

离子交换和有机萃取过程在 铀水冶中的应用

高 景 嵐

近几年来,在铀水冶的工艺方面取得了很大的进步。在第一次日内瓦会议上及以后一段时间内,发表了一些这方面的文章。特别是第二次日内瓦会议上提出的,有关离子交换和有机萃取过程在铀水冶方面的应用文章很多,这说明这些方法在铀冶工艺上的普遍应用情况。本文分析了应用离子交换法的各种类型,特别直接从矿浆中提取铀的过程。讨论了两大类有机萃取剂:有机磷酸和胺类,以及各种因素对萃取过程的影响,特别有趣的是矿浆萃取及萃取一浸出的新过程。而且举出了离子交换和有机萃取过程在工业中的实际应用情况。

在第一次日内瓦会议上,关于铀水冶问题的报告,共有二十多篇。而在第二次日内瓦会议上,关于铀水冶问题的报告,共有四十多篇。这些报告约有四分之三主要是叙述处理含铀矿石的工艺问题的。酸法浸出后,从所得到的溶液或矿浆中,用离子交换法和用有机萃取法提取铀。硷法浸出后,用各种不同方法沉淀化学浓缩物和用离子交换法提取铀。

根据1957年上半年铀生产的材料看来^[1],除美国外,其他资本主义国家用离子交换法提取铀的量占总生产量的73%,有机萃取法提取铀的量占4%。而美国在这一时间内,用离子交换方法提取铀的量占61%,而用有机萃取法提取铀的量只占8%。特别有兴趣的是从第二次日内瓦会议公布的资料看来,在美国用碳酸盐浸出法生产铀的量约占总生产量的28%(这主

表1 美国铀水冶工厂生产方法统计表(引自文献[7])

硫酸浸出工厂 (共十九个厂)	有机萃取工厂	磷类萃取厂	5个工厂
		胺类萃取工厂	4个工厂
		磷类及胺类混合萃取工厂	1个工厂
	离子交换工厂	矿浆吸附	6个工厂
		清液吸附	3个工厂
硷法浸出工厂 (共六个厂)	化学沉淀法	5个工厂	
	矿浆吸附法	1个工厂	

表2 美国铀水冶工厂生产方法统计表(引自文献[2])

处 理 方 法	生 产 厂 数	生产能力(吨/昼夜)
H ₂ SO ₄ -EHPA	5	2,350
H ₂ SO ₄ -DDPA	1	550
H ₂ SO ₄ -胺(+HDPA)	3	1,555
H ₂ SO ₄ -矿浆吸附	6	3,000
H ₂ SO ₄ -清液吸附	3	2,250
硷法——化学沉淀	3	2,250
*硷法浸出	1	1,720
*酸法浸出	2	3,510
酸——硷浸出	1	500
合计 25 个工厂		

* 处理方法不大清楚。

要是由于发现了铜氨络合物作催化剂的原因),用有机萃取方法提取铀的量上升为 35%,而用离子交换法提取铀的量下降为 37%。根据最近一些情况估计,美国在 1959 年用有机萃取提取铀的量约占 50% 左右。

从这些资料的对比关系看,在一定程度内,反映了在资本主义国家特别是美国在铀水冶工业中这些方法的普遍应用情况。

因此,在这里简单地叙述有关铀水冶方面的两个主要过程——离子交换过程和有机萃取过程。

用离子交换法提取铀

离子交换现象于 1850 年在土壤科学方面首先发现。十九世纪末格林桑德 (Green Sand) 和朱利脱 (Zeolite) 用无机离子交换剂来软化水等工作。有机合成离子交换树脂于 1935 年由英国人亚当 (Adam) 和霍姆 (Hohme),两人首先合成酚醛型树脂。1944 年美国的台勃里奥 (D'Blajo) 合成苯乙烯型树脂^[1]。1949 年在试验室中合成强碱性阴离子交换树脂,从此有机合成树脂进入一个新的阶段。

在 1955 年日内瓦会议以前,没有发表过溶液和矿浆中吸附铀的试验报告。仅报导了利用离子交换方法进行分析和片面地提到在南非工厂中用离子交换方法从溶液中提取铀。但离子交换树脂的类型和流程的设备形式均未提到。在 1955 年日内瓦会议上,首次公布了这一问题的详细资料,这些资料说明可以从酸性溶液中吸附铀,也可以从酸性矿浆中吸附铀。除此以外,在这次会议上还发表了从硷性溶液中吸附铀的实验室资料。

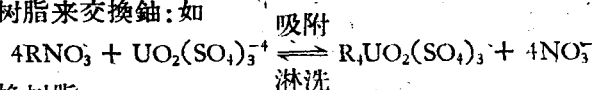
1945 年 3 月,在美国首先应用阳离子交换树脂来分离铀和稀土,到 1946 年由于没有成功而停止了。据资本主义国家资料记载,在铀水冶工业中真正应用离子交换法还是从 1950 年开始的。虽然应用时间很短,但是它的发展速度是非常快的。

在铀水冶过程中常用的离子交换树脂有: 1. 弱酸性阳离子交换树脂; 2. 弱硷性阴离子交换树脂; 3. 强硷性阴离子交换树脂。目前,强硷性阴离子交换树脂的应用特别广泛。

强硷性阴离子交换树脂是苯乙烯和二乙烯苯的聚合产物,然后用氯甲醚进行氯甲基化和用三甲胺进行胺化,作为活性交换基。

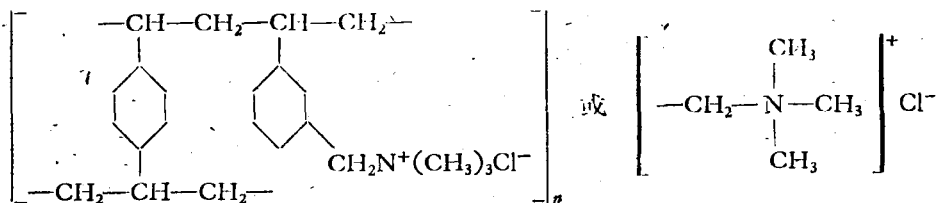
随着离子交换树脂中二乙烯苯百分含量的增加,树脂的稳定性、对铀的选择性和湿树脂单位体积的容量都有所提高^[4]。但这时由于在树脂点阵上有大量的交换活性基,造成了不可能进一步提高容量的困难。因此二乙烯苯的添加量应有一定限制,二乙烯苯含量一般为 2—16%,最常用的为 7—10%。

曾发现用伯胺作为交换活性基的树脂(弱硷性阴离子交换树脂)与硫酸铀酰络合物的亲和力不高,而由伯胺到叔胺亲和力增加。正因为如此,所以在铀水冶过程中较多地采用以季胺基作为交换活性基的树脂来交换铀:如



式中 R 为离子交换树脂。

R 为:



一般表示方法 $RCH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ 或 $R\equiv N^+Cl^-$

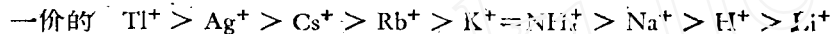
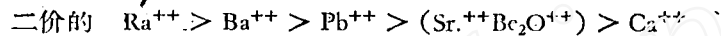
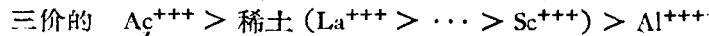
圆珠状的树脂的机械强度较高。

离子交换树脂的基本性质^[5]

1. 离子交换树脂对金属阳离子的亲和力 高价金属阳离子比低价的对树脂亲和力大, 例如



而同价阳离子对树脂的亲和力大小又按以下的次序:



2. 离子交换树脂对阴离子的亲和力 也是高价的比低价的对树脂亲和力大, 如



阴离子: $OH^- = F^- < CH_3COO^- < HCO_3^- < Cl^- < HSO_3^- < NO_3^- < HSO_4^-$

3. 稀土族元素 原子序数小的稀土元素对树脂的亲和力大些, 但差别并不显著。

4. 离子水化倾向的影响 同价离子的水化半径愈小, 对树脂亲和力愈大, 但对阴离子来说影响不显著。

5. 浓度、温度、溶剂对选择性的影响 浓度低时选择性好, 因此稀溶液对选择性吸附是有利的。浓度在 0.001N 以下时, 温度无影响; 浓度在 0.1N 以上时, 温度高时水化倾向大的离子吸附好些。在极性小的溶剂中进行吸附选择性不好。

6. 交联度与扩散系数对选择性的影响 交联度大的树脂, 扩散系数小, 选择性好; 交联度小的树脂, 扩散系数小, 选择性不好。

这些是树脂的一般性质, 在应用过程中还要考虑原溶液的性质:

i 原溶液中是否有变价的元素存在, 这样可以利用氧化还原办法使之变价, 对元素的分离非常有效。

ii 原溶液要调整酸度和稀释。

iii 考虑使金属阳离子变成络合物, 用强硷性阴离子交换树脂进行吸附更为有利。

7. 树脂吸附容量和它的选择性的关系 除特殊情况外, 一般的浓度均为几个 p.p.m. 到 0.5 克当量为宜。

8. 溶液中存在的物质对树脂吸附的影响 溶液中如有含胶体物质存在时, 树脂粒子间有沉淀物、高分子有机物和油存在时, 它会妨害离子交换和离子扩散, 对树脂的吸附起不良的影响。

9. 共存离子毒化问题 这主要是对于用 0.1M HNO_3 + 1M NH_4NO_3 或 0.1M HCl + 1M $NaCl$ 的溶液作淋洗液的情况而言的, 在吸附循环中存在有这些离子时会使树脂吸附容量大大降低。

这些毒化物又可分为: 固定性的和不固定性的两种。

固定性的毒物是永久吸附的一些物质。

不固定性的毒物, 则是比铀具有更大的亲合力, 能降低铀的吸附容量, 但是可以淋洗下来的一些物质。但是, 它们之间没有明显的界限。

固定性的毒化物有: 硫代氰酸盐、多硫代盐、钴氰化物、硅酸盐和钼的化合物等。

硫代氰酸盐影响吸附的因素详见文献[6]。强硷性阴离子交换树脂对硫代氰酸盐的亲和力

比对铀大得多。因此,能使铀的吸附容量降低。

部分的铀能与硫代氰酸盐呈络合物形式而被吸附,否则硫氰化物的毒化效应将会更大。

硫代氰酸盐的铀络合物强烈地固定于树脂上,致使这部分铀的淋洗发生困难,甚至淋洗完了后,它仍然停留在树脂上。

钼代物和多硫代盐也具有相似的影响。这些毒物对南非的铀水冶工厂有着特别重要的意义,因为该厂是以炼金工厂的尾砂作为提取铀原料的。

五价钒也会降低树脂容量,但是在离子交换前使用亚硫酸使之还原成四价钒能避免这一影响。

铝的化合物也有很大影响,同样会降低吸附容量和淋洗不下来,这一问题现在已经基本上解决了。

硅酸盐在溶液中是以 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的分子形式存在的,不是以离子形式存在。这种形式的 SiO_2 较容易地扩散到树脂内部去,在那里形成巨大分子。这些巨大分子不仅不扩散,反会阻碍其他离子进入树脂内部,降低吸附容量。 SiO_2 影响程度不同,某些树脂能受 20% 的 SiO_2 作用而性质改变并不显著。而另一些树脂则经受 5% 的 SiO_2 作用以后,便显著地降低吸附容量。

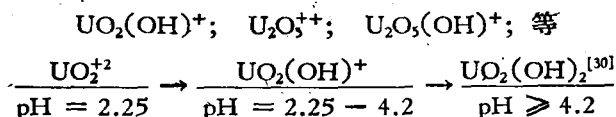
采用 5% NaOH 溶液淋洗树脂可使树脂再生。但是在应用 NaOH 时必须小心,因为 NaOH 会引起三甲胺型树脂的交换活性基的递降作用,例如由季胺到叔胺、仲胺、伯胺,这样就会显著降低这些活性基与硫酸铀酰络合物的亲合力。

离子交换树脂在铀水冶过程中的一些化学性质:

铀在溶液中的存在形式:

六价铀主要的以 UO_2^{2+} 形式存在于溶液中。

当 $\text{pH} > 3$ 时水解成以下几种形式:



当溶液中有其他阴离子存在时,则 UO_2^{2+} 与其组成络合物,如

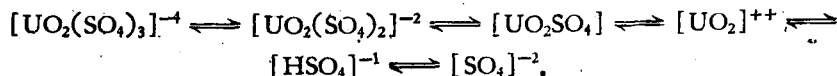
Cl^- : $[(\text{UO}_2)\text{Cl}]^+$, UO_2Cl_2 , $[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^{-1}$ 。(稳定性不大,只有在 pH 值小时生成。)

NO_3^- : $[\text{UO}_2\text{NO}_3]^+$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^{-1}$ 。

SO_4^{2-} : UO_2SO_4 , $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{-2}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{-1}$, $\text{U}_2\text{O}_5\text{SO}_4$ 。

CO_3^{2-} : $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{-1}$ 。

铀在硫酸溶液中的平衡关系可表示如下:^[8]



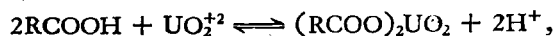
因此,铀在硫酸溶液中可以被阳离子交换树脂吸附,也可以被阴离子交换树脂吸附。在有机萃取过程中,也同样是这种情况。

如 1. 强酸性阳离子交换树脂交换过程的反应式:



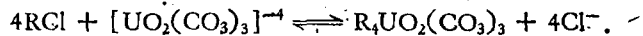
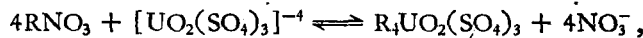
因这种树脂与 UO_2^{2+} 无选择性吸附。因此,一般在铀水冶工业上不常用。

2. 弱酸性阳离子交换树脂在交换过程的反应式:



因 COOH 与 UO_2^{2+} 组成一系列的络合物,因此有一定的选择性。

3. 强碱性阴离子交换树脂在交换过程的反应式:



強硷性阴离子交换树脂的选择性較強,因 UO_2^{2+} 被树脂吸附时是經過二次絡合的。

离子交换树脂在铀水冶过程中的实际应用

一般分为两种: 1. 清液吸附; 2. 矿浆吸附。

1. 清液吸附 清液吸附过程是比較简单的,許多工厂中用的粒度是在 0.3—0.9 毫米之間的強硷性阴离子交换树脂,在 pH 为 1.0—1.5 的澄清溶液中吸附铀的方法。处理矿石后所得的矿浆是經過濃縮和过滤的。为此,在矿浆过滤性能不好的情况下,应采用濃縮流程,一般采用 3—4 級逆流傾瀉。有时要經常加入凝聚剂。过滤性能良好的矿浆应进行过滤(南非)过滤分为 2—3 段进行。矿浆粒度較大时,一般在浸出后,在机械分級机和水力旋流器中将粗矿砂分出,然后在 3—4 段分級机或水平式真空过滤机中进行洗滌。

有时濃縮和过滤联合使用,如一段濃縮和二段过滤,或一段过滤和二段濃縮等等。

过滤机处理酸性矿浆时,用木材或鋼制成,內衬有防腐蝕的橡皮。在大多数情况下均采用鼓式过滤机,因为它好洗滌,可以减少过滤次数。

最近提倡采用带有水平面的真空过滤机。主要应用在粒度較大的矿浆中。

濃縮后检查过滤主要用压滤机、框式真空澄清池,有时也采用砂槽澄清池(南非)^[9]。

从澄清溶液中吸附铀是在 3—4 段連續的联合圆柱中进行的。两个或三个进行吸附,一个进行淋洗。每个柱高 3.36 米,直径 2.25 米,树脂层高度 1.525 米。吸附时速度为 6—10 米/小时,淋洗时则为 1—1.5 米/小时。当铀浓度为 0.5 克/升、pH = 1.5 时,新鮮树脂的容量达 48 公斤/立方米。淋洗液中铀最大浓度达 30 克/升。树脂用 $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ 进行淋洗。应特别指出原溶液中不应含有少量的 NO_3^- 和 Cl^- ,因为它们会使树脂容量显著地下降^[10,11]。

2. 矿浆吸附 在处理某些矿石时,由于矿浆的过滤和它的沉降性能不好,所以很难获得澄清溶液。因此,最好采用这种离子交换过程——矿浆吸附。在此过程中是直接將离子交换树脂加入矿浆中,使铀直接从矿浆中分离出来,然后再用篩分法把树脂从矿浆中分开。根据各种試驗看来,这一过程是完全可能的^[12,13,14,15]。因此,直接从矿浆中用树脂提取铀的方法获得了很快的发展。

从矿浆中不过滤来吸附铀的方法,第一批半工业性試驗是在 1953 年在美国进行的。这些工厂中应用安柏銳特 IRA-400,或道維爱克斯-1 型強硷性阴离子交换树脂,直接从矿浆中提取铀^[14,15]。但是在 1958 年第二次日内瓦會議上提出用于矿浆吸附的树脂以 SKB 型和 XE-123 型最为适宜。

过程如下:具有小于 43 微米(在分級机中和水力旋流器中分离之后)矿粒和固体物质含量不超过 7—8% 的矿浆連續流过一系列的槽,在这些槽中,有网状开底的筐子,树脂占筐子容积的三分之一。筐子可往返上下移动,筐子往下移动时,树脂則疏松呈悬浮状态,当筐子往上移动时,树脂則密集,貧矿浆經過上述槽的系统,則可排到尾矿場。每一个系统均由 6—8 个槽組成。槽中有 4 个 $183 \times 183 \times 183$ 立方厘米的筐子,在筐子中装有 1.4 立方米呈膨胀状态的树脂,树脂粒度大小为 0.8—1.6 毫米。吸附和淋洗作业是循环的。在 14 个槽中:六个槽作吸附用,六个槽作树脂再生,两个槽子为备用。在 pH = 1.5 时和处理铀品位为 0.3% 的矿石时,树脂吸附容量为 100 公斤 U_3O_8 /吨树脂,从矿浆中提取铀为 99%。吸附和淋洗过程是按逆流原則进行的。在工作两年后,树脂耗損为 25%。树脂容量共降低 10%^[14,15]。

用 pH = 1.2 的硝酸盐溶液进行淋洗,硝酸盐溶液与树脂体积之比是 5.81:1。

用气态氨进行沉淀,在第一反应器中保持 $\text{pH} = 3.4-3.8$,在第二个反应器中保持 $\text{pH} = 4.6-4.8$.在第三个容器中中和到 $\text{pH} = 7.0$.浓缩物浆在衬有橡皮的沉降槽中进行浓缩.上部溢流在压滤机中压滤,下部产物则在真空圆柱过滤机中进行过滤,同时在另一过滤机中进行洗涤.浓缩物放入炉内煅烧,干燥到含水分 0.2% ,化学浓缩物品位含 U_3O_8 80% [11].

巴秋克矿浆吸附,即把矿浆放入巴秋克中,同时加入树脂.为了更好地进行交换和减少树脂的机械损失,通入压缩空气进行搅动.这种方法主要适用于比较浓的矿浆和粘度大的矿浆.

树脂在脉动层的交换柱中进行的吸附过程 [16].原矿浆在给定交换柱之前,先在分级机和水力旋流器中预行分级,粒度要求约为 -300 目.

吸附过程主要按下述方式进行:矿浆由下部给入交换柱,通过粒度为 10 到 20 目的 IRA-400 或 IRA-410 型树脂层,树脂保持与矿浆同一高度.把 30 目的筛网放置在柱上部,借助于气动系统产生的缓慢的脉动流很容易防止树脂堵塞筛网,于是形成了类似淘汰机中的矿石层一样的树脂悬浮层.这种悬浮层不是湍流的,在层流中发生重力分层现象,因较重的饱和树脂较快地往下沉降,并与新的矿浆相遇,而反过来贫的矿浆则在上面遇到轻的新的树脂,这样就保持了逆流过程的原则.

饱和树脂与矿浆一道从交换柱下部取出,并送入 30 目的筛子上,在那里把矿浆分出,将矿浆返回到交换柱中.饱和的树脂送去淋洗,同样是在脉动层中进行.淋洗完了的树脂从交换柱上部加入.在交换柱中脉动层是按 2 秒钟往上, 1 秒钟变换方向, 3 秒钟往下, 1 秒钟变换方向的速度进行.试验柱最大直径是 1.3 米,吸附层高度是 1.8 米.

给入矿浆中含固体为 $15-35\%$,原始溶液含 0.5 克 U_3O_8 /升,矿浆上升速度平均为 18 米/小时.树脂容量是 $25-56$ 克 U_3O_8 /升,从溶液中提取出来 U_3O_8 达 99.8% .

上述各种方法的比较:

1. 清液吸附 只能处理不含固体的澄清溶液.但是它的化学浓缩物品位较高些,树脂容量较大些,树脂机械损失小些.

2. 搅拌吸附(巴秋克吸附) 适用于含固体物较多和粘度较大的矿浆中,树脂机械损失大些.

3. 脉动层吸附 这种方法比较好些,要求固体含量不能太多,介于上述两种方法之间.

4. 美国筐式吸附 设备复杂而庞大,树脂在筐中容易硬结,同时也不适宜用在浓矿浆中.从莫阿物工厂 [13] 可以看出,对这一方法的过程感到有些失望,正在探讨矿浆吸附的新过程.

佛支指出 [9],直接从矿浆中吸附的方法,今后将代替从澄清液中吸附铀的方法.但又指出,为了解决过滤和浓缩的问题,曾研究了許多新的凝聚剂,利用这些凝聚剂可以节约大量资金而有效地获得澄清液.因此,根据作者断定,今后逆流倾泻和清液中吸附铀的方法,在某些情况下,仍将与矿浆吸附法进行竞赛.

从这些结果看来,我们认为离子交换法,尤其是矿浆吸附法,在铀水冶过程中是很有发展前途的.在处理大量较贫矿石时,其优越性就更为显著了.

用有机萃取法提取铀

有机萃取过程在铀水冶工业中并不是新的过程,因为早已应用有机萃取过程来精制铀和处理反应堆的热燃料.

开始应用有机萃取法时主要是以酮、醚等为萃取剂.这些萃取剂不能直接从硫酸浸出液中提取铀.因为它对铀的硫酸盐的萃取能力很低.但是,这些萃取剂能很好地萃取铀的硝酸盐.而目前处理矿石时,主要用硫酸浸出矿石,所以对适用于硫酸浸出液萃取剂进行了很多的

研究。

根据资料上记载,目前在工业上大規模使用的萃取剂有:1.磷酸三丁酯(簡写 TBP),2.二-2-乙基己基磷酸(D2EHPA),3.三异辛胺(TiOA),4.十二烷基磷酸(DDPA)。

磷酸三丁酯在精制方面应用很广,但它要求在硝酸溶液中进行萃取。而二-2-乙基己基磷酸、三异辛胺等有机萃取剂能在硫酸浸出液中提取铀。

在铀水冶工厂中所采用的从酸性浸出液中萃取铀的作业共分五个組成部分:1.原始含铀母液;2.有机萃取剂;3.有机试剂——稀释剂;4.添加剂;5.反萃取剂。

稀释剂是为了保证将有机萃取剂与水溶液中的硫酸铀酰接触时生成的絡合物溶解到有机相中,而且使之易于分层。添加剂的功用在于保证反应中产生的中間有机物质能溶解于稀释剂中(特别是在反萃取过程中)而不至生成第三相。稀释剂和添加剂在化学上应为中性的。有机萃取剂必须对铀具有选择性,同时不溶于或少溶于原溶液和反萃取剂中。有机萃取剂必须是能循环使用的。

有机萃取方法实际上是一个离子交换过程,在这一过程中,可以采用阴离子萃取剂(目前所采用的阴离子萃取剂是带有較长烷基鏈的仲胺和叔胺),也可以采用阳离子萃取剂(阳离子萃取剂是带有較长烷基鏈的有机磷酸酯)。

萃取时采用阳离子萃取剂还是采用阴离子萃取剂取决于好些因素,其中最重要的因素是是否含有悬浮状态的固体物,以及钼、鉄、钒等。

表3 有机萃取剂的比較

	胺	类	膦	类
选择性	很	好	較	好
应用于混浊液中	不	好	很	好
应用于含Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 溶液中	不	好	很	好
反萃取适应性	很	好	一	般

各种萃取剂有很多共同点,但又各有其特点。膦类萃取剂的主要特点:是能萃取三价鉄,因此一般在萃取前要預先把溶液还原。胺类萃取剂的特点是与钼的亲合力比铀要大,对矿砂及固体物质的吸附性强。

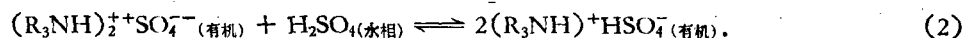
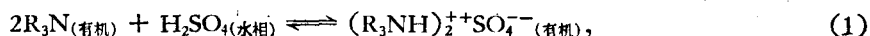
膦类和胺类萃取剂最常用的稀释剂是煤油及輕燃料油,添加剂用高級醇、中性磷酸盐等。

对几百种各种不同类型的有机化合物进行試驗的結果說明,只有一些长鏈烷基胺的代表和一些中性和酸性的有机磷化合物能实际应用。

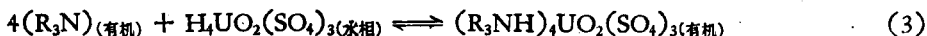
阴离子萃取剂——胺类

1956年首先在美国开始建立有机萃取工厂^[20]。目前被应用在工业上的有三异辛胺、胺S-24及胺9D-178。

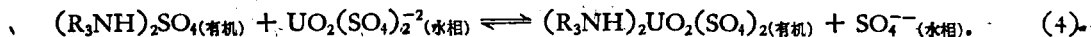
現在铀水冶工厂中大部分采用硫酸浸出法。在浸出过程中,铀矿石中的Fe、Al、Ca、Mg、Cu、Ti、PO₄⁻等都会进入硫酸浸出液中,因此为了获得高純度的铀化合物,就必须找到对铀有很高选择性的有机萃取剂。烷基胺类萃取剂就具备了这一条件,胺类在有机溶媒中与硫酸浸出液相接触时形成硫酸胺,其反应式如下:



(1), (2)式的胺与弱硷性阴离子交换树脂相似。硫酸浸出液中铀的存在形式为H_{2x-2}(UO₂)(SO₄)_x型的絡合物,当X=3时,反应式如下:



与(3)式相对称,从含铀的硫酸溶液中,烷基胺的阴离子交换机构如下:



从(4)中可以看出烷基胺萃取铀时,用含 Cl^- 或 NO_3^- 的溶液去把铀反萃取出来是有可能的。

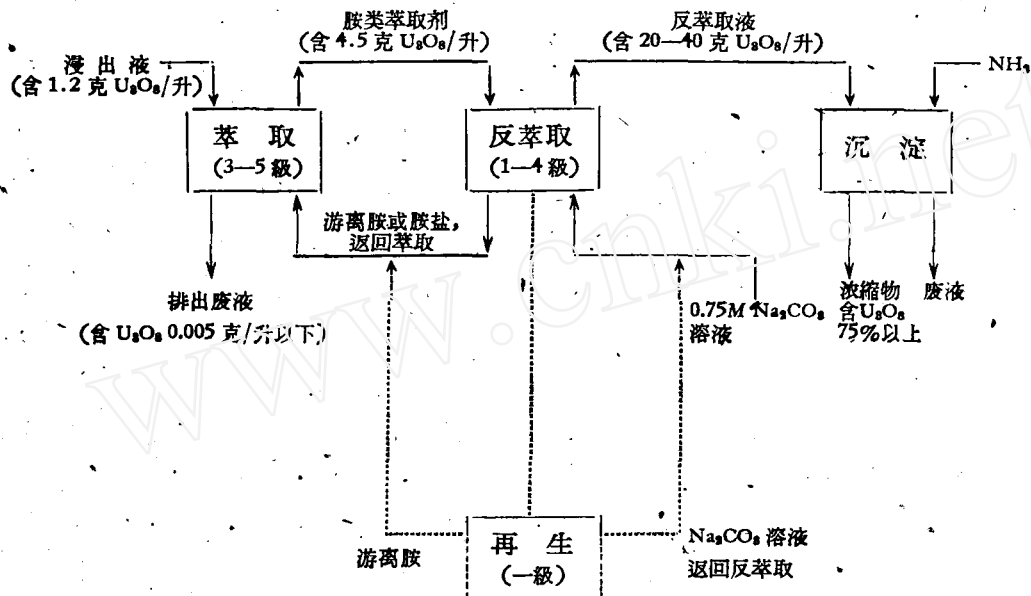


图1 胺类萃取过程的流程图

稀释剂的选择 一般用煤油、芳香族碳水化合物或脂肪族碳水化合物为稀释剂。对有机萃取剂,高级醇等有很高的溶解度,但不溶于水。大部分胺以 0.1M 浓度的煤油溶液使用。为了改善相的分离和防止生成第三相,可以加入长链的醇。

选择性 选择性是随着萃取剂的结构变化而显著地变化,由伯胺到叔胺和随着有机链分支增加而选择性增大,当支链的位置接近于氮原子时,选择性更显著地增加起来(见表4)。

表4 胺的选择性与其结构的关系
(0.1M 胺 ~ 1M SO_4^{2-} , 在煤油溶液中, pH = 1)

金属离子	1°	2°HP	2°P	2°CP	3°
$Mg^{+2}, Ca^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Cr^{+3}, V^{+3}$	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fe^{+3}	40	<0.5	<0.5	<0.1	<0.01
稀土元素	20	—	<0.1	<0.01	<0.01
Ti^{+4}	10	5	—	0.2	<0.1
$Th(0.5MSO_4^=)$	>5000	—	>500	2~15	<0.1

注 1°——有支链伯胺(如 21F81, Primene jm-T);
2°HP——没有支链的仲胺(2-十二胺);
2°P——中等支链的仲胺(2-三癸胺);
2°CP——强支链仲胺,支链直接邻近氮原子(S-24, 9D-178);
3°——长直链或适度支链的叔胺(3-十二胺, 三异辛胺, 丁-2-十二胺)。

铀的选择性与胺类的结构的关系、级数、稀释剂种类和 pH 值的适当调整是今后研究的课题。

萃取剂在水相中的损失 由于所处理溶液体积很大,萃取剂的损失情况,甚至当萃取剂在水相中的溶解度很小时,都可能有很大的意义。萃取剂的损失是随着有机链的增加而降低,通常由含铀 1 克/升的溶液中萃取 1 公斤铀时,萃取剂的损失是 0.005 公斤。

例如 Amherlite LA-1 (9D-178) 在水相中的溶解度很小,最高可达到 10—20 p.p.m. 使用几次后,还可以减少。

烷基胺类萃取剂最大优点是选择性高,只有钼随铀一起被萃取出来。几乎所有元素不被萃取。钼在反萃取过程中容易被分离除去。例如用三脂肪胺作有机萃取剂时经过一次萃取可以得到纯度很高的产品^[22]。

由此流程得出的产品化学和光谱分析结果如下:

化学分析

总 U	72.38%	表观密度	2.5 克/毫升
U ⁴⁺	72.65%	敲实密度	3.15 克/毫升
UO ₂ ⁺⁺	<0.05%		

光谱分析 (ppm)

元素	Al	B	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Dy	Er	Fe	Ga	Ho	Li	Lu	Mg	Mn	Mo	Na
ppm	<4	<1	<1	<2	<0.02	<10	50	<0.02	<0.02	13	<0.02	<0.02	<2.5	<0.03	<1	<4	<4	<1
元素	P	F	S	Sm	Sr	Th	V	Y	Yb	Zn								
ppm	<20	<1	80	<1	<1	<10	<20	0.02	<0.02	<20								

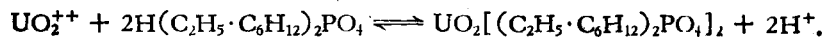
文献 [21] 中谈到,在加拿大鐳錠港和美国犹他州及墨西哥哈特两地都有铀的萃取工厂。前者采用混合澄清器,后者采用波别利扬克离心萃取器。此外,美国正在建设的大型工厂有:新墨西哥州阿姆布罗吉里依维克的工厂,产量为 300 吨/昼夜;奥里根州列依克维克的工厂,产量为 200 吨/昼夜。这两地都采用混合澄清器进行萃取。以胺作为萃取剂的萃取过程可以用来分离铀和钼。支链位置邻近氮原子的胺能很好地提取铀,而支链位置远离氮原子的胺能提取钼。

阳离子萃取剂——膦类萃取剂

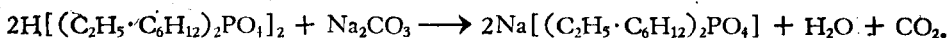
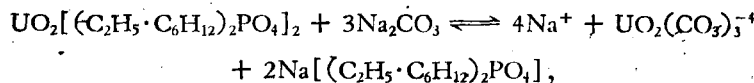
采用有机磷化合物,特别是磷酸烷酯,同样可以从浸出液中萃取铀,这个问题在很多文献中已有详细的叙述^[23]。现在广泛应用经济上合理、技术上又切实可行的磷酸二烷酯——特别是二-2-乙基己基磷酸酯 (D2EHPA) 来进行萃取。

用 D2EHPA 的煤油溶液进行萃取时,加入 TBP 主要是为了在反萃取时防止第三相产生,并使分配系数也有所增加(协同效应)。

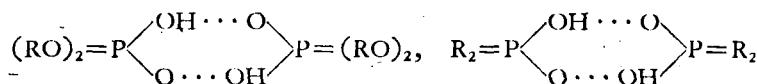
用 0.1M D2EHPA + TBP 的煤油溶液萃取铀的反应如下:



用 10% 的 Na₂CO₃ 作反萃取剂反萃取铀,其反应式如下:



膦类萃取剂在萃取过程中的作用情况,象阳离子交换树脂一样,以自己的氢离子交换被萃取的金属离子,萃取剂在碳氢化合物溶剂的介质中,有时是缔合成二聚合的分子:



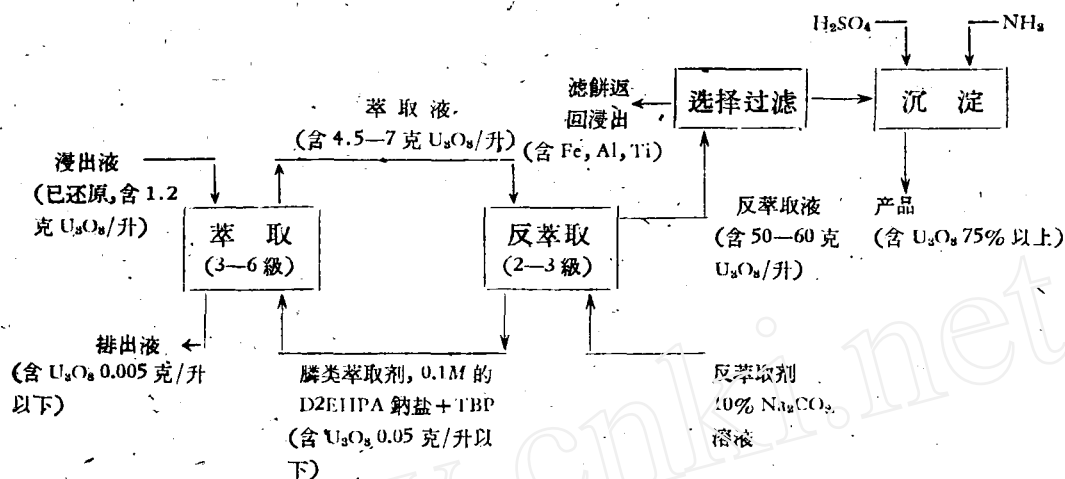


图2 磷类萃取过程的流程图

有机磷酸类中,萃取能力是随着邻近氮原子的烷基链分支的增加而降低。

表5 有机磷酸萃取剂的萃取系数变化

(水相: $0.5M SO_4^{2-}$, $pH = 1$, $0.004M U^{+6}$; 最初有机相:
萃取剂在煤油溶液中的浓度为 $0.1M$
水相: 有机相=1:1; $T = 25^\circ C$)

萃 取 剂	萃 取 系 数	
	四 氯 化 碳	煤 油
n-辛基	90	450
3,5,5-三甲基己基	40	260
2-乙基己基	17	130
2-乙基-4-甲基戊基	—	90
2-丙基-1-甲基戊基	—	60
辛基-2	11	—
二异丁基甲基	2	10

有机磷酸的萃取系数,一般是随着稀释剂介电常数的增加而降低。有机磷酸的选择性比仲胺和叔胺低,具有直链或小支链(如异辛基)的酸,能萃取大量的铀,支链能降低对铀的萃取能力,其他一些金属: Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} , Cr^{+++} , Fe^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} , 等被萃取是微量的。对于 V^{+4} , Mo^{+6} 和稀土族元素萃取能力不很高,但还可以明显地看出它们的可萃取性。对 Fe^{+3} , Ti^{+4} , Th^{+4} 和其他四价金属离子萃取能力是非常大的。为了降低三价铁的被萃取,必须将三价铁还原成二价的铁。

表6 用 D2EHPA 萃取各种金属离子的百分数^[24]

水相中: 约 1 克/升金属离子在 H_2SO_4 溶液中
有机相: 5% 的 D2EHPA 在煤油溶液中。
水相: 有机相=4:1 $pH = 1$

金属离子	Al ⁺⁺⁺	Co ⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Mo ⁺⁶	Mo ⁺⁺⁺	Sc ⁺⁴	Th ⁺⁴	Ti ⁺⁴	Y ⁺⁺⁺	Zn ⁺⁺
萃取率%	4.6	0.0	0.0	0.0	30.4	1.3	0.0	54.6	78.8	0.0	93.5	67.1	30.0	0.0

表7 液-液萃取时的化学当量交换

有机相: 50 毫升 (5% D2EHPA 在煤油中) 含有 6.27 毫克当量的 H^+ (等当量交换);

水相: 200 毫升含有 12.5 毫克当量的金属离子在酸性溶液中。

水相: 有机相=4:1

 Cu^{+2} 的萃取

最 初 pH	1	2	3	4	4.5	5	5.5	6	6.5
有机相在萃取前理论 H^+ 毫克当量	6.27	6.27	6.27	6.27	6.27	6.27	6.27	6.27	6.27
萃取后实际上有机相含金属离子毫克当量	0.24	0.24	0.68	0.94	1.46	2.33	5.98	6.23	6.23
萃取率, %	3.8	3.8	10.9	15.5	29.3	37.2	95.7	99.4	99.4

 VO_2^{+2} 的萃取

最 初 pH	1	2	3	4	5	6	8
有机相在萃取前理论 H^+ 毫克当量	6.27	6.27	6.27	6.27	6.27	6.27	6.27
萃取后实际上有机相含金属离子毫克当量	4.98	5.50	5.53	5.91	5.58	6.48	6.00
萃取率, %	79.6	87.7	93.3	93.3	93.3	103.4	95.7

 UO_2^{+2} 的萃取

最 初 pH	0.5	1	1.5	2	2.5
有机相在萃取前理论 H^+ 毫克当量	6.27	6.27	6.27	6.27	6.27
萃取后实际上有机相含有金属离子毫克当量	5.58	6.29	6.33	6.36	6.27
萃取率, %	89.0	100.3	101.0	101.5	100.0

磷酸二烷酯具有一些重要的性质,就是当其与中性磷化合物联合使用时,便大大提高了萃取能力,这时萃取系数比单独使用时的萃取系数都要高(一般称为协同效应)。但只有磷酸二烷酯具有这种性质,磷酸一烷酯和磷酸烷酯则不同,甚至反使其萃取能力降低。已查明,只有铀才有上述协同效应,而其他金属没有这种效应,或者有相反的效应。

表8 添加剂对萃取系数的影响

水相: $0.5M SO_4^{2-}$, $pH = 1$, $0.004M U^{+6}$; 最初有机相 $0.1M$ 在煤油中,

水相: 有机相=1:1

萃 取 剂	浓 度 (M)	萃取系数(无添加剂)	加入 $0.1M D2EHPA$
D2EHPA	0.1	135	—
磷酸盐			
三- <i>n</i> -丁基	0.1	0.0002	470
三- <i>n</i> -乙基己基	0.1	0.0002	270
磷酸盐			
<i>n</i> -丁基二- <i>n</i> -丁基	0.1	0.002	3500
<i>n</i> -丁基二- <i>n</i> -己基	0.1	0.002	3500
氧化磷			
三- <i>n</i> -丁基	0.05	0.025	7000
三- <i>n</i> -辛基	0.0	0.06	3500
三-2-乙基己基	0.1	0.02	650

用二-2-乙基己基磷酸酯作萃取剂直接生产 UF_4 的湿法流程如图 3。矿石先用硫酸浸出,所得的矿浆进行沉降、过滤和洗涤等操作。在澄清液中加入电解还原后所得的 $U(SO_4)_2$ 溶液,以便把三价铁还原为二价铁而防止铁同时被萃取出来。然后用 $0.1M$ 的 D2EHPA 进行萃取和用 10% 的 Na_2CO_3 溶液进行反萃取,即得含 $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$ 离子的反萃取液。反萃取液用硫酸酸化,以便进行电解还原,使 $UO_2(SO_4)^{2-}$ 还原为 $U(SO_4)_2$ 。部分 $U(SO_4)_2$ 溶液返回加入澄

清液中用以还原 Fe^{+++} 。部分 $U(SO_4)_2$ 进行再萃取,萃取液用 HF 反萃取即得 UF_4 沉淀,脱水后用钙或镁还原即得金属铀。该流程的特点是:1. 从矿石浸出到 UF_4 的沉淀都是湿法;2. 用电解还原法所得的四价铀还原三价铁, $2Fe^{+3} + U^{+4} \rightarrow 2Fe^{+2} + U^{+6}$;3. 在过程中不需要沉淀而直接进行精制;4. UF_4 在有机相中直接沉淀,所得的产品即为高纯度的 UF_4 。操作过程简单是该流程最主要的优点,但 D2EHPA 在萃取过程中受到严重破坏,不能重复使用。

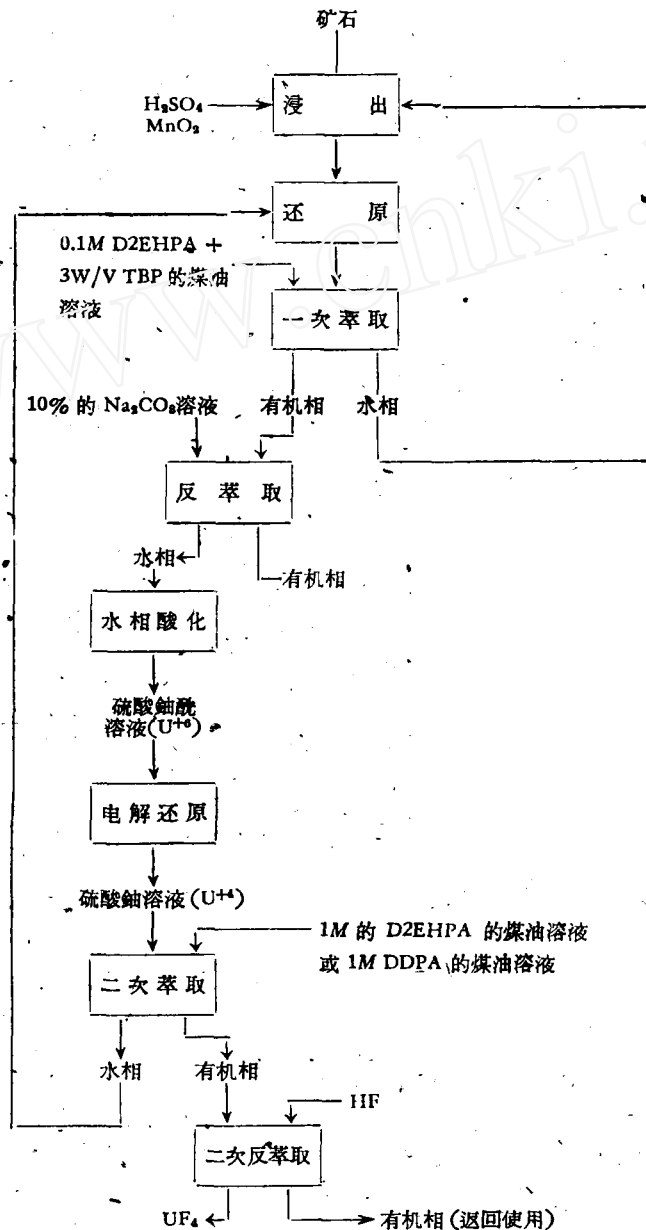


图3 用 D2EHPA 作萃取剂直接生产 UF_4 的湿法流程图

对于含铁很高的溶液,不推荐用有机酸来萃取,因为还原铁所需要的成本很高。

在美国已采用有机磷酸进行萃取的工厂有:在新墨西哥州的希普罗克(500吨/24小时)的工厂,科罗拉多州的格拉恩德-扎思克涅(350吨/24小时)和加尼索思(200吨/24小时)等地的工厂。在怀俄明州的黑维尔顿,也在建设用有机磷酸作萃取剂的工厂(500吨/24小时)。

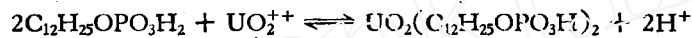
有机磷酸的萃取过程同样也适用于从淋洗液中提取铀，在南达科塔州就有这样的炼铀工厂（300吨/小时）。

除了一个工厂外，上述工厂均用混合澄清器。

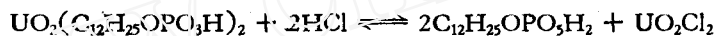
文献[25]中叙述了在索尔特-西蒂(犹他州)的一个最新的工厂的工作情况。

这个工厂所采用的工艺流程是很有意义的，将所要处理的矿石分成需要用高浓度酸处理的“难处理”矿石和只需用低浓度酸处理的“易处理”矿石。为了利用第一、第二级处理“难处理”矿石所剩余的酸度，便将“易处理”的矿石直接放入酸浸出槽的第三级中去，这样酸耗会降低一些。为了还原铁和沉淀其他金属，在浸出的最后几级中加入硫化物。为了澄清酸分解矿石的溶液，象大多数美国工厂一样，采用浓缩机，在每一级中加入希伯朗凝聚剂。

用 0.1M 十二烷基磷酸的煤油溶液进行萃取时，其萃取反应如下：



用 10N HCl 进行萃取：



此处用 10N HCl 作反萃取剂，可蒸发回收 90% 左右。最终产品含 U_3O_8 90%。按文献[25]称，该厂的投资为 150 万美元，而同样企业若不采用萃取方法则需投资 600 万美元。

由于用有机磷酸去萃取铀和钚时，同时能萃取铁和铝，而用胺萃取剂当有氯化物存在时，对铀和钚又有强烈的抑制作用，处理含铁、铝和氯化物的浸出液的困难是显而易见的。膦类萃取剂和胺类萃取剂的联合使用是同时萃取铀和钚的一种值得研究的可能方法。这种复合萃取剂远较预料的效果为好，对铀和钚的萃取系数有协同作用。更出人意外的是：有机磷酸对铝、三价铁的萃取几乎被完全抑制了。经过研究证明，有一种胺-烷基磷酸络合物形成，但其机理尚不清楚^[26]。

美国科学家的报告探讨了从各种不同浓度的矿浆中进行萃取的尝试。

由于在矿浆萃取过程生成胶体和有机萃取剂的大量损失，使得采用这一过程产生了困难。更不能使用胺类作为萃取剂，因为用胺类萃取剂时，即使有少量的固体存在，都会生成很稳定胶体和造成萃取剂的大量损失。膦类萃取剂既可用于清液萃取，也可用于矿浆萃取。随着矿浆浓度的降低，萃取剂被带走的损失就减少。根据文献[27]的作者的意见，当固体含量低于 5% 时，取消澄清过程的经济性会超过萃取剂损失的成本。在文献[26]中列有在处理浓矿浆时可能降低萃取剂损失的研究结果。矿浆萃取需要的有机相对水相的比值要比在清液萃取中的比值为大。在大多数情况下，清液萃取所采用的设备（如搅拌器）也可用于矿浆萃取过程。采用脉冲塔的所有尝试，都导致生成稳定的胶体。能降低萃取剂被带走的损失的最好方法是采用涡轮式萃取器，试验是在直径为 15 厘米，高 38 厘米的涡轮式萃取器中进行的。试验中用硫酸浸出科罗拉多高原矿石而得到矿浆，其生产能力为 100 毫升/分。当搅拌速度增为 800 转/分时，萃取损失几乎增加一倍。对带走有机的矿泥进行观察的结果说明，有机相是成直径为 15—150 微米粒度分散在矿浆中，只有少量的有机相吸附在固体颗粒的表面上。1 吨固体带走 30 吨萃取剂，带走萃取剂的矿浆经过离心分离之后；残留在固体中的有机相少于 2 升。如果与有机相分离后的矿浆加水稀释，矿砂和矿泥下沉，有机相便分出。带走的萃取剂显著减少。在矿浆与有机相接触之前，若将亲水性的表面活性物质加入矿浆中，也会降低萃取剂的损失。曾试验了 45 种表面活性物质，其中有一些（例如胺的木质素磺酸盐）能使被带走的萃取剂减少为原来的几分之一。用水进一步稀释矿浆时，带走的损失便会降低到 3/5 升/吨固体。

正确选择设备和稀释萃取后的矿浆，以及添加表面活性物质都可以降低萃取剂的损失，但

所达到的指标在经济上仍不能认为是可行的。

根据上述资料来看,在铀的水冶工艺中,以下三个发展趋势是值得注意的:

1. 企图放弃固液分离过程,而直接从矿浆中提取铀,这是因为固液分离的操作成本在整个铀水冶过程的总成本中,占相当大的比重。因此,矿浆吸附和矿浆萃取都有很大的发展前途,对过滤和沉降性能不好的矿石其优越性尤为突出。

2. 在改善固液分离过程方面,目前常用的过滤法将逐步为采用凝聚剂的逆流倾泻法所代替。

3. 如将浸出过程与吸附过程或萃取过程结合起来同时进行,有可能降低酸耗量和提高铀的提取率,这是今后值得重视的研究方向。

离子交换法与有机萃取法的比较及今后发展趋势

有机萃取法与离子交换法相比有一系列的优点,主要是生产率高(因反应速度快),两相容易分离,操作简单,工艺流程容易改变和调整。此外有机萃取法需要的投资较低、生产设备较简单、试剂消耗量也较少。例如,一立方米能饱和48—80公斤 U_3O_8 的树脂每天可生产32—48公斤 U_3O_8 。而一立方米能饱和4—8公斤 U_3O_8 的(0.1M的)有机萃取剂每天可生产64—128公斤 U_3O_8 。一立方米离子交换树脂约值1600美元,而一立方米(0.1M的)有机萃取剂的价格仅为106—140美元。有机萃取法的缺点是目前还不能在工业上用来处理矿浆,在处理品位很低的贫矿时,有机萃取法也不如离子交换法优越。

参 考 文 献

- [1] R. Kennedy: *Mines Mag* XLVII No. 9, 22, 1957.
- [2] 化学与工业 No. 4, 1959.
- [3] 硫酸, Vol. 11, No. 9, 昭和33年.
- [4] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告(1958年), P/1113.
- [5] 金属 Vol. 27, No. 1, 2, 1957.
- [6] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告, P/101.
- [7] 化学工业, Vol. 10, No. 7, 1959.
- [8] *Mining Engineering*, Vol. 9, No. 9, 1957.
- [9] 原子能第4卷, 第6期, 1959.
- [10] *J. of South Africa, Instit Min. Metal*, 57, No. 3—11 (1956/7).
- [11] *Industr. Engng Chem.* 49, No. 1, 1957.
- [12] 核燃料化学, 上册.
- [13] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告, P/500.
- [14] *Min. World*, 9, No. 2, 36, 1957.
- [15] *Engng and Mining j.* 15, No. 1, 90, 1957.
- [16] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告, P/1096.
- [17] 日本矿业会志, Vol. 75, No. 850, 1959.
- [18] 核燃料译丛, 1959. 1.
- [19] 原子力工业, 1959. 5.
- [20] ケミカルコンジヤリング Vol. 4, No. 2, 1959.
- [21] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告, P/509.
- [22] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告, P/503.
- [23] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告, P/1550.
- [24] *Mining Congress journal* Vol 44, No. 1, 1958.
- [25] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告, P/511.
- [26] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告, P/501.
- [27] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告, P/497.
- [28] 第二次日内瓦和平利用原子能国际会议报告, P/496.
- [29] *Industry and Engineering Chem.* Vol. 50, No. 12, 1958.
- [30] Технология переработки концентратов урана атомиздат, 1960.