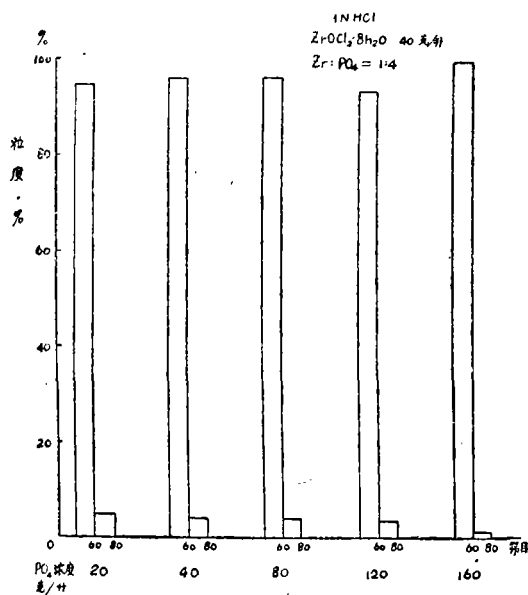


图6 H_3PO_4 浓度改变对产品粒度的影响

3. 锆浓度从10—60克/升对产物粒度基本上没有影响。见图7。

4. 制备数量大小对产物的粒度也没有影响。见图8。

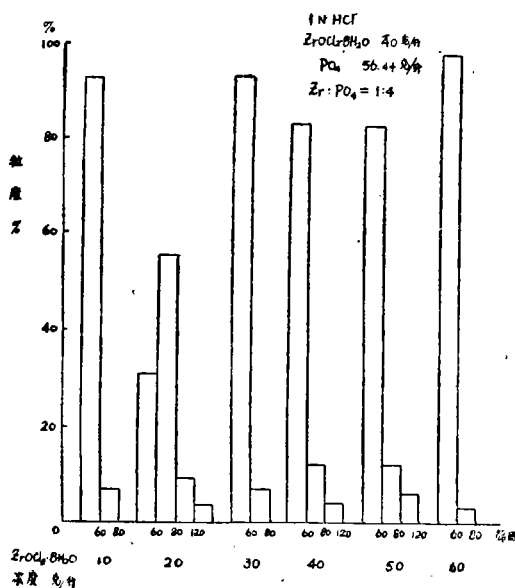


图7 锆浓度改变对产品粒度分配的影响

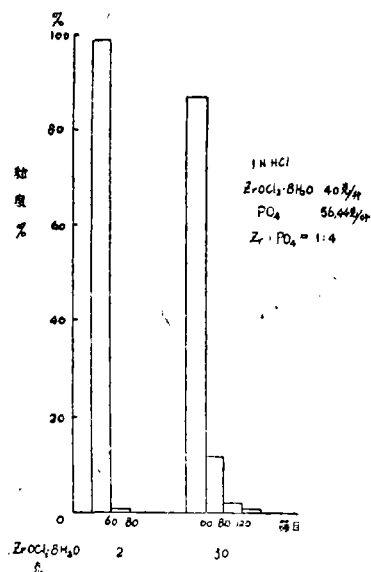


图8 制备数量对产品粒度的影响

III. 对酸碱的稳定性

根据文献記載^[4] 磷酸鋅可应用到 6N HNO_3 介质中。我們曾經用 8N HCl 200毫升淋洗 2 克交换剂量溶解出 1 毫克 ZrO^{2+} 。见图 9。

說明耐酸度很好。

交换剂对耐碱度較差。用 0.1N NaOH 处理时有少量磷酸鋅轉变为氢氧化物，到 1N 时就很明显。濃度大于 3N 时交换剂显著膨胀，在柱上淋洗时溶液不易流出。

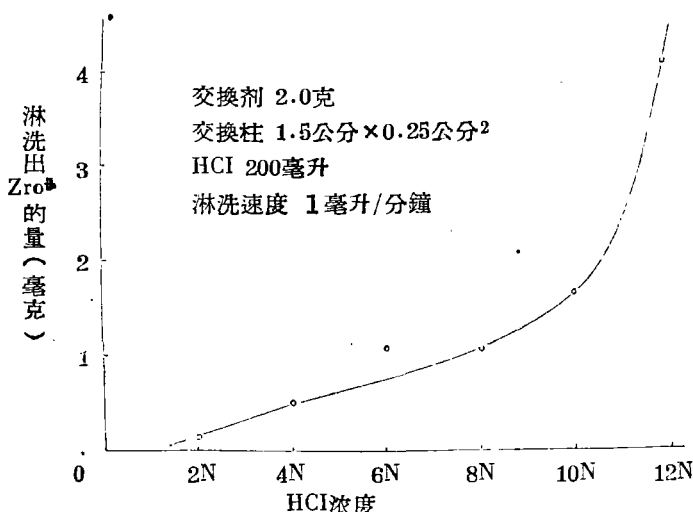


图9 磷酸鋅对酸的稳定性

IV. 对絡合剂的稳定性

一般离子交换剂常用絡合剂淋洗以分离离子

对，我們用乙二胺四乙酸二鈉盐、草酸、酒石酸鉀鈉等通过交换剂測定磷酸鋅对絡合剂的稳定性。方法是檢定流出液中溶解的 ZrO^{2+} 含量。結果发现乙二胺四乙酸二鈉在 1 毫

升/分钟流过下有 80% 与磷酸鋅起作用。见图 10。所以乙二胺四乙酸二鈉盐根本不能作淋洗剂。0.1N 草酸和 18% 酒石酸鉀鈉溶液能使交换剂变成草酸盐和很大程度的膨胀。同样也不能使用。而檸檬酸、酒石酸稀溶液、硫氰化物、磷酸三丁酯均可以应用。

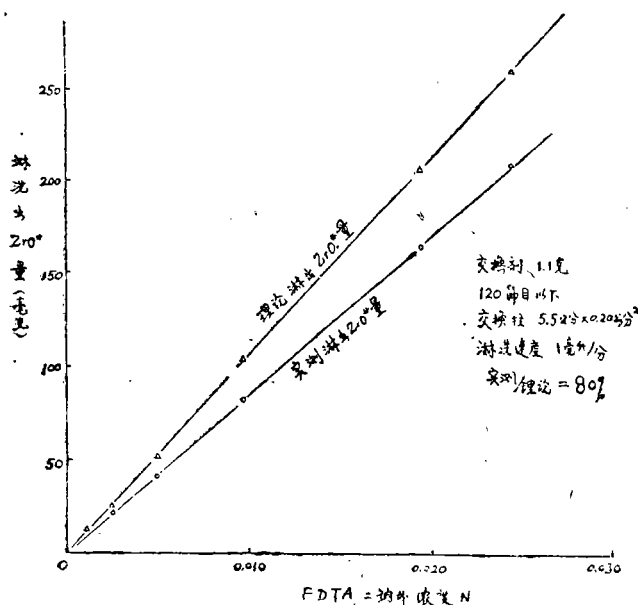


图10 磷酸鋅对乙二胺四乙酸二鈉盐的稳定性

V. PH 滴定曲线

磷酸鋅的 pH 滴定曲线见图 11。說明是多元弱酸型。

VI. 差热分析

按照 Amphlett 和 Ivan

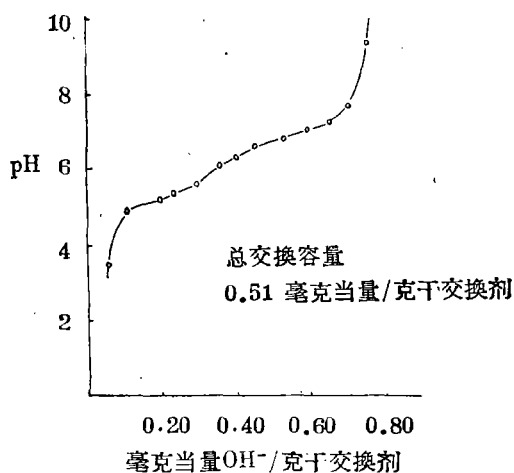


图11 磷酸鋅的PH滴定曲线

在A.S.T.M.的X射线粉末卡片中尚未有磷酸鋅的数据。

Ⅷ. 磷酸鋅的结构问题

在制备磷酸鋅时，鋅与磷酸的克分子比例为1:5时，沉淀上层清液中残余的 PO_4^{3-} 浓度与克分子比例为1:4时相近。在比例为1:1时上层清液也只含有少量鋅氧离子。说明鋅与磷酸的比例可在很大范围内变化。所以磷酸鋅不是一个純粹的化学单体。

Amphlett 讨论到磷酸鋅的结构时，认为可能是 $-(\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr})-$ 或 $-(\text{P}-\text{O}-\text{P})-$ 連成网状。但如果属 $-(\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr})-$ 連結，加热后可能形成 ZrO_2 ，如果属 $-(\text{P}-\text{O}-\text{P})-$ 連結，加热后可能形成 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ，则可能有吸水性。但是与实验事实不符。我们认为可能是鋅、磷、氧中间不规则地联系，并不是单纯的 $\text{Zr}-\text{O}$ 或 $\text{P}-\text{O}$ 网。因为 Zr 与 PO_4 的比例可以很大程度的变化，所以结构可能是 $-(\text{Zr}-\text{O})_x-(\text{P}-\text{O})_y-$ ，(x 与 y 为可变数)，在鋅与磷上还存在 OH 基，中间还可能插入一些水分子。进行离子交换的活性基可能是 $\text{Zr}-\text{OH}$ 及 $\text{P}-\text{OH}$ 二者，因此表现为多元酸的形式。加热后脱去水份，破坏了活性基，并形成无定形态。

J. Gal 制备方法得到的磷酸鋅，经过差热分析测定，均在 $130^\circ-260^\circ\text{C}$ 有緩慢的吸热脱水变化。这说明了制备时烘干温度不宜超过 100°C 。

Ⅷ. X射线粉末法分析

X射线粉末图说明按Amphlett方法制得的磷酸鋅基本上属于无定形，中间有很微弱的线条，加热到 400°C 后线条消失，属无定形。而按Ivan J. Gal方法制得的却属晶形，见图12。加热到 800°C 外形没有变化，线条大部分消失，产生少量很微弱线条，线条位置与未经热处理的相同，且不属于 ZrO_2 或 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

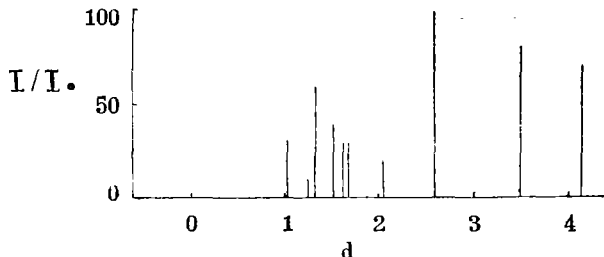


图12 磷酸鋅的X射线粉末图

层清液。結果见图16。

在1小时以内动态和静态分别达到总交换容量的60%和40%。但后来交换进行很缓慢，而静态方法更难达到平衡。这大概与交换机构有关：首先进行交换的是粒子表面上活性基团的氢离子，这过程较快，进一步交换必须通过颗粒内部的扩散，这过程就相当缓慢。在静态过程因为溶液中氢离子浓度增高交换就更为缓慢。

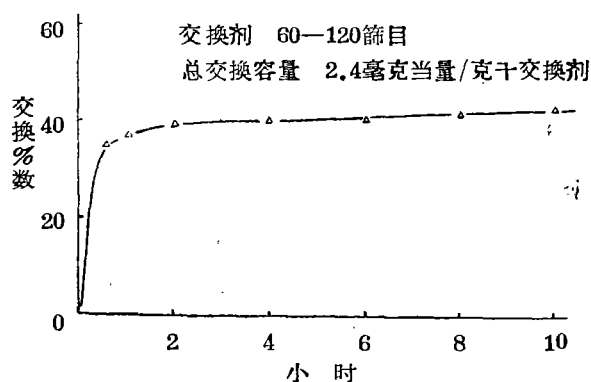


图16 磷酸鋅的静态交换速度

III. 离子分配系数

离子交换剂在不饱和但达到平衡的情况下，每克干交换剂所交换的毫克当量数和与之平衡的溶液中每毫升所含离子的毫克当量数之比，称为该离子交换剂在某浓度下的分配系数。

$$K_D = \frac{\text{毫克当量数/克干交换剂}}{\text{毫克当量数/毫升溶液}}$$

测定的结果见下表：

离 子	浓度 N	pH	K_D
Na^+	0.01	4.1	142.0
Ca^{++}	0.004	3.0	401.8
Mg^{++}	0.004	3.4	415.3

说明 Ca^{++} 与 Mg^{++} 分配系数相近，较难分离。 Na^+ 比 Ca^{++} 、 Mg^{++} 分配系数低。吸附系列为 $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{++} \sim \text{Mg}^{++}$ 。

IV. 离子对的分离

分离所用的装置如图17。

1. U和 Ux_1 的分离

Ux_1 是U的裂变产物，分离的目的希望获得纯净的U和 Ux_1 。

实 验 条 件

入 柱：

磷酸鋅4克80—120筛目，用1N HCl 煮沸小时、水洗、烘干后装入柱。柱容积为25厘米×0.2厘米²。用电导水洗至中性，用甲基橙作指示剂。

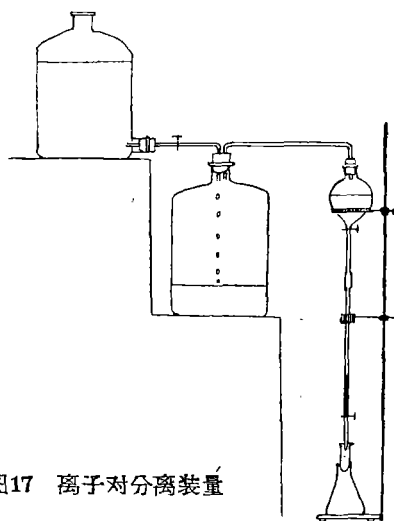


图17 离子对分离装置

吸 附:

用5毫克/毫升濃度的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pH=6 溶液进行吸附, 流出速度为 0.75-1 毫升/分钟, 用 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 定性地鉴定流出液, 至有 UO_2^{2+} 穿过, 就停止吸附。然后用水洗至没有不被交换的 UO_2^{2+} 为止。

淋 洗:

用 0.5N HCl 溶液淋洗 UO_2^{2+} 淋洗速度为 0.75 毫升/分钟。淋洗溶液每 5 毫升接收一份, 在碱性溶液下用 H_2O_2 显色, 用光电比色计测其浓度 (绿色滤光片 500-560m μ)。实验结果得到的第一份淋洗液已把所吸附的 UO_2^{2+} 1/2 量淋洗出来, 第三份已淋洗完毕。从第10份改用 4N HCl 淋洗 Ux_1 , 每 25 毫升收集

一次, 淋洗速度为 0.75 毫升/分钟。用 β -射线管测定每份淋洗液的 β -射线强度, 以求 Ux_1 的浓度。

将上述所得的淋洗液分别加入 1 毫升 FeCl_3 溶液 (10 毫克/毫升), 滴入浓 NH_4OH 至呈显著碱性, 得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 加热并加入等体积的 0.5N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液, 防止沉淀胶化, 过滤, 将以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为载体的 Ux_1 沉淀测定其 β -射线强度。分离结果见图 18。

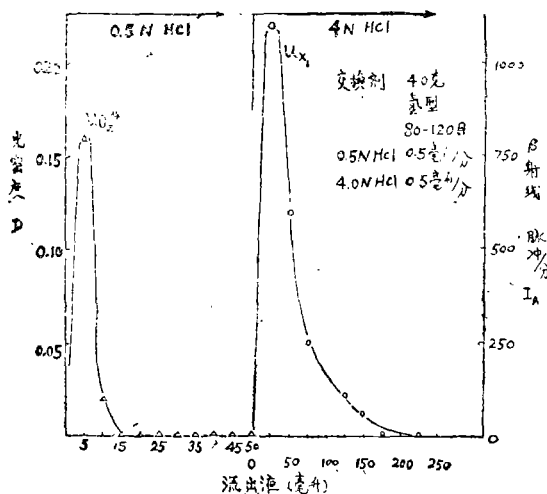
但用 H_2O_2 方法比色测定 UO_2^{2+} 恐怕灵敏度不够, 因此再进行第二次试验。分析改用 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与 UO_2^{2+} 显色反应以作比较。淋洗速度为 0.4 毫升/分钟。结果见图 19。可以看出 UO_2^{2+} 在第 10 份已淋洗完毕, 而淋洗三份已将 UO_2^{2+} 的 1/2 淋洗出来。

二次实验结果基本上一致, 所以分离是相当满意的

2. 铁与镍的分离

装置与实验步骤同前。

吸附液是 Fe^{2+} , Ni^{2+} 混合液, 浓度各为 0.05 毫克/毫升, 溶液 pH=3.0。离子交换剂

图18 U- Ux_1 分离流出曲线

用量为3.2克60—80筛目，柱容积20公分 $\times$ 0.20公分²。流出液每10毫升接收一份，流出速度为0.5毫升/分钟。

Ni²⁺的分析采用在(NH₄)₂SO₄存在下，酒石酸铷钠作掩蔽剂，秋加叶夫试剂的光电比色分析(绿色滤光片500—560m μ)。

Fe³⁺的分析采用KCNS显色的光电比色分析(绿色滤光片500—560m μ)。

分离结果见图20。在我们的实验条件下，Ni²⁺实际上不被吸附，而Fe³⁺吸附却是可观，能达到初步分离目的。

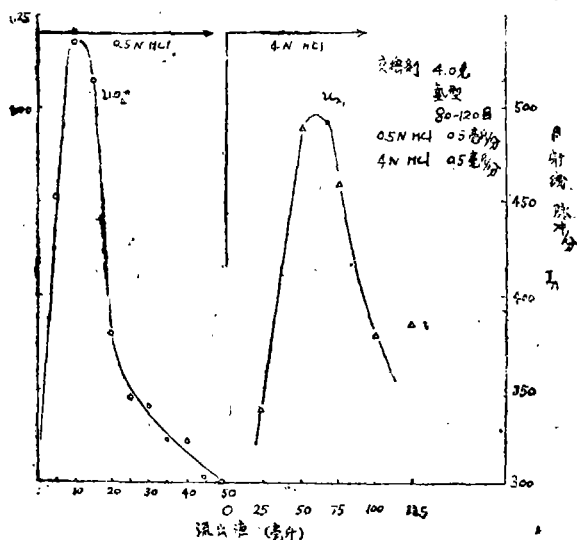


图19 U-U_{x1}分离流出曲线

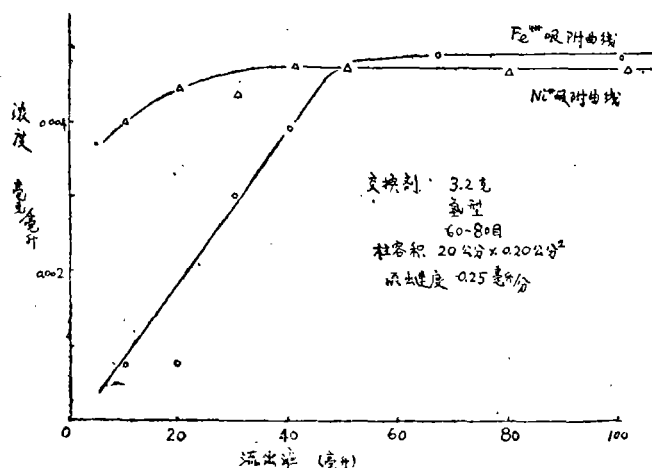


图20 Fe³⁺-Ni²⁺吸附曲线

此外还进行了Ca²⁺-Mg²⁺、Th⁴⁺-Ce³⁺、Th⁴⁺-Sm³⁺等离子对的吸附及分离。结果发现都能进行交换，但由于尚未找到合适的淋洗条件，未能得到满意的分离。

摘 要

磷酸锆是一种耐高温耐辐射的无机离子交换剂，本工作找到了较好的磷酸锆制备条件。ZrOCl₂·8H₂O与H₃PO₄的克分子比为3.84。ZrOCl₂·8H₂O的浓度为40克/升，磷酸浓度为含PO₄³⁻80克/升，在1N HCl溶液中沉淀得到离子交换剂。中性溶液中总交换

容量~4毫克当量/克干交换剂。第一次再生总交换容量降低10—15%，以后再生就不会降低。锆与磷酸的比例在1:3到1:5之间，总交换容量较高。制备时盐酸浓度与总交换容量无关。磷酸浓度最好为60—80克/升。沉淀应洗至 $\text{pH} = 3$ 。在60°C烘干，烘干温度不可太高。

随着锆与磷酸比例变大时产品的粒度变细。磷酸锆能耐6N HCl 的腐蚀，但在0.1N NaOH 中会遭破坏。络合能力较强的络合剂如乙二胺四乙酸二钠、草酸、酒石酸钾钠对它 有显著破坏作用。由 pH 滴定曲线证明为多元弱酸型离子交换剂。差热分析证明在130°—260°C 有脱水现象。X 射线粉末法分析说明基本上属无定形，但制备条件改变可得到不完整晶形，高温处理后均变为无定形。结构可能是 $-(\text{Zr-O})_x-(\text{P-O})_y-$ （其中 x 与 y 为可变数）结成网状，在锆与磷上连有活性基团 $-\text{OH}$ ，其中的氢离子可进行交换。

磷酸锆离子交换剂在最初半小时内能交换总交换容量的60%，以后却进行得非常缓慢。

对 $\text{U}-\text{Ux}_1$ 及 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ni}^{2+}$ 离子对的分离较好，而对 $\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Th}^{+4}-\text{Ce}^{+3}$ 、 $\text{Th}^{+4}-\text{Sm}^{+3}$ 能进行交换，但由于淋洗条件尚未选择好，未能达到彼此分离。

参 考 文 献

- [1] Kraus et al Peaceful Uses of Atomic Energy Geneva Vol. 28 pp. 3—16 1958
- [2] C. B. Amphlett Ibid pp. 17—23
- [3] Ivan J. Gul and Olga S. Gal Ibid pp. 24—40
- [4] C. B. Amphlett et al J. Inorg. Nuclear Chem 1958, 6., 220—235.
- [5] ,, Ibid 6., 236—245.
- [6] ,, Ibid 10., 69—73.