



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111392778 B

(45) 授权公告日 2022.08.02

(21) 申请号 202010205891.X

CN 101585821 A, 2009.11.25

(22) 申请日 2020.03.23

US 4599222 A, 1986.07.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105203614 A, 2015.12.30

申请公布号 CN 111392778 A

CN 1887864 A, 2007.01.03

(43) 申请公布日 2020.07.10

国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士)

(73) 专利权人 安徽工业大学

工程科技I辑.“超声波合成法制备二苯并-18-

地址 243002 安徽省马鞍山市湖东路59号

冠-6及其络合钾离子的研究”.《中国优秀博硕士

(72) 发明人 张福元 赵卓

学位论文全文数据库(硕士)工程科技I辑》

.2008,

(74) 专利代理机构 安徽知问律师事务所 34134

审查员 陈家亮

专利代理师 于婉萍 平静

(51) Int.Cl.

C01G 47/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110885098 A, 2020.03.17

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,属于稀散金属分离提纯领域。本发明的高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,包括高铈酸铵溶液的制备、高铈酸铵溶液中钾离子的选择性深度吸附脱出、新型分子识别阳离子树脂的再生以及吸附净化后液蒸发结晶高纯高铈酸铵四个步骤,通过采用特殊的冠醚树脂作为钾离子吸附剂,并对高铈酸铵溶液深度净化除钾工艺及参数进行优化设计,从而能够高效选择性深度除钾,解决了目前高铈酸铵除钾难度大、工艺流程长、产品合格率低、生产成本低、有价元素铈损失高等问题,保证除钾后的溶液能够蒸发结晶生产99.99%或更高级别的高铈酸铵,满足了多种行业对高铈酸铵低杂质的要求。

1. 一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、高铈酸铵溶液的制备

将粗高铈酸铵产品溶解形成高铈酸铵溶液,并将高铈酸铵溶液pH值调至偏碱性后过滤溶液,所得滤液用于下一步钾离子杂质的去除;

步骤二、高铈酸铵溶液中钾离子的选择性深度吸附脱出

先将合成的分子识别阳离子树脂进行充分溶胀后过滤洗涤,再将过滤后的树脂碱浸转型,转型结束后将树脂洗涤至偏中性并装入吸附柱,将过滤后的高铈酸铵溶液经过吸附柱,并检测流出液中钾离子的含量或蒸发结晶高铈酸铵中的钾含量;

步骤三、分子识别阳离子树脂的再生

在吸附柱流出液中钾离子含量达到临界值后,将吸附柱断开,配置钾离子解析液,将钾离子解析液从上至下定速加入吸附柱中使树脂上的钾离子充分解析至溶液中,再将解析后的树脂洗涤至偏碱性即可完成分子识别阳离子树脂的再生;

步骤四、吸附净化后液蒸发结晶高纯高铈酸铵

向分子识别阳离子树脂净化后的高铈酸铵溶液中加入氧化剂,并调节溶液的碱度,采用降压蒸发形式将溶液浓缩至表面有少量晶膜,再将浓液取出先冷却至室温,再进行二次冷却育晶结出高铈酸铵;

分子识别阳离子树脂为氯甲基化的聚苯乙烯氯球接枝18冠6衍生物所得分子识别阳离子树脂,其18冠6衍生物为带有羟基或胺基官能团的衍生物。

2. 根据权利要求1所述的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,其特征在于:所述步骤一中粗高铈酸铵产品为99.0%的合格品高铈酸铵或99.90%的一等品高铈酸铵,或高铈酸铵溶液经过蒸发结晶后高铈酸铵的含量不低于99.0%的产品;且粗高铈酸铵产品采用高纯水进行溶解,溶解形成的高铈酸铵溶液中铈的含量为5-30g/L。

3. 根据权利要求2所述的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,其特征在于:所述步骤一中采用碱性物质调节高铈酸铵溶液pH值,所述碱性物质为优级纯氨水或高纯氨气,且高铈酸铵溶液的pH值调节至8-11。

4. 根据权利要求3所述的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,其特征在于:所述步骤一中过滤溶液时采用精密滤布进行过滤,且精密滤布的尺寸不小于2000目。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,其特征在于:18冠6衍生物为羟基苯18冠6、胺基苯18冠6、3-羟基二苯并18冠6、3-胺基二苯并18冠6、3-羟基环己基18冠6、3-胺基环己基18冠6中的任意一种。

6. 根据权利要求5所述的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,其特征在于,所述分子识别阳离子树脂的合成过程为:向玻璃反应器中加入氯球,加入氯球体积2-5倍的非质子、非氨基有机溶剂,加入氯球中氯摩尔数1.2-1.5倍的胺基化18冠6或羟基化18冠6,加入碱性物质调节溶液为碱性,在室温至25℃-60℃时反应2-5h,反应结束后用乙醇洗涤冠醚树脂即得分子识别阳离子树脂。

7. 根据权利要求6所述的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,其特征在于:所述步骤二中分子识别阳离子树脂采用高纯水进行溶胀,高纯水的体积为树脂体积的1-4倍,溶胀时间为2-10h;溶胀结束后采用60目316L筛子进行过滤洗涤,过滤后的树脂采用优级纯氨水进行碱浸转型,氨水浓度为2-10%,转型时间为24-48h;转型结束后采用高纯水将树脂洗涤

至偏中性,使洗涤结束后的树脂pH值与步骤一过滤后的高铈酸铵溶液保持一致。

8. 根据权利要求7所述的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,其特征在于:所述步骤二中过滤后的高铈酸铵溶液经过吸附柱的滤液速率为5-30BV。

9. 根据权利要求8所述的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,其特征在于:所述步骤三中钾离子解析液采用优级纯氨水制成,氨水浓度为1.0-10%;步骤三中解析液加入吸附柱时解析液的流速为1.5-5BV,解析体积为5-10BV,且解析后的树脂采用超纯水进行洗涤。

10. 根据权利要求9所述的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,其特征在于:所述步骤四中的氧化剂为优级纯的双氧水,其加入量为溶液体积的1-5%;步骤四中调节溶液的碱度时采用优级纯氨水将溶液pH值调至10-12;且步骤四中二次冷却时冷却温度为-5-0℃。

一种高铯酸铵溶液深度净化除钾的方法

技术领域

[0001] 本发明属于稀散金属分离提纯领域,更具体地说,涉及合成一种新型分子识别阳离子树脂,深度净化高铯酸铵溶液中的一价阳离子,用于生产99.99%以上高纯高铯酸铵的新方法。

背景技术

[0002] 铯是七种稀散金属之一,具有仅次于钨的高熔点,铯添加到多种过渡金属元素形成合金后,能够产生具有“铯效应”性能优异的功能材料,使其在航空发动机涡轮叶片制造、核反应堆合金、导弹高温部件、特种坩埚、超温材料等方面具有特殊而关键的应用。同时,由于铯元素具有未饱和的4d电子层,容易给出5电子并具有较强的晶格参数,其离子具有较强的极化能力和变形性,使铯及其化合物具有特殊的催化性能,在石油催化剂领域具有不可替代的用途;另外,铯在特殊涂层、电子工业和生物活性等方面也具有重要应用。上述铯在各种领域的应用中,一般是以高纯高铯酸铵作为初始原料,生产各种高纯铯粉、高纯铯粒和高纯铯条等初级产品,用于进一步生产各种含铯中间或终端产品。因此,高纯高铯酸铵的制备是铯广泛应用的重要前提,由粗高铯酸铵或99%的高铯酸铵高效制备高纯高铯酸铵对于铯的应用具有重要意义。

[0003] 关于铯酸铵(高铯酸铵)产品的标准,在2013年10月17号发布了中国有色行业标准——铯酸铵(YS/T984-2013),标准规定了铯酸铵分为合格品、一等品和优等品三种产品类型。合格品要求铯酸铵含量不小于99.0%,未对杂质种类和含量做出具体要求;一等品要求铯酸铵含量不小于99.90%,K、Pb含量不大于40ppm,Ca、Fe、W和Na四种杂质含量不大于20ppm,Mo、Cu、Mg和Ni四种杂质含量不大于10ppm,由此可见一等品铯酸铵中对杂质K和Pb的要求最宽泛,为最难除去的杂质;优等品将K、Pb、Ca、Fe、W、Na和Mo六种杂质含量要求提高到不大于10ppm,并增加了Sn、Mn两种元素,Sn、Mn、Ca、Mg和Ni含量不超过5ppm。高铯酸铵中的钾杂质对其在多种行业的应用均有较多的负面影响,因钾离子能够和高铯酸根结合形成难溶性的高铯酸钾沉淀,易导致高铯酸铵中钾元素含量超标,大大增加了高纯高铯酸铵的制备难度,不仅生产成本低,工艺流程长,且产品合格率较低,有价元素铯损失高。

[0004] 目前,生产高纯高铯酸铵的工艺主要有离子交换提纯法、重结晶提纯法和溶剂萃取提纯法。关于高纯高铯酸铵的制备工艺已有相关文献公开,如,西北有色研究院陈昆昆(有色金属(冶炼部分),2019,9:45-48)以高温合金酸浸液为原料,采用D296树脂吸附-硫氰酸铵解析-铯酸钾沉淀-C160除钾工艺从高温合金中制备高纯高铯酸铵,文章报道可得到99.995%高纯高铯酸铵,但是铯酸钾为不溶性沉淀,大量钾离子的引入易引起产品中钾超标。又如,江西铜业周宇飞(铜业工程,2016,142:56-59)以合格品(99%)铯酸铵为实验原料,采用直接重结晶法和732#、D001离子交换法制备高纯高铯酸铵,由于所用原料杂质含量较低,直接重结晶后与原料中杂质含量并无差别,选用732#树脂进行除杂,溶液结晶后产品中钾超标,其原因可解释为由于pH计氯化钾缓冲溶液所致,改用试纸后问题得到解决。

[0005] 关于高纯高铯酸铵制备工艺的专利也已有相关公开,如,江西铜业股份有限公司

赵桂红 (CN201310063517.0, CN201310063441.1) 公开了2种提纯高铈酸铵的方法,主要是采用水洗除去有机物,或采用 H_2O_2 氧化铈酸铵溶液,在溶液表面形成泡沫,除去泡沫后再采用蒸发结晶工艺生产高纯高铈酸铵,但该工艺主要针对不易除去的低价态金属离子,该专利公开的主要是Fe和Cu,而K为不可变价的离子,无法通过该工艺除去。又如,张新涛 (CN201810289704.3) 公开了一种从含铈萃取液中提取高纯铈酸铵的方法,以N235负载有机相采用盐酸反萃所得溶液为原料,采用氯气氧化低价铈元素,再加入饱和氯化铵形成铈的沉淀进行提纯铈酸铵,由于铈在冶炼废酸中一般以最高价态高铈酸根形式存在,采用氯气氧化的工艺缩小了该方法的应用范围,同时氯化铵的加入会引入较多氯离子,易导致阴离子氯超标,使铈酸铵含量较难达到标准要求。陈昆昆 (201810362738.0) 还公开了一种高纯铈酸铵的制备方法,针对含铈的铈酸铵采用碱性条件下的氧化工艺,将 Tl^+ 氧化为 Tl^{3+} 形成沉淀除去,再采用离子交换工艺除杂生产高纯铈酸铵,但该方法针对K离子的去除效果无法评估。

发明内容

[0006] 1. 要解决的问题

[0007] 本发明的目的在于解决现有工艺中高铈酸铵中的钾杂质较难去除,难以制备得到高纯高铈酸铵的问题,提供了一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法。本发明通过选用特殊尺寸大小的冠醚树脂作为钾离子吸附剂,从而能够高效选择性深度除钾,解决了现有工艺中高铈酸铵除钾难度大、工艺流程长、产品合格率低、生产成本低、有价元素铈损失高等问题,使除钾后的溶液能够蒸发结晶生产99.99%或更高级别的高铈酸铵,满足多种行业尤其是航空航天材料对高铈酸铵低杂质的要求。

[0008] 2. 技术方案

[0009] 为了解决上述问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0010] 本发明的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,包括以下步骤:

[0011] 步骤一、高铈酸铵溶液的制备

[0012] 将粗高铈酸铵产品溶解形成高铈酸铵溶液,并将高铈酸铵溶液pH值调至偏碱性后过滤溶液,所得滤液用于下一步钾离子杂质的去除;

[0013] 步骤二、高铈酸铵溶液中钾离子的选择性深度吸附脱出

[0014] 先将合成的新型分子识别阳离子树脂进行充分溶胀后过滤洗涤,再将过滤后的树脂碱浸转型,转型结束后将树脂洗涤至偏中性并装入吸附柱,将过滤后的高铈酸铵溶液经过吸附柱,并检测流出液中钾离子的含量或蒸发结晶高铈酸铵中的钾含量;

[0015] 步骤三、新型分子识别阳离子树脂的再生

[0016] 在吸附柱流出液中钾离子含量达到临界值后,将吸附柱断开,配置钾离子解析液,将钾离子解析液从上至下定速加入吸附柱中使树脂上的钾离子充分解析至溶液中,再将解析后的树脂洗涤至偏碱性即可完成新型分子识别阳离子树脂的再生;

[0017] 步骤四、吸附净化后液蒸发结晶高纯高铈酸铵

[0018] 向新型分子识别阳离子树脂净化后的高铈酸铵溶液中加入氧化剂,并调节溶液的碱度,采用降压蒸发形式将溶液浓缩至表面有少量晶膜,再将浓液取出先冷却至室温,再进行二次冷却育晶结出高铈酸铵。

[0019] 更进一步的,所述步骤一中粗高铈酸铵产品为99.0%的合格品高铈酸铵或99.90%的一等品高铈酸铵,或高铈酸铵溶液经过蒸发结晶后高铈酸铵的含量不低于99.0%的产品;且粗高铈酸铵产品采用高纯水进行溶解,溶解形成的高铈酸铵溶液中铈的含量为5-30g/L。

[0020] 更进一步的,所述步骤一中采用碱性物质调节高铈酸铵溶液pH值,所述碱性物质优选为优级纯氨水或高纯氨气,且高铈酸铵溶液的pH值优选调节至8-11。

[0021] 更进一步的,所述步骤一中过滤溶液时采用精密滤布进行过滤,且精密滤布的尺寸不小于2000目。

[0022] 更进一步的,所述步骤二中新型分子识别阳离子树脂为氯甲基化的聚苯乙烯氯球接枝18冠6衍生物所得分子识别阳离子树脂,其18冠6衍生物为带有羟基或胺基官能团的衍生物,优选为羟基苯18冠6、胺基苯18冠6、3-羟基二苯并18冠6、3-胺基二苯并18冠6、3-羟基环己基18冠6、3-胺基环己基18冠6中的任意一种。

[0023] 更进一步的,所述新型分子识别阳离子树脂的合成过程为:向玻璃反应器中加入氯球,加入氯球体积2-5倍的非质子、非氨基有机溶剂,加入氯球中氯摩尔数1.2-1.5倍的胺基化18冠6或羟基化18冠6,加入碱性物质调节溶液为碱性,在室温至25℃-60℃时反应2-5h,反应结束后用乙醇洗涤冠醚树脂即得新型分子识别阳离子树脂。

[0024] 更进一步的,所述步骤二中新型分子识别阳离子树脂采用高纯水进行溶胀,高纯水的体积为树脂体积的1-4倍,溶胀时间优选为2-10h;溶胀结束后采用60目316L筛子进行过滤洗涤,过滤后的树脂采用优级纯氨水进行碱浸转型,氨水浓度优选为2-10%,转型时间优选为24-48h;转型结束后采用高纯水将树脂洗涤至偏中性,使洗涤结束后的树脂pH值与步骤一过滤后的高铈酸铵溶液保持一致。

[0025] 更进一步的,所述步骤二中过滤后的高铈酸铵溶液经过吸附柱的滤液速率为5-30BV。

[0026] 更进一步的,所述步骤三中钾离子解析液采用优级纯氨水制成,氨水浓度为1.0-10%;步骤三中解析液加入吸附柱时解析液的流速优选为1.5-5BV,解析体积为5-10BV,且解析后的树脂采用超纯水进行洗涤。

[0027] 更进一步的,所述步骤四中的氧化剂为优级纯的双氧水,其加入量为溶液体积的1-5%;步骤四中调节溶液的碱度时优选采用优级纯氨水将溶液pH值调至10-12;且步骤四中二次冷却时冷却温度为-5-0℃。

[0028] 3.有益效果

[0029] 相比于现有技术,本发明的有益效果为:

[0030] (1)本发明的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,通过采用特殊的冠醚树脂作为钾离子吸附剂,并对高铈酸铵溶液深度净化除钾工艺及参数进行优化设计,从而能够高效选择性深度除钾,解决了目前高铈酸铵除钾难度大、工艺流程长、产品合格率低、生产成本低、有价元素铈损失高等问题,保证除钾后的溶液能够蒸发结晶生产99.99%或更高级别的高铈酸铵,满足了多种行业对高铈酸铵低杂质的要求。

[0031] (2)本发明的一种高铈酸铵溶液深度净化除钾的方法,通过采用了具有丰富三维空间结构的氯甲基化聚苯乙烯骨架,简单快速枝接18冠6的羟基或胺基衍生物,形成新型分子识别阳离子树脂,根据18冠6的空穴结构、尺寸效应、离子偶极效应和软硬酸碱理论,可以

选择性的快速识别复杂体系中的钾离子,并将高浓度的高铯酸铵溶液中的钾离子降至ppb级别,满足了高纯高铯酸铵中最难处理杂质钾的要求。

[0032] (3) 本发明的一种高铯酸铵溶液深度净化除钾的方法,所制备新型分子识别阳离子树脂对钾离子的饱和容量大,其钾的饱和吸附容量达到50-80mg/ml,吸附由99.90%粗铯高酸铵配置的含铯15g/L的溶液时,每100ml树脂可以处理20000倍以上树脂体积的高铯酸铵溶液,从而可以高效的靶向处理高铯酸铵溶液中的钾离子,减少了操作过程,降低高价值元素铯的损失,提高了产品合格率。

[0033] (4) 本发明的一种高铯酸铵溶液深度净化除钾的方法,通过将新型分子识别阳离子树脂在吸附钾饱和后采用氨水溶液进行高效解析,并采用高纯水对树脂进行充分洗涤,从而能够避免解析后的树脂再次引入钾离子,其树脂可以重复利用,降低了生产成本,且该过程操作简单、药剂常规、流程短,可有效保证树脂吸附后液中杂质离子的去除效果,便于工业化推广。

具体实施方式

[0034] 目前,高铯酸铵中的钾杂质对其在多种行业的应用均有较多的负面影响,由于钾离子能够和高铯酸根结合形成难溶性的高铯酸钾沉淀,容易导致高铯酸铵中钾元素含量超标,大大增加了高纯高铯酸铵的制备难度,不仅生产成本低,工艺流程长,且产品合格率较低,有价元素铯损失高。

[0035] 基于以上问题,本发明提供了一种高铯酸铵溶液深度净化除钾的方法,通过选用特殊尺寸大小的冠醚树脂作为钾离子吸附剂,根据冠醚配位体主体分子与客体分子间通过偶极-离子作用而形成具有一定稳定性的主-客体配合物作用机理,达到对不同金属离子的络合作用,具有明显的选择性识别能力的目的,从而能够高效选择性深度除钾,使除钾后的溶液能够蒸发结晶生产99.99%或更高级别的高铯酸铵,满足了多种行业尤其是航空航天材料对高铯酸铵低杂质的要求。

[0036] 具体的,本发明通过采用了具有丰富三维空间结构的氯甲基化聚苯乙烯骨架,简单快速枝接18冠6的羟基或胺基衍生物,形成新型分子识别阳离子树脂,根据18冠6的空穴结构、尺寸效应、离子偶极效应和软硬酸碱理论,从而可以选择性的快速识别复杂体系中的钾离子,将高浓度的高铯酸铵溶液中的钾离子含量降至ppb级别,满足了高纯高铯酸铵中最难处理杂质钾的要求。同时,本发明所制备的新型分子识别阳离子树脂对钾离子的饱和容量也较大,其钾的饱和吸附容量达到50-80mg/ml,从而可以高效的靶向处理高铯酸铵溶液中的钾离子,减少了操作过程,降低高价值元素铯的损失,提高了产品合格率;且本发明的新型分子识别阳离子树脂在吸附钾饱和后采用氨水溶液进行高效解析,并采用高纯水对树脂进行充分洗涤后,还可以进行重复利用,从而有效降低了生产成本,便于工业化推广。另外,本发明在高铯酸铵溶液深度净化除钾过程中,对其具体工艺及参数也进行优化设计,从而进一步提高了高铯酸铵溶液中钾离子的去除效果,保证除钾后的溶液能够蒸发结晶生产更高级别的高铯酸铵,进而满足多种行业对高铯酸铵低杂质的要求。

[0037] 本发明的一种高铯酸铵溶液深度净化除钾的方法,具体包括以下步骤:

[0038] 步骤一、高铯酸铵溶液的制备

[0039] 将粗高铯酸铵产品溶于高纯水中形成高铯酸铵溶液,并采用碱性物质将高铯酸铵

溶液pH值调至偏碱性,所述碱性物质不易采用NaOH、KOH、Ca(OH)等易引入金属离子的碱,优选为优级纯氨水或高纯氨气,避免二次引入杂质金属离子,且高铈酸铵溶液的pH值优选调节至8-11较为适宜,较高的pH易导致氨气挥发恶化工作环境,较低的pH易使净化后高铈酸铵在蒸发结晶过程中增加铈的损失;之后采用精密滤布过滤溶液,去除溶液中的细微粒固体杂质,精密滤布的尺寸不小于2000目,值得说明的是,较小的滤布孔径尺寸有利于去除溶液中更多的细微粒杂质颗粒,但会增加溶液的过滤难度;所得滤液用于下一步钾离子杂质的深度去除。

[0040] 上述步骤一中粗高铈酸铵产品为99.0%的合格品高铈酸铵或99.90%的一等品高铈酸铵,或高铈酸铵溶液经过蒸发结晶后高铈酸铵的含量不低于99.0%的产品,值得说明的是,高铈酸铵产品较低的杂质含量及较高的高铈酸铵含量,有利于提高单位体积或单位时间的样品处理量。

[0041] 上述步骤一中粗高铈酸铵产品溶于高纯水中形成的高铈酸铵溶液,其金属铈的含量为5-30g/L,优选金属铈含量为10-15g/L,值得说明的是,相同的粗高铈酸铵产品配制成较低金属铈含量的溶液,杂质离子被相同倍数的稀释,溶液体积增大,浓度变低,从而提高单位时间溶液的处理量,较高金属铈含量的溶液杂质离子相同倍数的增加,降低了单位时间溶液处理量。

[0042] 步骤二、高铈酸铵溶液中钾离子的选择性深度吸附脱出

[0043] 先将新型分子识别阳离子树脂采用高纯水进行充分溶胀,高纯水的体积为树脂体积的1-4倍,为确保溶胀效果,溶胀时间优选为2-10h;溶胀结束后采用60目316L筛子进行过滤洗涤,将过滤后的树脂采用优级纯氨水进行碱浸转型,氨水浓度优选为2-10%,转型时间优选为24-48h;转型结束后采用高纯水将树脂洗涤至偏中性,使洗涤结束后的树脂pH值与步骤一过滤后的高铈酸铵溶液保持基本一致;将洗涤后的新型分子识别阳离子树脂装入吸附柱,将过滤后的高铈酸铵溶液经过吸附柱,检测流出液中钾离子的含量,保证其符合要求后用于蒸发结晶高铈酸铵,或者也可以根据蒸发结晶高铈酸铵中的钾含量确定溶液吸附处理量。

[0044] 上述步骤二中新型分子识别阳离子树脂为氯甲基化的聚苯乙烯氯球接枝18冠6衍生物所得分子识别阳离子树脂,其18冠6衍生物为带有羟基或胺基官能团的衍生物,优选为羟基苯18冠6、胺基苯18冠6、3-羟基二苯并18冠6、3-胺基二苯并18冠6、3-羟基环己基18冠6、3-胺基环己基18冠6中的任意一种。

[0045] 上述新型分子识别阳离子树脂的合成过程为:向玻璃反应器中加入氯球,加入氯球体积2-5倍的非质子、非氨基有机溶剂,优选DMF,加入氯球中氯摩尔数1.2-1.5倍的胺基化18冠6或羟基化18冠6,加入碱性物质调节溶液为碱性,其碱性物质优选为碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠等不含钾的碱,在室温至25℃-60℃时反应2-5h,优选反应温度为60℃,反应结束后用乙醇洗涤冠醚树脂即得新型分子识别阳离子树脂。

[0046] 上述步骤二中将洗涤后的新型分子识别阳离子树脂装入吸附柱,实验室所用吸附柱可选用市售标准吸附柱,如内径为25mm、高为300mm的吸附柱;工业生产所用的吸附柱的直径为0.3-1.0m,高度不大于2m,并可根据实际情况进行调节。所述过滤后的高铈酸铵溶液经过吸附柱时的滤液速率为5-30BV,值得说明的是,高铈酸铵溶液中较低的钾离子浓度(小于20ppm)可以提高吸附速率(15-30BV),从而提高吸附柱的使用效率;较高的钾离子浓度

(大于20ppm)可以降低吸附流速以保证钾离子的吸附效果。

[0047] 步骤三、新型分子识别阳离子树脂的再生

[0048] 在吸附柱流出液中钾离子含量达到临界值后,将吸附柱断开用于新型分子识别阳离子树脂的再生,先采用优级纯氨水配置成钾离子解析液,氨水浓度为1.0-10%,较高的氨水浓度可以加快冠醚树脂中钾的解析速率,但是过高的氨水浓度易引起氨挥发恶化操作环境,因此氨水浓度进一步优选为1.5-5%;接着将钾离子解析液从上至下定速加入吸附柱中使树脂上的钾充分解析至溶液中,其解析液的流速优选为1.5-5BV,解析体积为5-10BV;再将解析后的树脂采用超纯水进行洗涤至偏碱性,洗涤后的pH值应与过滤后的高铯酸铵溶液保持一致,即可用于下一次高铯酸铵溶液中钾离子的选择性分离,完成了新型分子识别阳离子树脂的再生。

[0049] 上述步骤三中吸附柱流出液中钾离子含量达到的临界值是指吸附后的高铯酸铵溶液采用常规蒸发结晶工艺所得高铯酸铵产品中钾含量不大于10ppm,优选流出液中钾含量小于0.1ppm。

[0050] 步骤四、吸附净化后液蒸发结晶高纯高铯酸铵

[0051] 向新型分子识别阳离子树脂净化后的高铯酸铵溶液中加入氧化剂,所述氧化剂为优级纯的双氧水,避免引入杂质离子,其加入量为溶液体积的1-5%;然后调节溶液的碱度,调节溶液的碱度时优选采用优级纯氨水将溶液pH值调至10-12;接着采用降压蒸发形式将溶液浓缩至表面有少量晶膜,再将浓液取出先冷却至室温,再二次冷却至-5-0℃育晶结出高铯酸铵。

[0052] 下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。

[0053] 实施例1

[0054] 步骤一、高铯酸铵溶液的制备

[0055] 将30克99.0%合格品粗高铯酸铵产品溶于4L高纯水中形成高铯酸铵溶液,采用优级纯氨水将高铯酸铵溶液pH值调至8左右,再用2000目精密滤布真空过滤溶液,去除细微粒固体杂质,所得滤液用于下一步钾离子杂质的去除。

[0056] 步骤二、高铯酸铵溶液中钾离子的选择性深度吸附脱出

[0057] 先将100ml新型分子识别阳离子树脂加入500ml烧杯中,加入100ml高纯水充分溶胀2h,溶胀结束后采用60目316L筛子进行过滤洗涤,再将过滤后的树脂采用优级纯氨水配制的10%的稀氨水碱浸转型48h,转型结束后再采用高纯水将树脂洗涤至pH值为8左右,将洗涤后的树脂装入25mm×300mm的吸附柱中,将过滤后的高铯酸铵溶液按5BV的流速自上而下经过吸附柱,检测流出液中钾离子的含量,流出液约为4L,钾离子的含量小于0.1ppm。

[0058] 其中新型分子识别阳离子树脂的合成过程为:将100ml溶胀过的氯球加入到玻璃反应器中,加入200mlDMF溶剂并搅拌,加入0.24mol羟基苯18冠6,加入碳酸钠控制体系pH值为13左右,在25℃的反应温度下搅拌反应3h,反应结束后用乙醇洗涤冠醚树脂即得新型分子识别阳离子树脂。

[0059] 步骤三、新型分子识别阳离子树脂的再生

[0060] 在吸附柱流出液中钾离子含量达到临界值后,将吸附柱断开用于新型分子识别阳离子树脂的再生,先采用浓度为1.0%的优级纯氨水配置成钾离子解析液,将钾离子解析液按1.5BV的流速从上至下加入吸附柱中,解析体积为5BV,使树脂上的钾充分解析至溶液中,

再用超纯水将解析后的树脂洗涤至pH值为8左右,即可用于下一次高铯酸铵溶液中钾离子的选择性分离。

[0061] 步骤四、吸附净化后液蒸发结晶高纯高铯酸铵

[0062] 向新型分子识别阳离子树脂净化后的高铯酸铵溶液中加入40ml优级纯的双氧水,采用优级纯氨水将溶液pH值调至10左右,采用降压蒸发形式将溶液浓缩至表面有少量晶膜,趁热转入1L烧杯中冷却,再放入不锈钢内胆低温实验箱控制其冷却温度为-5℃并育晶10h,过滤结晶后真空烘干,根据YS/T902-2013检测钾含量为5ppm。

[0063] 实施例2

[0064] 步骤一、高铯酸铵溶液的制备

[0065] 将100克99.0%一等品高铯酸铵溶于2.5L高纯水中形成高铯酸铵溶液,用高纯氨气通过空气分布器将高铯酸铵溶液pH值调至11左右,再用8000目精密滤布真空过滤溶液,去除细微粒固体杂质,所得滤液用于下一步钾离子杂质的去除。

[0066] 步骤二、高铯酸铵溶液中钾离子的选择性深度吸附脱出

[0067] 先将50ml新型分子识别阳离子树脂加入200ml烧杯中,加入100ml高纯水充分溶胀10h,溶胀结束后采用60目316L筛子进行过滤洗涤,再将过滤后的树脂采用优级纯氨水配制的8%的稀氨水碱浸转型24h,转型结束后再采用高纯水将树脂洗涤至pH值为11左右,将洗涤后的树脂装入25mm×300mm的吸附柱中,将过滤后的高铯酸铵溶液按15BV的流速自上而下经过吸附柱,检测流出液中钾离子的含量,流出液约为2.5L。

[0068] 其中新型分子识别阳离子树脂的合成过程为:将50ml溶胀过的氯球加入到玻璃反应器中,加入250mlDMF溶剂并搅拌,加入0.30mol氨基苯18冠6,加入碳酸氢钠控制体系pH值为12左右,在60℃的反应温度下搅拌反应2h,反应结束后用乙醇洗涤冠醚树脂即得新型分子识别阳离子树脂。

[0069] 步骤三、新型分子识别阳离子树脂的再生

[0070] 在吸附柱流出液中钾离子含量达到临界值后,将吸附柱断开用于新型分子识别阳离子树脂的再生,先采用浓度为1.5%的优级纯氨水配置成钾离子解析液,将钾离子解析液按2BV的流速从上至下加入吸附柱中,解析体积为7BV,使树脂上的钾充分解析至溶液中,再用超纯水将解析后的树脂洗涤至pH值为11左右,即可用于下一次高铯酸铵溶液中钾离子的选择性分离。

[0071] 步骤四、吸附净化后液蒸发结晶高纯高铯酸铵

[0072] 向新型分子识别阳离子树脂净化后的高铯酸铵溶液中加入50ml优级纯的双氧水,采用优级纯氨水将溶液pH值调至11左右,采用降压蒸发形式将溶液浓缩至表面有少量晶膜,趁热转入2L烧杯中冷却,再放入不锈钢内胆低温实验箱控制其冷却温度为-4℃并育晶15h,过滤结晶后真空烘干,根据YS/T902-2013检测钾含量为2ppm。

[0073] 实施例3

[0074] 步骤一、高铯酸铵溶液的制备

[0075] 将100克99.0%合格品高铯酸铵溶于5L高纯水中形成高铯酸铵溶液,用优级纯氨水将高铯酸铵溶液pH值调至9左右,再用5000目精密滤布真空过滤溶液,去除细微粒固体杂质,所得滤液用于下一步钾离子杂质的去除。

[0076] 步骤二、高铯酸铵溶液中钾离子的选择性深度吸附脱出

[0077] 先将100ml新型分子识别阳离子树脂加入500ml烧杯中,加入300ml高纯水充分溶胀8h,溶胀结束后采用60目316L筛子进行过滤洗涤,再将过滤后的树脂采用优级纯氨水配制的2%的稀氨水碱浸转型36h,转型结束后再采用高纯水将树脂洗涤至pH值为9左右,将洗涤后的树脂装入25mm×300mm的吸附柱中,将过滤后的高铈酸铵溶液按20BV的流速自上而下经过吸附柱,检测流出液中钾离子的含量,流出液约为5L,钾离子含量为0.08ppm。

[0078] 其中新型分子识别阳离子树脂的合成过程为:将100ml溶胀过的氯球加入到玻璃反应器中,加入300mlDMF溶剂并搅拌,加入0.27mol的3-羟基二苯并18冠6,加入NaOH控制体系pH值为14左右,在40℃的反应温度下搅拌反应3h,反应结束后用乙醇洗涤冠醚树脂即得新型分子识别阳离子树脂。

[0079] 步骤三、新型分子识别阳离子树脂的再生

[0080] 在吸附柱流出液中钾离子含量达到临界值后,将吸附柱断开用于新型分子识别阳离子树脂的再生,先采用浓度为10%的优级纯氨水配置成钾离子解析液,将钾离子解析液按5BV的流速从上至下加入吸附柱中,解析体积为10BV,使树脂上的钾充分解析至溶液中,再用超纯水将解析后的树脂洗涤至pH值为9左右,即可用于下一次高铈酸铵溶液中钾离子的选择性分离。

[0081] 步骤四、吸附净化后液蒸发结晶高纯高铈酸铵

[0082] 向新型分子识别阳离子树脂净化后的高铈酸铵溶液中加入150ml优级纯的双氧水,采用优级纯氨水将溶液pH值调至12左右,采用降压蒸发形式将溶液浓缩至表面有少量晶膜,趁热转入2L烧杯中冷却,再放入不锈钢内胆低温实验箱控制其冷却温度为-3℃并育苗8h,过滤结晶后真空烘干,根据YS/T902-2013检测钾含量为4ppm。

[0083] 实施例4

[0084] 步骤一、高铈酸铵溶液的制备

[0085] 将100克99.0%一等品高铈酸铵溶于7L高纯水中形成高铈酸铵溶液,用优级纯氨水将高铈酸铵溶液pH值调至10左右,再用10000目精密滤布真空过滤溶液,去除细微粒固体杂质,所得滤液用于下一步钾离子杂质的去除。

[0086] 步骤二、高铈酸铵溶液中钾离子的选择性深度吸附脱出

[0087] 先将100ml新型分子识别阳离子树脂加入500ml烧杯中,加入400ml高纯水充分溶胀6h,溶胀结束后采用60目316L筛子进行过滤洗涤,再将过滤后的树脂采用优级纯氨水配制的6%的稀氨水碱浸转型30h,转型结束后再采用高纯水将树脂洗涤至pH值为10左右,将洗涤后的树脂装入25mm×300mm的吸附柱中,将过滤后的高铈酸铵溶液按25BV的流速自上而下经过吸附柱,检测流出液中钾离子的含量,流出液约为7L。

[0088] 其中新型分子识别阳离子树脂的合成过程为:将100ml溶胀过的氯球加入到玻璃反应器中,加入400mlDMF溶剂并搅拌,加入0.28mol的3-氨基二苯并18冠6,加入碳酸钠控制体系pH值为13左右,在50℃的反应温度下搅拌反应4h,反应结束后用乙醇洗涤冠醚树脂即得新型分子识别阳离子树脂。

[0089] 步骤三、新型分子识别阳离子树脂的再生

[0090] 在吸附柱流出液中钾离子含量达到临界值后,将吸附柱断开用于新型分子识别阳离子树脂的再生,先采用浓度为5%的优级纯氨水配置成钾离子解析液,将钾离子解析液按4BV的流速从上至下加入吸附柱中,解析体积为10BV,使树脂上的钾充分解析至溶液中,再

用超纯水将解析后的树脂洗涤至pH值为9左右,即可用于下一次高铯酸铵溶液中钾离子的选择性分离。

[0091] 步骤四、吸附净化后液蒸发结晶高纯高铯酸铵

[0092] 向新型分子识别阳离子树脂净化后的高铯酸铵溶液中加入280ml优级纯的双氧水,采用优级纯氨水将溶液pH值调至10左右,采用降压蒸发形式将溶液浓缩至表面有少量晶膜,趁热转入2L烧杯中冷却,再放入不锈钢内胆低温实验箱控制其冷却温度为-2℃并育晶5h,过滤结晶后真空烘干,根据YS/T902-2013检测钾含量为3ppm。

[0093] 实施例5

[0094] 步骤一、高铯酸铵溶液的制备

[0095] 将70克99.0%合格品高铯酸铵溶于5L高纯水中形成高铯酸铵溶液,用高纯氨气通过分布器将高铯酸铵溶液pH值调至10左右,再用8000目精密滤布真空过滤溶液,去除细微粒固体杂质,所得滤液用于下一步钾离子杂质的去除。

[0096] 步骤二、高铯酸铵溶液中钾离子的选择性深度吸附脱出

[0097] 先将50ml新型分子识别阳离子树脂加入200ml烧杯中,加入75ml高纯水充分溶胀4h,溶胀结束后采用60目316L筛子进行过滤洗涤,再将过滤后的树脂采用优级纯氨水配制的4%的稀氨水碱浸转型45h,转型结束后再采用高纯水将树脂洗涤至pH值为10左右,将洗涤后的树脂装入25mm×300mm的吸附柱中,将过滤后的高铯酸铵溶液按30BV的流速自上而下经过吸附柱,检测流出液中钾离子的含量,流出液约为5L。

[0098] 其中新型分子识别阳离子树脂的合成过程为:将50ml溶胀过的氯球加入到玻璃反应器中,加入100mlDMF溶剂并搅拌,加入0.24mol的3-氨基环己基18冠6,加入碳酸氢钠控制体系pH值为12左右,在45℃的反应温度下搅拌反应5h,反应结束后用乙醇洗涤冠醚树脂即得新型分子识别阳离子树脂。

[0099] 步骤三、新型分子识别阳离子树脂的再生

[0100] 在吸附柱流出液中钾离子含量达到临界值后,将吸附柱断开用于新型分子识别阳离子树脂的再生,先采用浓度为10%的优级纯氨水配置成钾离子解析液,将钾离子解析液按5BV的流速从上至下加入吸附柱中,解析体积为10BV,使树脂上的钾充分解析至溶液中,再用超纯水将解析后的树脂洗涤至pH值为9左右,即可用于下一次高铯酸铵溶液中钾离子的选择性分离。

[0101] 步骤四、吸附净化后液蒸发结晶高纯高铯酸铵

[0102] 向新型分子识别阳离子树脂净化后的高铯酸铵溶液中加入250ml优级纯的双氧水,采用优级纯氨水将溶液pH值调至11左右,采用降压蒸发形式将溶液浓缩至表面有少量晶膜,趁热转入2L烧杯中冷却,再放入不锈钢内胆低温实验箱控制其冷却温度为-1℃并育晶4h,过滤结晶后真空烘干,根据YS/T902-2013检测钾含量为4ppm。

[0103] 实施例6

[0104] 步骤一、高铯酸铵溶液的制备

[0105] 将100克99.0%合格品高铯酸铵溶于5L高纯水中形成高铯酸铵溶液,用优级纯氨水将高铯酸铵溶液pH值调至9左右,再用5000目精密滤布真空过滤溶液,去除细微粒固体杂质,所得滤液用于下一步钾离子杂质的去除。

[0106] 步骤二、高铯酸铵溶液中钾离子的选择性深度吸附脱出

[0107] 先将100ml新型分子识别阳离子树脂加入500ml烧杯中,加入300ml高纯水充分溶胀8h,溶胀结束后采用60目316L筛子进行过滤洗涤,再将过滤后的树脂采用优级纯氨水配制的2%的稀氨水碱浸转型36h,转型结束后再采用高纯水将树脂洗涤至pH值为9左右,将洗涤后的树脂装入25mm×300mm的吸附柱中,将过滤后的高铈酸铵溶液按20BV的流速自上而下经过吸附柱,检测流出液中钾离子的含量,流出液约为5L,钾离子含量为0.08ppm。

[0108] 其中新型分子识别阳离子树脂的合成过程为:将100ml溶胀过的氯球加入到玻璃反应器中,加入300mlDMF溶剂并搅拌,加入0.27mol的3-羟基二苯并18冠6,加入NaOH控制体系pH值为14左右,在40℃的反应温度下搅拌反应3h,反应结束后用乙醇洗涤冠醚树脂即得新型分子识别阳离子树脂。

[0109] 步骤三、新型分子识别阳离子树脂的再生

[0110] 在吸附柱流出液中钾离子含量达到临界值后,将吸附柱断开用于新型分子识别阳离子树脂的再生,先采用浓度为10%的优级纯氨水配置成钾离子解析液,将钾离子解析液按5BV的流速从上至下加入吸附柱中,解析体积为10BV,使树脂上的钾充分解析至溶液中,再用超纯水将解析后的树脂洗涤至pH值为9左右,即可用于下一次高铈酸铵溶液中钾离子的选择性分离。

[0111] 步骤四、吸附净化后液蒸发结晶高纯高铈酸铵

[0112] 向新型分子识别阳离子树脂净化后的高铈酸铵溶液中加入150ml优级纯的双氧水,采用优级纯氨水将溶液pH值调至12左右,采用降压蒸发形式将溶液浓缩至表面有少量晶膜,趁热转入2L烧杯中冷却,再放入不锈钢内胆低温实验箱控制其冷却温度为0℃并育晶8h,过滤结晶后真空烘干,根据YS/T902-2013检测钾含量。

[0113] 实施例7

[0114] 粗高铈酸铵中钾含量为ppm级别,所合成树脂用于吸附粗高铈酸铵溶液中钾离子,可以处理20000倍以上体积的高铈酸铵溶液,较难达到树脂吸附钾离子至饱和状态,为了考察合成树脂的解析性能,本实例采用树脂吸附硫酸钾溶液中的钾离子,以考察树脂的解析能力。

[0115] 步骤一、高铈酸铵溶液的制备

[0116] 将27.0克的优级纯硫酸钾采用高纯水配制成20L溶液,用高纯氨气通过分布器将溶液pH值调至10左右,再用8000目精密滤布真空过滤溶液,采用实施例1中使用过的树脂继续吸附钾离子,按8BV的流速自上而下经过吸附柱,将20L溶液全部处理完,所有尾液混合到一起后钾离子浓度为11.20ppm,钾离子的吸附率达到97%。

[0117] 将上述树脂分成4份,每份约25ml,将其分别装入容积为50ml的吸附柱:(1)用优级纯的氨水配置1.0%的解析液,按1.5BV流速将解析液从上至下定速加入吸附柱,共计解析5BV,检测计算钾离子的解析率为97.2%;(2)用优级纯的氨水配置1.5%的解析液,按5BV流速将解析液从上至下定速加入吸附柱,共计解析10BV,检测计算钾离子的解析率为95.3%;(3)用优级纯的氨水配置10%的解析液,按2BV流速将解析液从上至下定速加入吸附柱,共计解析8BV,检测计算钾离子的解析率为98.5%;(4)用优级纯的氨水配置5%的解析液,按3BV流速将解析液从上至下定速加入吸附柱,共计解析6BV,检测计算钾离子的解析率为98.1%;

[0118] 所合成树脂对高铈酸铵溶液中的钾离子具有选择性吸附能力,通过吸附处理后的

高铈酸铵溶液结晶蒸发所得高铈酸铵中钾含量均低于10ppm,满足优等品高铈酸铵的要求,树脂通过强化吸附钾离子后,通过氨水解析钾离子具有很高的解析率,表明该类新型和成树脂可以循环利用。