

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.07.012

含铀钍氯化稀土溶液中离子交换法提铀

曹笑豪,曹令华,张海燕,李大炳,王皓,任燕,赵凤岐,舒祖骏

(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘要:提出了一种利用铀酰离子与 Cl^- 的络合,从高稀土低铀的含氯体系浸出液中分离提取铀而将大部分的稀土元素和钍留在浸出液中的离子交换法。研究了离子吸附过程中体系 pH 和氯离子浓度等对吸附效果的影响。结果表明,在反应 $\text{pH}=0\sim 1$ 、 Cl^- 浓度 7 mol/L 的优化条件下,饱和树脂对铀的吸附量能够达到 43.34 mg/g。后续采用 7 mol/L HCl 溶液酸洗和去离子水淋洗,回收钍和稀土的同时实现了铀的分离提取。该技术不改变传统稀土提取工艺流程,仅增加铀提取工艺技术单元,可实现铀的分离与浓缩,具有工艺流程短、不影响原有稀土提取工艺和矿产最大化利用的特点。

关键词:铀;钍;稀土;氯离子;树脂;离子吸附

中图分类号:TL212.1⁺2;TF845

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)07-0091-06

Uranium Extraction from Rare Earth Chloride Solution Containing Uranium and Thorium by Ion Exchange Method

CAO Xiaohao, CAO Linghua, ZHANG Haiyan, LI Dabing, WANG Hao,
REN Yan, ZHAO Fengqi, SHU Zujun

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering Metallurgy, Beijing 101149, China)

Abstract: A new ion exchange method based on the complexation of uranyl ions with Cl^- was proposed to separate and extract uranium from the chloride containing leaching solution of high concentration rare earth and low concentration uranium, while leaving most of the rare earth elements and thorium in the leaching solution. The effects of pH value and chloride ion concentration on the adsorption were studied. The results show that under the optimal conditions of $\text{pH}=0\sim 1$ and Cl^- concentration of 7 mol/L, the adsorption capacity of uranium by saturated resin can reach 43.34 mg/g. Subsequently, 7 mol/L HCl solution was used for acid washing, followed by elution with deionized water to recover thorium and rare earths while achieving uranium separation and extraction. This technology does not change the traditional rare earth extraction process, but only adds the technical unit of uranium extraction process, which can realize the separation and enrichment of uranium, and has the characteristics of short process, no impact on original rare earth extraction process, and maximize the utilization of minerals.

Key words: uranium; thorium; rare earth; chloride ion; resin; ion adsorption

独居石也被称作“磷铈镧矿”,是稀土金属矿的主要矿物之一,除稀土含量约为 60%~65%以外,

还含有品位 14%~24% 的钍和品位 0.4%~1.0% 左右的铀^[1]。独居石精矿最常用的加工工艺是碱法

收稿日期:2024-01-23

基金项目:国家自然科学基金核技术联合基金资助项目(U2067201,U2267225);中核集团领创科研项目(CNNC-JCYJ-202211)

作者简介:曹笑豪(1990-),男,回族,硕士,工程师;通信作者:曹令华(1989-),女,硕士,工程师

处理,再用盐酸优溶,获得氯化稀土,相关的稀土分离生产工艺已经非常成熟^[2-3]。而铈作为一种核能资源具有重要的战略价值和经济价值,加之近年来稀土价格的上升,从稀土金属中分离并回收铈有着很高的必要性^[4]。为了规范稀土行业管理,国家已明令禁止开采单一的独居石矿,并对稀土行业“三废”的排放提出了更高的要求^[5]。现有的独居石处理工艺,包括盐酸优溶^[6]和全溶工艺^[7-8],均需要根据排放要求进行相应的调整。

根据相关资料,独居石溶解液中的铈酰离子在 $\text{pH} > 3.5$ 时便水解产生沉淀^[9],而钍亦是在 $\text{pH} > 3$ 时产生沉淀^[10],用常规的化学沉淀法无法将二者分离。铈的分离和提取通常是利用其可以和一些酸根离子络合形成铈酰阴离子,再通过阴离子萃取剂或阴离子树脂使之与其他金属阳离子杂质分开。由于硫酸铈酰络阴离子的稳定常数在强酸中较高^[11],常规铈的浸出和分离通常是在硫酸体系下完成的^[12],这与传统稀土水冶中的盐酸体系有所不同。

牛玉清等^[13]和王肇国等^[14]用氯化铵溶液将树脂吸附的硫酸铈酰转型为氯化铈酰后再水淋洗的方法,省去贫树脂转型的步骤,得到铈浓度较高的淋洗合格液。基于盐酸优溶独居石碱饼回收氯化稀土的工艺流程,为了分离回收其中的铈元素,同时解决放射性尾渣的污染问题,倾向于直接在氯离子体系内完成铈的分离提取,同时免去树脂和稀土的转型,因此需要对氯化铈酰阴离子的稳定条件进行深入研究。

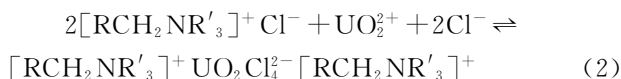
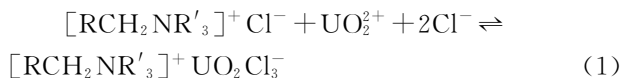
1 试验原理及方法

1.1 氯化铈酰离子的络合原理

酸性溶液中,铈通常以铈酰离子的形式存在, UO_2^{2+} 形成络合物的倾向很强,它能与很多无机和有机配位体形成络合物。而由于硫酸根与铈酰离子的配位能力较强,离子交换所处理的料液大部分是硫酸浸取液或浸取矿浆。铈在硫酸溶液中,按 pH 和硫酸根浓度的不同,它可以阳离子的形式存在,也可以络阴离子的形式存在,已有大量关于树脂吸附硫酸铈酰试验和生产方面的报道。盐酸体系中也具有同样的性质,虽然它们的阴离子络合物稳定常数较小,远小于 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$,但在一定条件下,亦可以与 UO_2^{2+} 形成 UO_2Cl_3^- 、 $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ 络阴离子^[15]。

综上所述,可以尝试适当增大溶液中的氯离子

浓度使铈酰离子转变为阴离子,从而被阴离子树脂强烈吸附。其反应平衡方程式为:



1.2 试验原料及设备

试验原料的制备方法在张海燕等^[7]的相关文献中有所提及:独居石经过 NaOH 溶液加热溶解后得到氢氧化物滤饼、再用盐酸浸出后过滤所得的清液,即为吸附原液。该氯离子体系吸附原液中主要元素(RE 代表稀土元素,下同)的含量为:U 1.29 g/L、 H^+ 1.15 mol/L Cl^- 249.4 g/L、Th 26.4 g/L、Fe 5.36 g/L、 ΣRE 229 g/L。

试验试剂:浓盐酸、氢氧化钠、氯化钠、三氯化铁均为分析纯;特种树脂 DF-1 由核工业北京化工冶金研究院自制。

仪器设备:SHJ-6C 水浴恒温磁力搅拌器、PHS-3C pH 计。

1.3 试验方法

经文献调研及试验过程中发现, pH 、反应时间、氯离子浓度及铁离子浓度等因素均对树脂吸附效果带来一定影响^[16-17]。在确定所使用的离子交换树脂后,通过单因素试验分别考察上述条件变化对离子交换吸附铈效果的影响。

2 试验结果与讨论

2.1 吸附时间对吸附效果的影响

首先为了掌握树脂的传质性能,得到离子交换的最佳吸附时间,从而方便后续对树脂提铈影响因素的定性分析,开展了树脂的吸附时间与树脂吸附 U 平衡容量的关系的研究。取 DF-1 树脂加入到过量吸附原液中,缓慢搅拌,间隔取样,取样时间分别为 1/3、2/3、1、2、4、6、9、12、24、72 h。图 1 为 DF-1 树脂接触时间与树脂平衡容量关系图。

从图 1 曲线的趋势可知,树脂 DF-1 吸附饱和时间至少需要 24 h 以上,吸附树脂的铈饱和容量可达到 40 mg/g 以上(树脂吸附容量为单位质量的干燥树脂所能吸附相应元素的质量,单位简化为 mg/g)。然而 24 h 后树脂吸附铈的容量随着吸附时间升高的幅度十分有限,树脂吸附效果提升的经济性不强,因此,选择吸附时间 24 h 较为适宜。

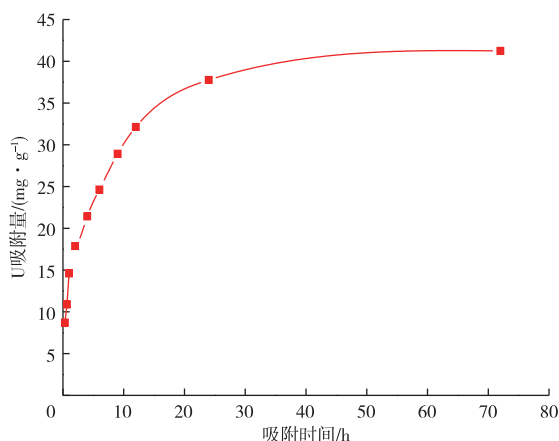


图 1 DF-1 树脂吸附时间与平衡容量关系曲线
Fig. 1 Relationship curve between DF-1 resin adsorption time and equilibrium capacity

2.2 反应体系 pH 对吸附效果的影响

取 5 份吸附原液,其中 4 份分别缓慢加入不同质量 NaOH 粉末,补少量去离子水定容搅拌,分别调节 pH 至 1.09、1.61、2.18、3.00,各加入少量树脂反应 24 h。不同 pH 下树脂对 U、Th、Fe、RE 的吸附情况如图 2 所示。树脂对 Th 离子的吸附对 pH 的变化不敏感。RE 和 U 的吸附量则随着 pH 的升高而有少量增加。Fe³⁺ 的吸附在 pH 小于 2 时变化不大,而在大于 2 时 Fe 离子的吸附明显减小,这是由于 Fe³⁺ 在 pH>2.87 时开始发生水解反应,从而破坏 Fe³⁺ 与 Cl⁻ 的络合反应,使得 Fe 络阴离子重新变成阳离子而从阴离子树脂上剥离。随着 Fe³⁺ 的剥离,树脂可以继续吸附 U 及 RE 络阴离子,故而 U 和 RE 的吸附会有小幅的增强。在盐酸浸出的过程中,余酸浓度大于 1 mol/L,浸出率相对较高。而 U 络合离子的吸附受溶液 pH 影响相对较小,且因稀土产品对其他金属离子杂质有较高标准,实际生产中不能用纯碱等调节酸度,故而保持 pH 在 0~1 内酸浸得到吸附原液有着更高的投入/产出比。

2.3 Cl⁻ 浓度对吸附效果的影响

据文献报道,为了能让阴离子树脂吸附溶液中微量铀而不吸附其他阳离子,可以增大溶液中酸根阴离子的浓度,使其与铀酰离子络合生成酸化铀酰阴离子。在盐酸体系中,由于氯化铀酰络合物的平衡常数较低,高浓度的氯根离子才能使铀酰离子生成 UO₂Cl₃⁻ 和 UO₂Cl₄²⁻ 而被树脂强烈吸附。

试验取吸附原液分别加入不同量的 1.3 g/L 铀溶液稀释,铀浓度控制在 1.3 g/L 左右,制成 Cl⁻ 浓

度分别为 2.92、3.89、4.66、5.83、6.36、7.04 mol/L 的吸附液。取少量树脂分别加入到不同 Cl⁻ 浓度的吸附原液中搅拌吸附。不同 Cl⁻ 浓度下各金属离子的吸附结果如图 3 所示。

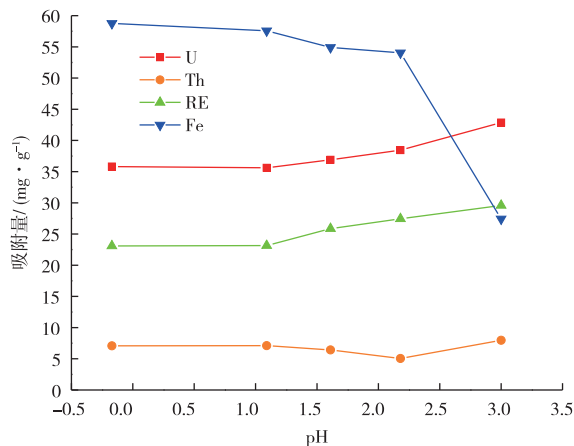


图 2 反应体系 pH 对吸附效果的影响
Fig. 2 Effect of pH value on adsorption efficiency

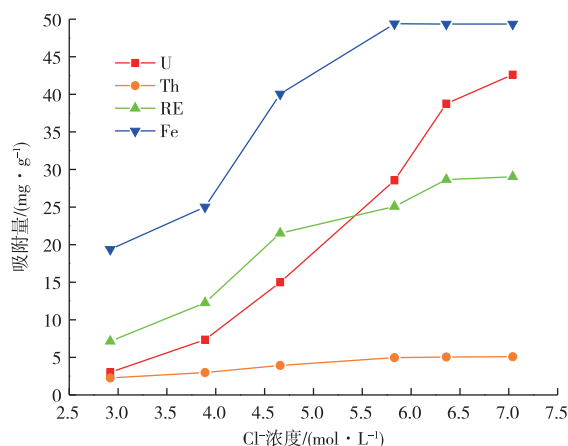


图 3 Cl⁻ 浓度对吸附效果的影响
Fig. 3 Effect of Cl⁻ concentration on adsorption efficiency

由图 3 可以看出,随体系 Cl⁻ 浓度的增加,U 的吸附量逐渐增加,在 5~7 mol/L 时生成氯化铀酰络阴离子 UO₂Cl₄²⁻,被阴离子交换树脂强烈地吸附,7 mol/L 左右的 Cl⁻ 溶液中 U 吸附量约为 42.76 mg/g。Th 的吸附量变化不明显,一方面说明 Th 以阳离子的形式存在,另一方面考虑到树脂中的 Th 是以夹带而非吸附的形式存在。

在浓度很高的盐酸溶液中,Fe³⁺ 与 Cl⁻ 可以形成配合物^[18]:



由此可见,在该吸附原液中,铁主要以阴离子配合物形式存在。但是树脂对 FeCl_4^- 的亲合力不如铀的阴离子配合物,由于竞争,树脂上的铁可以被铀取代,直到达到一定程度的平衡为止。因此,在铀的饱和树脂上总有铁的存在。

稀土中部分元素离子,如 Ce 等也能像 Fe 一样形成阴离子配合物从而被树脂吸附^[19]。这里应当强调,溶液中稀土浓度很高,约为 1.64 mol/L (RE 相对原子质量以 140 计),而 U 仅 0.005 4 mol/L,是 U 浓度的 300 倍左右,而树脂上的吸附量只有 U 的 3/4。这说明 RE 本身分配系数低于 U,但由于浓度很高,仍然有一定量的稀土被树脂所吸附。

2.4 Fe^{3+} 浓度对吸附效果的影响

为了证实上述关于铁络合阴离子对树脂吸附铀的影响,针对铀和铁的竞争吸附进行验证试验。向吸附原液中补加三氯化铁至铁浓度分别为 0.60、1.16、1.72、2.28、2.84、5.36 g/L,分别加入少量树脂进行搅拌吸附,反应 24 h,试验结果如图 4 所示。

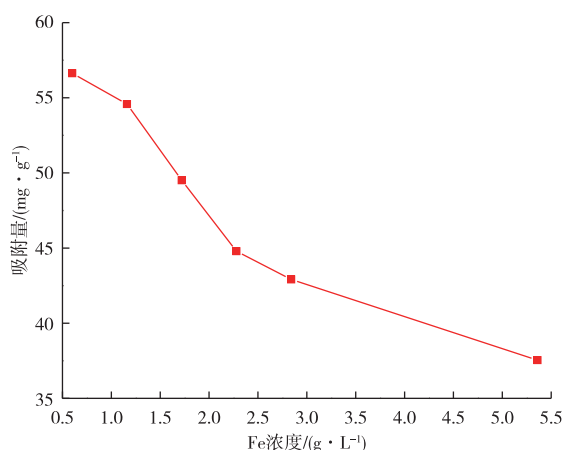


图 4 Fe 浓度对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of Fe concentration on adsorption efficiency

从图 4 可以看出,随着吸附原液中铁浓度的升高,负载树脂上的铀含量降低,当吸附原液铁浓度由 5.36 g/L 降低到 0.60 g/L 时,负载树脂上的铀含量由 37.5 mg/g 提高到 56.6 mg/g,增幅达 50.9%。试验结果证明了吸附原液中铁浓度的高低是导致铀吸附量变化的主要原因之一。

根据试验结果,吸附原液铁浓度在 1 g/L 以下,铀络合离子的树脂吸附率明显较高。这需要在独居石的选矿过程中加以控制,尽量避免铁杂质掺入。

2.5 树脂的静态饱和吸附及酸洗淋洗

将少量树脂放入吸附原液中搅拌静置 24 h (已

调整吸附原液 Cl^- 浓度至 7 mol/L、pH 为 0.5 左右),错流吸附多次后滤出得到饱和树脂。取饱和树脂加入 7 mol/L 盐酸溶液中,缓慢搅拌 2 h 后滤出得到酸洗后的树脂。酸洗的饱和树脂滤干后加入足量去离子水中搅拌 2 h,取出得到淋洗后的树脂。饱和和负载树脂及其酸洗淋洗数据如表 1 所示。

表 1 饱和和负载树脂及酸洗、水洗后树脂的各元素含量

项目	U	Th	Fe	ΣRE
饱和树脂	43.34	4.80	87.00	26.58
树脂酸洗后	43.18	1.50	76.80	8.38
树脂淋洗后	0.09	0.01	0.31	0.04

从表 1 可以看出,在上述优化条件下错流吸附,饱和树脂上的 U 吸附量可达 43.34 mg/g。以 7 mol/L 的盐酸酸洗树脂,由于稀土吸附的分配系数较低,约有 2/3 的稀土从树脂上被酸洗下来,树脂中夹带的 Th 也有 2/3 被洗去,而分配系数较大的 U 则基本保留在了树脂上,未见明显变化。相较于吸附原液 U 和 RE 的摩尔比约为 1 : 300,经过离子交换提铀后,淋洗合格液中 U 和 RE 的摩尔比变为 3 : 1。有效地从稀土、钍溶液中提取铀,使得化学性质相似的 U 和 Th 实现分离,提高铀、钍的回收率,实现了矿产利用率的提高。

酸洗后,再用去离子水淋洗树脂,如式(1)、(2)所示,当溶液中的 Cl^- 浓度降低时,反应平衡向反方向移动,氯化铀酰络阴离子重新成为铀酰阳离子,达到解吸铀的目的。而后利用 Fe^{3+} 和 UO_2^{2+} 化学性质的不同进行沉淀分离,已有对该体系下 U 淋洗尾液中各杂质的去除研究^[20]。

3 结论

1) 利用铀酰离子的络合,离子交换法从高稀土低铀的含氯体系浸出液中分离提取铀的优化条件为:氯离子浓度 7 mol/L、体系 pH 在 0~1。此条件下,铀的吸附量达到 43.34 mg/g。而后通过酸洗去除树脂上大部分钍和稀土并回收,最终用去离子水淋洗获得铀离子浓度相对较高的淋洗合格液,合格液中钍和稀土离子降至相对较低的水平。

2) 该方法探索了独居石精矿综合回收利用的主工艺流程,明确了铀、钍、稀土的工艺走向和产品形式。不同于以往的硫酸体系,提出了盐酸体系下离子交换提铀的技术路线。该技术不改变传统稀土提取工艺流程,仅增加铀提取工艺技术单元,可实现铀

的分离与浓缩,具有工艺流程短、不影响原有稀土提取工艺和矿产最大化利用的特点。

3)该方法在实际应用中也存在一些问题值得注意。由于铁在离子交换时与铀离子存在吸附竞争,导致铀的吸附量下降,故建议在初期选矿时增加对铁含量的要求。

参考文献

- [1] 许光宪. 稀土[M]. 北京:冶金工业出版社,1995:364-377.
XU G X. Rare earth [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1995:364-377.
- [2] 苏正夫. 独居石矿资源的综合利用研究现状[J]. 世界有色金属,2014(8):31-33.
SU Z F. Current research status of comprehensive utilization of monazite resources[J]. World Nonferrous Metals,2014(8):31-33.
- [3] 崔小震,陈月华,任萍,等. 独居石酸溶渣资源综合回收绿色循环工艺[J]. 稀土,2015,36(3):61-66.
CUI X Z, CHEN Y H, REN P, et al. Recycling of residual slag from monazite processing [J]. Chinese Rare Earth,2015,36(3):61-66.
- [4] 林杰藩. 广东省电白县电城磷钇矿独居石砂矿核查区资源储量核查报告[R]. 北京:全国地质资料馆,2011.
LIN J P. Verification report on resource reserves in the verification area of phosphate yttrium mine and monazite sand mine in Diancheng town, Dianbai county, Guangdong Province [R]. Beijing: National Geological Data Museum,2011.
- [5] 赵永志. 稀土冶炼过程三废处理技术专利分析及保护策略[J]. 稀土信息,2020(8):8-20.
ZHAO Y Z. Patent analysis and protection strategy of the "Three Waste" treatment technology in rare earth smelting process[J]. Rare Earth Information,2020(8):8-20.
- [6] 刘康,苏学斌,梁耕宇,等. 独居石优溶渣浸出过程研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2024(2):99-106.
LIU K, SU X B, LIANG G Y, et al. Leaching process study of monazite preferential dissolved residue [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2024(2):99-106.
- [7] 张海燕,任燕,舒祖骏,等. 用盐酸从独居石“碱饼”中溶解铀、钍及稀土[J]. 湿法冶金,2018,37(6):447-451.
ZHANG H Y, REN Y, SHU Z J, et al. Dissolution of uranium, thorium and rare earths from hydroxide cake of monazite using hydrochloride acid[J]. Hydrometallurgy of China,2018,37(6):447-451.
- [8] EL-NADI Y, DAOUD J, ALY H. Modified leaching and extraction of uranium from hydrous oxide cake of Egyptian monazite[J]. International Journal of Mineral Processing,2005,76(1/2):101-110.
- [9] R C 梅里特. 铀的提取冶金学[M]. 核原料编辑部,译. 北京:科学出版社,1978:226-240.
MERRITT R C. The extractive metallurgy of uranium[M]. Translated by Nuclear Material Editing Department. Beijing: Science Press,1978:226-240.
- [10] 龙弟均,刘锦洪,王晓敏,等. 硝酸钍与碳酸铵沉淀反应研究[J]. 核动力工程,2012,33(增刊2):1-3,8.
LONG D J, LIU J H, WANG X M, et al. Study on precipitation reaction between nitrate thorium and salvolatile [J]. Nuclear Power Engineering, 2012, 33(Suppl. 2):1-3,8.
- [11] 王德义,湛竟清,赵淑两,等. 铀的提取与精制工艺学[M]. 北京:原子能出版社,1982:36-38.
WANG D Y, CHEN J Q, ZHAO S L, et al. Uranium extraction and refined technology[M]. Beijing: Atomic Energy Press,1982:36-38.
- [12] 支梅峰,张永明,王皓,等. 优溶渣中铀的硫酸浸出试验研究[J]. 铀矿冶,2018,37(4):241-246.
ZHI M F, ZHANG Y M, WANG H, et al. Study on the sulfuric acid leaching of uranium from residual slag of processed monazite[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2018,37(4):241-246.
- [13] 牛玉清,韩青涛,王肇国. 用阴离子交换树脂从含氯离子较高的硫酸浸出液中回收铀(一)[J]. 铀矿冶,2003,22(2):84-87.
NIU Y Q, HAN Q T, WANG Z G. Recovering uranium from the sulfuric acid leaching liquor containing more chloride ion with anion-exchange resin SLD-225b: Part I [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2003, 22(2):84-87.
- [14] 王肇国,牛玉清,韩青涛. 用阴离子交换树脂从含氯离子较高的硫酸浸出液中回收铀(二):负载树脂氯化铵溶液转型-水淋洗工艺研究[J]. 铀矿冶,2007,26(1):10-14.
WANG Z G, NIU Y Q, HAN Q T. Recovering uranium from the sulfuric acid leaching liquor containing more chloride on with anion-exchange resin SLD-225b Part II: a conversion with NH_4Cl solution-elution with water process[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2007,26(1):10-14.
- [15] 复旦大学放射化学专业三结合编写组. 铀钍工艺过程化学[M]. 上海:人民出版社,1975:33-35.
Three Combination Writing Group for Radiochemistry at Fudan University. Chemistry of uranium and

- thorium process [M]. Shanghai: People's Publishing House, 1975: 33-35.
- [16] 陈姆妹, 李峥, 何淑华, 等. 离子交换法提取大量钍中微量铀[J]. 核化学与放射化学, 2016, 38(3): 159-165.
CHEN M M, LI Z, HE S H, et al. Recovery of trace uranium from large quantities of thorium[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2016, 38(3): 159-165.
- [17] 桑国辉, 王辉, 解洪亮, 等. 树脂对某铀铁共生矿井下废水中铀的吸附性能[J]. 铀矿冶, 2019, 38(2): 133-136.
SANG G H, WANG H, XIE H L, et al. Absorption properties of resins for uranium of pit effluent in uranium iron paragenic ore[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2019, 38(2): 133-136.
- [18] 陈正炎, 古伟良, 仇世源, 等. 饱和氯化镁卤水中锂与金属络合阴离子共萃取效应的研究[J]. 稀有金属, 1996, 20(4): 259-264.
CHEN Z Y, GU W L, QIU S Y, et al. Study on the coextraction effect of lithium and metal complex anions in saturated magnesium chloride brine [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1996, 20(4): 259-264.
- [19] HALINA H. Investigation of polyacrylate anion-exchangers for separation of rare earth element complexes with EDTA[J]. Journal of Rare Earths, 2002, 20(1): 31-35.
- [20] 曹令华, 张海燕, 曹笑豪, 等. 氯离子体系铀溶液中铁、钍、稀土的去除研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(6): 65-70.
CAO L H, ZHANG H Y, CAO X H. Study on removal of iron, thorium and rare-earth from uranium solution in chloridion system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(6): 65-70.

(上接第 54 页)

- [6] 黄家旭, 龙飞虎, 赵青娥, 等. 碳化高炉渣处理技术研究[J]. 轻金属, 2022(1): 51-55.
HUANG J X, LONG F H, ZHAO Q E, et al. Study on the treatment technology of carbonized blast furnace slag[J]. Light Metals, 2022(1): 51-55.
- [7] 刘玠. 人工智能推动冶金工业变革[J]. 钢铁, 2020, 55(6): 1-7.
LIU J. Artificial intelligence drives changes metallurgical industry[J]. Iron and Steel, 2020, 55(6): 1-7.
- [8] 谢柳辉, 冯晓蕾, 周晓, 等. 基于机器视觉的金属结构变形测量[J]. 自动化与仪表, 2020, 35(12): 50-53.
XIE L H, FENG X L, ZHOU X, et al. Deformation measurement of metal structures based on machine vision [J]. Automation and Instrumentation, 2020, 35(12): 50-53.
- [9] RAJENDRA B, PETER R. How and why to solve the operator equation $AX - XB = Y$ [J]. Bulletin of the London Mathematical Society, 1997(1): 1-21.