

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.06.009

氯离子体系铀溶液中铁、钍、稀土的去除研究

曹令华, 张海燕, 曹笑豪, 王皓, 李大炳, 任燕, 周志全, 舒祖骏

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要: 采用复盐沉淀法, 用硫酸钠同时去除氯离子体系铀溶液中的铁、钍、稀土杂质离子, 并研究了硫酸钠用量、反应温度、反应时间、体系 pH 等对除杂效果的影响。结果表明, 反应的最佳条件为: 硫酸钠用量为理论量的 160%、反应温度 95 ℃、反应时间 2 h、体系 pH=0.75~1.25。在此优化条件下, 铁、钍和总稀土的平均去除率分别达到 99.62%、99.42% 和 98.27%, 铀的平均回收率为 99.87%。方法具有除杂效果好、铀损失率低、易分离等优点。

关键词: 铀; 铁; 稀土; 钍; 复盐沉淀; 黄钠铁矾

中图分类号: TF803.2; TL212.1⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)06-0065-06

Study on Removal of Iron, Thorium and Rare-Earth from Uranium Solution in Chloridion System

CAO Linghua, ZHANG Haiyan, CAO Xiaohao, WANG Hao, LI Dabing,
REN Yan, ZHOU Zhiquan, SHU Zujun

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

Abstract: The impurity ions of iron, thorium and rare-earth in uranium solution of chloride ion system were simultaneously removed with sodium sulfate by double salt precipitation method. The effects of sodium sulfate dosage, reaction temperature, reaction time and pH value on impurity removal were studied. The results show that the removal rate of iron, thorium and rare-earth is 99.62%, 99.42% and 98.27% respectively, and recovery rate of uranium is 99.87% under the optimum condition including Na₂SO₄ dosage of 160% of theoretical amount, reaction time of 2 h, reaction temperature of 95 ℃, and pH value of reaction system of 0.75—1.25. The method has the advantages of good impurity removal effect, low loss rate of uranium and easy separation.

Key words: uranium; iron; rare-earth; thorium; double salt precipitation; sodium jarosite

独居石, 又称为“磷铈镧矿”, 是一种重要的稀土金属矿物, 其矿物组成中稀土氧化物含量为 50%~68%^[1], 放射性元素钍、铀的含量分别为 ThO₂ 4%~12%^[2]、U₃O₈ 0.2%~0.6%, 同时还含有 Si、Ti、Fe、Al 等杂质元素。独居石精矿经碱转化、盐酸优溶等工序, 得到稀土产品, 这是利用独居石矿提取稀

土时较常采用的加工工艺^[3]。但由于技术限制等原因, 在独居石资源的开发利用过程中, 积累了大量钍含量较高的放射性废渣^[4-7], 对环境造成了严重的污染^[8]。为了降低放射性污染对环境的危害, 2012 年工信部发布稀土行业准入条件, 明确提出禁止开采单一的独居石矿。此外, 国家环保部颁布的《稀土工

收稿日期: 2024-01-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U2067201)

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

业污染物排放标准》(GB 6451—2011)中对稀土行业“三废”的排放提出了更高的要求,现有的独居石处理工艺,包括盐酸优溶和全溶工艺,均已经不能满足达标排放要求,很多矿山企业不得不关停。

因此,为了综合利用独居石精矿,在实现铀、钍和稀土综合回收利用的同时,污染物的排放能够达到标准,本课题组对现有的独居石精矿加工工艺进行了改进,部分工艺流程如图1所示,其中虚框部分为现有工艺路线。

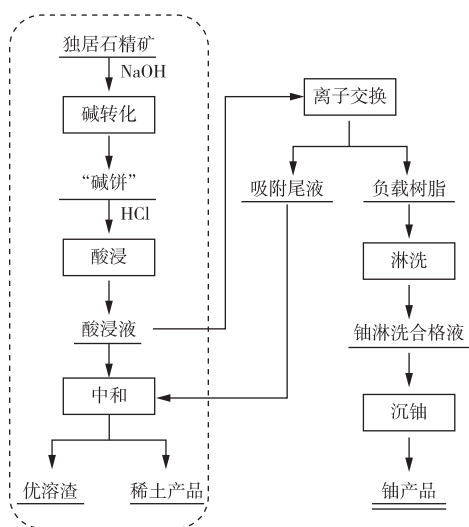


图1 独居石精矿综合回收工艺流程

Fig. 1 Comprehensive recovery process of monazite concentrate

在此独居石精矿综合回收工艺中,“碱饼”的盐酸浸出液经离子交换树脂吸附、淋洗后得到铀的淋洗合格液。由于在高浓度盐酸体系中树脂对铁的选择性较低,导致合格液中铁的含量较高;此外,由于浸出液中总稀土的浓度高达200 g/L,尽管铀/稀土的分离系数大于100,淋洗合格液中总稀土的含量依然较高。最终得到的铀淋洗合格液中含有大量的铁、钍、稀土等杂质离子,若将其直接进行沉淀,则制得的铀产品无法满足核行业标准EJ/T 803—93的要求。且在随后的铀纯化环节中,由于U、Th会被TBP同时萃取,较高的钍含量使得二氧化铀产品很难达到核行业标准EJ/T 989—1996的要求。因此,为制备合格的铀产品,首先需要去除铀淋洗合格液中的杂质离子。

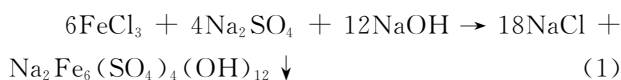
1 除杂原理

湿法冶金中常用的除铁方法主要包括:中和水解法^[9]、针铁矿法^[10]及铁矾复盐沉淀法等^[11-13]。经

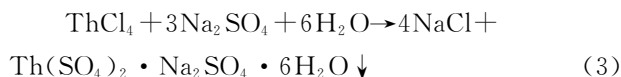
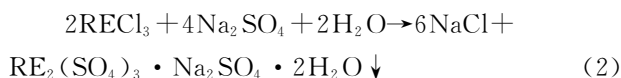
典的稀土沉淀方法主要有:碳酸稀土沉淀法^[14-16]、草酸盐沉淀法^[17]、硫酸钠复盐沉淀法^[18]等。常用的钍的去除方法主要包括:中和沉淀法^[19-20]、草酸盐沉淀法^[21-22]等。但现有工艺中同时去除溶液中铁、钍、稀土三种杂质离子的方法尚未见报道。且上述杂质去除方法中多数需在较高的pH条件下进行,若应用到铀淋洗合格液的除杂,必然带来严重的铀损失。

通过文献调研发现,硫酸钠不仅可与 Fe^{3+} 形成黄钠铁矾沉淀^[23],同时也可与 Th^{4+} 形成硫酸钍复盐沉淀,可与 RE^{3+} 生成硫酸稀土复盐沉淀^[24],且反应时溶液的pH可以控制在铀沉淀出现之前,有望通过添加硫酸钠这一种物质将三种杂质同时从淋洗合格液中除去。

其中,黄钠铁矾复盐沉淀法是指在高温常压下,硫酸钠与 Fe^{3+} 反应生成黄钠铁矾复盐的方法。反应式:



同时,向钍、稀土的溶液中加入硫酸钠,可以得到相应的硫酸复盐沉淀,反应式可以写成:



因此,本文采用复盐沉淀法对淋洗合格液中铁、钍及稀土杂质离子的去除效果进行研究,并重点研究硫酸钠用量、反应温度、反应时间、体系pH等因素对除杂效果的影响,从而得到复盐沉淀法的最佳反应条件。具体工艺流程如图2所示。

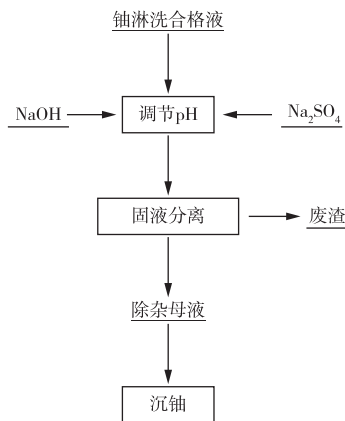


图2 复盐沉淀法除杂工艺流程

Fig. 2 Process of impurity removal by double salt precipitation

2 试验部分

2.1 原料及仪器

试验所用淋洗合格液的主要元素含量为(g/L): U 41.0、Fe 16.8、 Σ RE 10.2、Th 1.3。

分析纯试剂:浓硫酸、无水硫酸钠、氢氧化钠。

仪器设备:SHJ-6C 水浴恒温磁力搅拌器、PHS-3C 型 pH 计。

2.2 方法

取 150 mL 的淋洗合格液,置于水浴恒温磁力搅拌器中,加热至一定温度后,加入一定量的无水硫酸钠,随后滴入 300 g/L 氢氧化钠溶液,为了避免黄钠铁矾的过快形成,同时避免因溶液局部过碱产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体^[25],氢氧化钠溶液的滴加需要缓慢进行,经过约 2 h 的滴加使体系达到指定 pH,稳定反应一定时间后,趁热过滤,滤饼经硫酸钠的酸化水洗涤后烘干,并分析滤液、滤饼及洗水中目标元素的含量。

3 结果与讨论

3.1 硫酸钠用量对除杂效果的影响

依据淋洗合格液中 Fe、Th、 Σ RE 的浓度并结合反应式(1)~(3)可计算出硫酸钠的理论用量。本文硫酸钠用量表示为实际用量与理论量的百分比,当反应温度设定为 95 ℃、反应时间 2 h、体系 pH 调至 1.25 时,不同硫酸钠用量条件下的除杂效果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着硫酸钠用量的增加,铁、钍及总稀土杂质的去除效果不断提高,这是由于硫酸钠用量的增加有利于复盐沉淀的生成,但是,当硫酸钠用量达到 160% 以后,随着用量的继续增加,杂质离子周围的硫酸钠呈现出“过饱和”状态,继续增加用量对除杂效果的提高不再明显。

此外,硫酸钠用量对铀的损失率有很大的影响,即铀的损失率随硫酸钠用量的增加而显著降低。这是由于,在 Cl^- 体系中,当溶液的 pH 升高到一定范围时,铀酰离子开始水解,而过量的 SO_4^{2-} 可以与铀酰离子发生络合,从而减少了铀酰离子的水解沉淀。在本试验中,当硫酸钠用量达到 160% 时,铀的损失率降至 0.13%。因此,为了降低除杂过程中铀的损失率,硫酸钠的用量不能低于 160%。

综上,当硫酸钠用量为 160% 时除杂效果及铀的损失率均已能够满足试验需求。

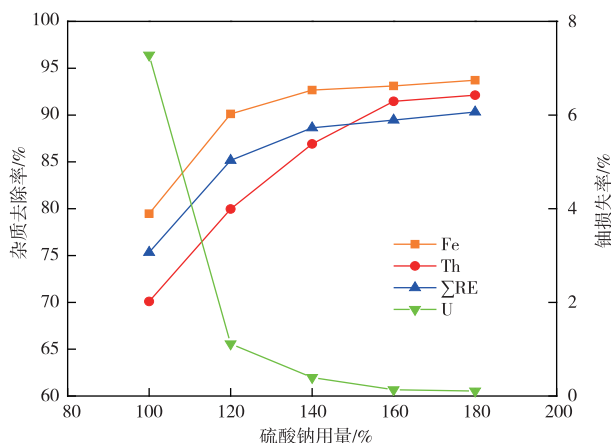


图3 硫酸钠用量对杂质去除效果的影响

Fig. 3 Effects of sodium sulfate dosage on impurity removal rate

3.2 反应温度对除杂效果的影响

当硫酸钠用量为 160%、反应时间为 2 h、体系 pH 调至 1.25 时,考察不同反应温度对杂质去除效果的影响。由图 4 可以看出,铀的损失率随反应温度的升高略有增加,只不过变化不是很明显,但随着反应温度的升高,铁、钍、总稀土的去除效果不断提高。这是由于黄钠铁矾等硫酸钠复盐的生成吸热过程,温度的升高有利于反应式(1)~(3)向正向反应过程进行。其中,铁的去除效果随温度的变化更为明显,结合除杂母液和除杂渣中的成分分析,可以得知,在 40 ℃ 条件下铁的去除率几乎为零。由文献^[26]可知,黄钠铁矾的生成速度与反应温度正相关,即反应温度越高,黄钠铁矾的形成速度也越快。又因为黄钠铁矾及硫酸稀土复盐的溶解度随温度的升高而降低,因此,温度越高越有利于除杂反应的进行。但过高的反应温度带来较大的能源消耗,因此,反应选择在 95 ℃ 进行。

3.3 反应时间对除杂效果的影响

当反应温度设定为 95 ℃、硫酸钠用量为 160%、体系 pH 调至 1.25 时,考察反应时间对杂质去除效果的影响。由图 5 可以看出,铀的损失率随反应时间的变化不明显,但杂质的去除率随反应时间的增加而提高,当时间达到 2 h 时,杂质的去除率均已能达到 90% 以上,继续增加反应时间对除杂效果的增加不再明显。这是因为在反应开始阶段,体系中反应物浓度相对较高,反应迅速向正向进行,但随着反应时间的增加,反应逐渐达到平衡,继续增加反应时间对除杂效果的影响不大。因此,反应时间设定为 2 h 时已经能够满足试验需求。

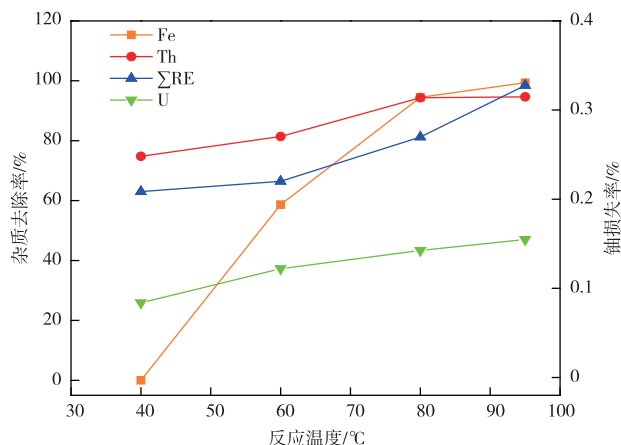


图4 反应温度对杂质去除效果的影响

Fig. 4 Effects of reaction temperature on impurity removal rate

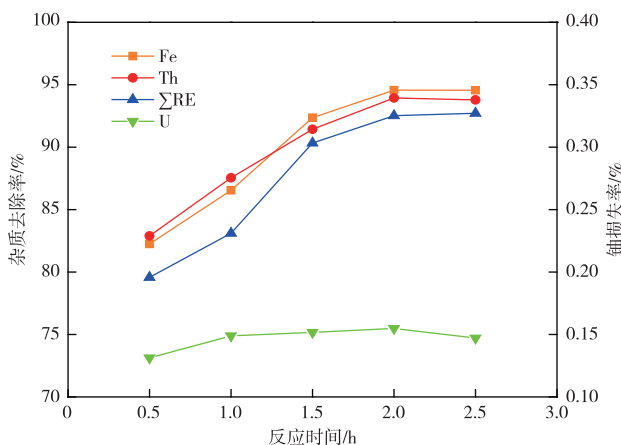


图5 反应时间对杂质去除效果的影响

Fig. 5 Effects of reaction time on impurity removal rate

3.4 反应体系 pH 对除杂效果的影响

为了减少杂质去除过程中铀的沉淀损失,必须将体系的 pH 控制在一定的范围($\text{pH} < 2$)。当反应温度设定为 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 2 h 、硫酸钠用量为 160% 时,分别考察体系不同 pH 条件下的除杂效果。由图 6 可以看出,随体系 pH 的增加,杂质的去除率略有增加,但变化不明显,而铀的损失受 pH 影响较大。当 pH 由 0.75 增加到 1.25 时,铀的损失率从 0.14% 增加到 0.15% ;但当 pH 由 1.50 增加到 2.00 时,铀的损失率从 0.18% 增加到 0.99% 。因此,反应温度为 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$,体系 pH 在 $0.75\sim 1.25$ 时杂质的去除率和铀的损失率均能满足试验需求。

3.5 优化条件下的除杂效果

由以上单因素试验的结果可以得知,当硫酸钠

用量为 160% 、反应温度为 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 2 h 、体系 pH 为 $0.75\sim 1.25$ 时,硫酸钠对合格液中铁、钍、总稀土杂质离子的去除效果较好,且铀的损失率较低。因此,随后将试验条件调整到该优化条件下进行 4 组平行试验,杂质去除效果见表 1。由表 1 可知,在优化反应条件下,4 组平行试验的结果偏差较小,铁、钍、稀土的平均去除率分别能够达到 99.62% 、 99.42% 、 98.27% ,铀的回收率为 99.87% ,可以得知,淋洗合格液经复盐沉淀后杂质的去除效果较好,铀的回收率较高。

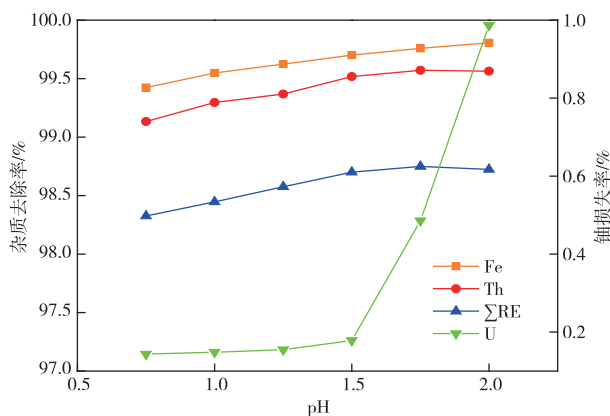


图6 pH 对杂质去除效果的影响

Fig. 6 Effects of pH value on impurity removal rate

表1 优化条件下的杂质去除效果

Table 1 Impurity removal effect under

optimized conditions				/%
平行试验	Fe 去除率	Th 去除率	ΣRE 去除率	U 回收率
1	99.64	99.54	98.37	99.85
2	99.6	99.50	98.18	99.88
3	99.63	99.10	98.29	99.87
4	99.59	99.55	98.25	99.87
平均值	99.62	99.42	98.27	99.87

表 2 列出了其中一组试验除杂前后溶液中目标元素的含量变化。 150 mL 淋洗合格液经复盐沉淀后,得到 178 mL 除杂母液,由表 2 可知,母液中杂质含量分别降至 Fe 0.051 g/L 、Th 0.005 g/L 、ΣRE 0.150 g/L 、U 浓度为 34.5 g/L ;同时得到 9.86 g 除杂渣,其中目标元素的含量分别为($\%$): U 0.084 、Fe 24.9 、Th 1.92 、ΣRE 14.9 。尽管除杂渣中 0.084% 的铀含量并不低,但整个工艺流程核算下来,生产 1 t 氧化稀土,仅产生约 7 kg 的除杂渣,渣产率很低,且此部分除杂渣可与工艺流程其他环节产生的尾渣一起集中处置。

表 2 除杂前后溶液中元素含量

Table 2 Element contents in solution before and after impurity removal

元素	除杂前含量/ (g·L ⁻¹)	除杂后含量/ (g·L ⁻¹)	去除率/ %	回收率/ %
U	41.0	34.50		99.85
Fe	16.8	0.051	99.64	
Th	1.3	0.005	99.54	
ΣRE	10.2	0.140	98.37	

随后直接向除杂母液中加入氢氧化钠,得到重铀酸钠产品,经产品分析可知,制得的产品中铀含量为 74.6%,远远满足 EJ/T 803—93 标准中 50% 的指标要求,Fe、Th 杂质的铀基含量分别为 0.20% 和 0.02%,均满足国家标准《铀矿石浓缩物质量标准》(GB/T 10268—2008)的要求。

4 结论

1)提出了一种利用硫酸钠同时去除淋洗合格液中 铁、钍、稀土杂质离子的复盐沉淀方法,该方法具有除杂效果好、铀损失率低、易分离等优点,应用价值较高。

2)通过单因素试验得到了复盐沉淀试验的优化条件:硫酸钠用量 160%、反应温度 95℃、反应时间 2 h、体系 pH 为 0.75~1.25。在此优化条件下,铁、钍和总稀土的平均去除率分别达到 99.62%、99.42%、98.27%,铀的平均回收率为 99.87%。

3)铀的淋洗合格液经复盐沉淀除杂后制备的铀产品能够满足核行业标准 EJ/T 803—93 的要求,杂质含量甚至满足国标 GB/T10268—2008 的要求。

参考文献

[1] 金贵铸,郑云万,卢克义. 稀土湿法冶炼工艺学[M]. 北京:中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室,1986:84-91.

JIN G Z,ZHENG Y W,LU K Y. Technology of rare earth hydrometallurgy[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Corporation Staff Education Materials Editing and Reviewing Office,1986:84-91.

[2] CATLOS E J, GILLEY L D, HARRISON T M. Interpretation of monazite ages obtained via in situ analysis[J]. Chemical Geology,2002,188(3):193-215.

[3] 徐光宪. 稀土:上[M]. 北京:冶金工业出版社,1995:365-377.

XU G X. Rare earth: volume 1[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1995:365-377.

[4] 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. Research status of comprehensive utilization of monazite mineral resources [J]. World Nonferrous Metals,2014(8):31-33.

[5] 张福良,李政林. 我国独居石资源开发利用现状及政策建议[J]. 现代矿业,2015,31(11):1-4.

ZHANG F L,LI Z L. Exploitation and utilization status and policy suggestions of monazite resources[J]. Modern Mining,2015,31(11):1-4.

[6] 陆莎莎. 独居石资源开发利用现状及政策建议[J]. 中国资源综合利用,2023,41(9):79-81.

LU S S. Status and policy suggestions on the development and utilization of monazite resources[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2023,41(9):79-81.

[7] 付梦来,陈天锴. 独居石综合利用研究进展[J]. 世界有色金属,2023(18):147-150.

FU M L, CHEN T K. Research progress on comprehensive utilization of monazite[J]. World Nonferrous Metals,2023(18):147-150.

[8] 宁健,汤泽平,程晓波,等. 2020-2022 年某伴生放射性矿辐射环境特征分析[J]. 有色金属(冶炼部分),2023(12):115-121.

NING J,TANG Z P,CHENG X B, et al. Analysis of radiation environment characteristics of an associated radioactive mine from 2020 to 2022 [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2023(12):115-121

[9] 柯兆华,郭安,邱小英,等. 从离子型稀土镁盐富集物中提取稀土工艺初探[J]. 有色金属(冶炼部分),2024(1):61-67.

KE Z H, GUO A, QIU X Y, et al. Primary exploration on extracting process of rare earth from ionic rare earth magnesium salt concentrates [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2024(1):61-67.

[10] 王海滨,胡艳宏,李健飞,等. 针铁矿法从氯化稀土料液中除铁研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(11):59-64.

WANG H B,HU Y H,LI J F, et al. Study on removal of iron from rare earth chloride solution by goethite method[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(11):59-64.

[11] 陈家镛,于淑秋,伍志春. 湿法冶金中铁的分离与利用[M]. 北京:冶金工业出版社,1991:82-191.

CHEN J Y, YU S Q, WU Z C. Separation and utilization of iron in hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1991:82-191.

[12] 张文山,石朝军,梅光贵. 湿法冶金(包括 Zn、Mn、Cu、Ni、Co 等)除铁的几种主要方法[J]. 中国锰业,2006,24(2):40-42.

- ZHANG W S, SHI C J, MEI G G. Studies on several important methods of Fe removal from (Zn, Mn, Cu, Ni and Co) hydrometallurgy [J]. China's Manganese Industry, 2006, 24(2): 40-42.
- [13] 李建华, 曾毅君, 李尚远, 等. 两步法沉淀生产黄饼新工艺的研究[J]. 铀矿冶, 1997, 16(3): 181-185.
- LI J H, ZENG Y J, LI S Y, et al. A new technique for production of yellow cake with double precipitation[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 1997, 16(3): 181-185.
- [14] CHI R A, ZHOU Z, XU Z, et al. Solution-chemistry analysis of ammonium bicarbonate consumption in rare-earth-element precipitation [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003, 34(5): 611-617.
- [15] 许晓芳, 谭全银, 刘丽丽, 等. 稀土元素分离与提纯技术研究现状及展望[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(7): 844-851.
- XU X F, TAN Q Y, LIU L L, et al. A review on development and prospect of rare earth elements separation and purification technologies[J]. Environmental Pollution & Control, 2019, 41(7): 844-851.
- [16] 贺亚飞, 弓爱君, 孙金娥. 稀土萃取分离技术方法研究[J]. 化学通报, 2023, 86(4): 386-396.
- HE Y F, GONG A J, SUN J E. Study on the extraction separation methods of rare earth elements [J]. Chemistry Bulletin, 2023, 86(4): 386-396.
- [17] 池汝安, 王淀佐. 某复杂溶液沉淀稀土草酸用量分析及试验研究[J]. 稀土, 1992, 13(4): 10-14.
- CHI R A, WANG D Z. Analysis and experimental research on the dosage of oxalic acid during rare earth precipitation in a complex solution [J]. Chinese Rare Earths, 1992, 13(4): 10-14.
- [18] ABREU R D, MORAIS C A. Purification of rare earth element from monazite sulfuric acid leach liquor and the production of high purity ceric oxide[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(6): 536-540.
- [19] 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.
- 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.
- [20] 黄辉, 王峰. 一种从优溶渣中分离提取铀、钍的方法: CN102154560A[P]. 2011-08-17.
- HUANG H, WANG F. A method for separating and extracting uranium and thorium from selective solution slag: CN102154560A[P]. 2011-08-17.
- [21] ALTAS Y, ERAL M, TEL H. Preparation of homogeneous $(Th_{0.8}U_{0.2})$ pellets via co-precipitation of $(Th, U)(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ powders [J]. Journal of Nuclear Materials, 1997, 249: 46-51.
- [22] KUTTY T R G, KHAN K B, ACHUTHAN P V, et al. Characterization of ThO_2-UO_2 pellets made by co-precipitation process[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 12: 351-358.
- [23] 龚金瑞, 余枫峰. 黄钠铁矾法除铁技术的应用[J]. 化肥工业, 1991, 18(3): 49-51.
- GONG J R, YU F F. The application of the technology of removing iron by sodium jarosite precipitation[J]. Chemical Fertilizer Industry, 1991, 18(3): 49-51.
- [24] 张晓伟, 李梅, 阳建平, 等. 复盐沉淀法分离络合浸出液中稀土研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(9): 2952-2958.
- ZHANG X W, LI M, YANG J P, et al. Study on separation of rare earth of complexation leaching solution with double salt precipitation method [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(9): 2952-2958.
- [25] 钟平汝, 曾毅君, 李建华. 一种新的铀回收工艺: 铁矾-过氧化氢两步沉淀法[J]. 铀矿冶, 2002, 21(2): 74-79.
- ZHONG P R, ZENG Y J, LI J H. A novel uranium recovery process: jarosite-hydrogen peroxide two-step precipitation [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2002, 21(2): 74-79.
- [26] 郭学益, 张多默, 赵统来, 等. 氯化物中黄钠铁矾除铁的热力学与动力学[J]. 中南工业大学学报, 1997, 28(1): 30-33.
- GUO X Y, ZHANG D M, ZHAO T L, et al. The thermodynamics and kinetics of sodium jarosite formation in chloridesolution [J]. Journal of Central South University of Technology, 1997, 28(1): 30-33.