

## 从铀精矿渣中回收镧-231

金 绮 珍 陈 桦 川 任 守 恭 张 国 维 岑 运 骅

刘 永 良 张 惠 龙 黄 崇 元 刘 桂 兰

(北京铀矿选冶研究所)

本文对从铀精矿渣中回收镧-231的方法进行了研究,提出的工艺流程是用 2N HF 溶液从精矿渣中浸出镧,经过用苯基磷酸-2-乙基己基酯-三烷基氧磷-二甲苯和三脂肪胺-混合醇-磺化煤油进行三次萃取,然后通过 201×7 大孔阴离子树脂柱进行离子交换色层分离,将镧浓集和纯化,最后得到合格产品(Zr, Nb 和 Ti 等杂质总量<10 毫克/升)。本流程工序少、浓缩倍数高(3.75×10<sup>6</sup>倍),回收率高达 76%,作业连续、紧凑、易于操作。

### 引 言

镧-231是半衰期最长的镧同位素。它是铀-235的放射性衰变子体,存在于含铀矿石中。高品位的含铀矿石是提取镧的重要原料。迄今为止,从铀矿处理过程的废物中,已回收了一百多克镧-231。N. Jackson 和 D. A. Collins 等人<sup>[1-3]</sup>发表了从 Springfields 铀精炼厂的废渣“乙醚泥”中回收和纯化镧-231的方法。“乙醚泥”是处理沥青铀矿时,乙醚萃取过程产生的固体废物,它含有的镧为矿石含镧总量的25%。用 4N HNO<sub>3</sub>-0.5N HF 从“乙醚泥”中浸出镧和铀,然后用 20% TBP-煤油溶液从浸出液中萃取铀。于萃余水相中加入三氯化铝,将镧定量地沉淀。沉淀物用氢氧化钠处理,除去磷酸盐,用 7N HCl-0.05N HF 溶解。用二异丁基酮从溶解液中萃取镧,最后通过 Deacidite FF 阴离子交换树脂柱进行色层分离纯化,得到合格产品。用此流程从“乙醚泥”中提取镧的回收率为62.9%,即只回收得到矿石含镧总量的15.8%。V. B. Shevchenko 等<sup>[4]</sup>报道过从沥青铀矿矿石综合回收铀、镭、钍-230和镧-231等天然放射性同位素的流程。矿石在用硝酸浸出时,约有50—55%镧转入浸出液。用10%的 TBP-煤油溶液萃取铀后,以硫酸钡-镭形式沉淀镭。经过滤,用15%的一异戊基和二异戊基磷酸酯的异戊基乙酸酯溶液从沉淀母液中萃取钍-230和镧-231,用碳酸铵溶液反萃取钍-230和镧-231。在反萃取水相中加入 F<sup>-</sup>使钍-230沉淀和镧-231分离,然后经过离子交换色层分离纯化,得到纯度合格的镧-231。此流程的镧回收率不到40%。上述这些流程都采用沉淀载带法分离、浓集镧,工序较多,而且回收率低。

用 40% HNO<sub>3</sub> 从铀精矿浸出铀、镭和钍-230时,59.7%的镧-231进入硝酸浸出液<sup>[5,6]</sup>。若在浸出时加 F<sup>-</sup>,可以提高镧-231的浸出率。但大量 F<sup>-</sup>的存在,对铀和钍的提取工艺有影

1979年10月25日收到。本文曾于1979年9月核化学与放射化学论文报告会上报告。

响。而且当以硫酸铅-镭形式沉淀镭时,浸出液中 37% 的镭-231 又和镭一起沉淀<sup>[7]</sup>。镭分散在矿渣、硫酸铅-镭浓集物和沉淀母液中,使得镭-231 的回收流程更加复杂。我们为了充分利用铀矿资源,在考虑综合回收铀、镭、钍-230 和镭-231 流程时,力图尽可能简便地多回收镭-231,在硝酸浸出时,加入少量铝盐,把镭-231 “固定”在渣中,然后用 2N HF 溶液从精矿渣中浸出镭。经过用苯基磷酸-2-乙基己基酯-三烷基氧磷-二甲苯和三脂肪胺-混合醇-磺化煤油进行三次萃取,以及通过 201×7 大孔阴离子树脂柱进行离子交换色层分离,将镭浓集和纯化,得到合格产品。本流程工序较少,容易操作,而且回收率高达 76%。

## 实 验 部 份

### 1. 设备、试剂和原料

浸出槽用聚氯乙烯制成。混合澄清器和离子交换柱用有机玻璃制成。所有含镭溶液均盛在聚乙烯容器内。

除浸出时使用工业硝酸及工业氢氟酸外,其它试剂均系分析纯,北京化工厂产品。

苯基磷酸-2-乙基己基酯、三烷基氧磷、三脂肪胺等萃取剂和 201×7 大孔阴离子交换树脂均系北京铀矿选冶研究所产品。

提镭原料为重选得到的铀精矿,主要含铀矿物为沥青铀矿,其化学成份见表 1。

表 1 铀 精 矿 的 主 要 化 学 成 份

| 组 成   | $^{231}\text{Pu}$         | U     | $\text{SiO}_2$ | Fe   | Al   | Ca   | F    | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{PO}_4^{3-}$ |
|-------|---------------------------|-------|----------------|------|------|------|------|--------------------|--------------------|
| 含量, % | $8.65 \times 10^{-8}$ 克/克 | 27.64 | 50.30          | 2.23 | 2.15 | 3.07 | 0.56 | 0.64               | 0.13               |

### 2. 实 验 方 法

浸出、第一次及第二次萃取是采用铀精矿为原料进行试验;第三次萃取及离子交换色层分离则用人工配制溶液。

(1) 浸出 称取 50 克铀精矿渣(或铀精矿)置于浸出槽中,按一定固液比加入 HF(或  $\text{HNO}_3$ ),调节马达转速,搅拌一段时间。过滤、洗涤后,将第一次洗水与滤液合并。记下浸出液体积及干渣重量。分析溶液及渣中镭(或铀、镭)含量,计算浸出率。

(2) 萃取 取一定相比的原始水相和有机相置有机玻璃容器中,搅拌一段时间后静置分相,分别测定原始水相、萃余水相和有机相中镭和其它元素的含量;或经洗涤及反萃取后,测定洗涤液、反萃取水相和有机相中镭和其它元素的含量。

(3) 离子交换色层分离 将已转至  $\text{Cl}^-$  型的 100—200 目 201×7 大孔阴离子交换树脂装在  $\phi 10 \times 250$  毫米的有机玻璃柱中,树脂床高 180 毫米。调节溶液酸度和铝-氟比( $\text{Al}/\text{F}$ )后,控制通过离子交换柱流速。收集吸附流出液,测定镭和其它元素的含量。然后用淋洗剂淋洗柱子,每 5 毫升收集一个样品,测定镭和其它元素的含量。

## 结 果 和 讨 论

### 1. 镧 的 浸 出

在用 40%  $\text{HNO}_3$  从铀精矿中浸出铀、镭和钍时, 59.7% 的  $^{231}\text{Pa}$  进入硝酸浸出液中。加入一定量  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 由于  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  生成稳定的络离子, 减少了浸出液中  $\text{F}^-$  的浓度, 防止大量  $^{231}\text{Pa}$  因形成  $\text{PaF}_6^{2-}$  而被浸出。取 50 克铀精矿, 加入不同量的铝盐后, 按文献[5]确定的条件, 用 40%  $\text{HNO}_3$ 、固液比 1:1、50℃ 时浸出。得到的结果列入表 2。

表 2 铝盐加入量对镧浸出率的影响  
搅拌速度 600 转/分; 反应时间 30 分。

| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 加入量, $\text{Al}/\text{F}$ 重量比 | $^{231}\text{Pa}$ 浸出率, % |
|----------------------------------------------------------|--------------------------|
| 0                                                        | 59.7                     |
| 1                                                        | 57.2                     |
| 2                                                        | 15.6                     |
| 3                                                        | 14.5                     |
| 4                                                        | 12.4                     |
| 5                                                        | 25.5                     |

由表 2 可见, 在硝酸浸出时加入铝盐至  $\text{Al}/\text{F}$  为 2—4, 可使 80% 以上的  $^{231}\text{Pa}$  留在渣中。铝盐加入量多, 矿浆过滤速度慢; 当  $\text{Al}/\text{F}=2$  时, 加 1% 聚醚助滤, 过滤速度与未加铝盐时相近。

硝酸浸出后的精矿渣, 含铀 0.125%、 $^{231}\text{Pa}$   $1.47 \times 10^{-7}$  克/克。其它化学成份的分析结果列入表 3 中。

表 3 硝酸浸出后精矿渣的化学组成

| 组 成 | 含 量, % | 组 成                     | 含 量, % | 组 成                   | 含 量, % |
|-----|--------|-------------------------|--------|-----------------------|--------|
| As  | 0.05   | $\text{SiO}_2$          | >50    | $\text{Na}_2\text{O}$ | 0.3    |
| Sb  | 0.03   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | ~ 1    | W                     | 0.01   |
| Mo  | 0.003  | MgO                     | 0.1    | Cr                    | 0.003  |
| Pb  | 0.1    | CaO                     | 0.1    | Be                    | 0.001  |
| Zn  | 0.01   | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | ~ 2    | B                     | 0.001  |
| Cu  | 0.001  | Mn                      | 0.03   | Zr                    | 0.001  |
| Ni  | 0.003  | Ti                      | 0.1    | V                     | 0.003  |

曾详细研究过用 HF 溶液从精矿渣中浸出镧的条件。由表 4—7 的数据可见, 用 2N HF、固液比 1:4、在 15℃ 下搅拌 (速度 300—500 转/分)、浸出精矿渣时间为 2.5 小时时,  $^{231}\text{Pa}$  的浸出率在 95% 以上<sup>[8]</sup>。HF 浓度高于 2.0 N 以上, F,  $\text{SiO}_2$  和 Fe 等杂质含量增高, 不利于后续工序。采用上述条件进行浸出, 得到浸出液的主要化学成分见表 8。

表 4

HF 浓度对  $^{231}\text{Pa}$  浸出率的影响

| HF 浓度,<br>N | $^{231}\text{Pa}$ 浸出率,<br>% | 主要杂质浓度, 克/升 |                |       |
|-------------|-----------------------------|-------------|----------------|-------|
|             |                             | F           | $\text{SiO}_2$ | Fe    |
| 0.5         | 48.5                        | 8.6         | 4.33           | 0.198 |
| 1.0         | 67.5                        | 18.6        | 8.90           | 0.265 |
| 1.5         | 85.5                        | 23.3        | 12.75          | 0.418 |
| 2.0         | ~100                        | 39.3        | 16.30          | 0.439 |
| 2.5         | ~100                        | 46.0        | 18.80          | 0.594 |
| 3.0         | ~100                        | 59.7        | 23.0           | 1.150 |

表 5

固液比对  $^{231}\text{Pa}$  浸出率的影响

| 固液比                      | 1:1  | 1:2  | 1:3  | 1:4  | 1:5  | 1:6  |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $^{231}\text{Pa}$ 浸出率, % | 49.5 | 68.5 | 85.0 | 97.5 | ~100 | ~100 |

表 6

温度对  $^{231}\text{Pa}$  浸出率的影响

| 温度, $^{\circ}\text{C}$   | 5    | 15   | 25   | 30   | 50   |
|--------------------------|------|------|------|------|------|
| $^{231}\text{Pa}$ 浸出率, % | 92.8 | 97.2 | ~100 | ~100 | ~100 |

表 7

反应时间对  $^{231}\text{Pa}$  浸出率的影响

| 反应时间, 分                  | 20   | 40   | 60   | 90   | 120  | 150  | 180  |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $^{231}\text{Pa}$ 浸出率, % | 71.0 | 84.4 | 94.5 | 96.0 | 99.5 | ~100 | ~100 |

表 8

HF 浸出液的主要化学成分

| 组 成     | $^{231}\text{Pa}$     | U    | F     | $\text{SiO}_2$ | Fe   | Zr   | $\text{H}^+$ |
|---------|-----------------------|------|-------|----------------|------|------|--------------|
| 浓度, 克/升 | $3.12 \times 10^{-6}$ | 0.39 | 39.75 | 16.60          | 1.75 | 0.03 | 1.93*        |

\*  $\text{H}^+$  浓度单位为 N

## 2. 苯基磷酸-2-乙基己基酯-三烷基氧磷-二甲苯萃取浓集镨

由表 8 看到, HF 浸出液含有大量氟和硅。常见的磷类萃取剂(磷酸三丁酯、三烷基氧磷等)在此体系中对镨的萃取率很低, 而使用胺类萃取剂进行萃取时发生乳化。二异丁基酮和二异丁基醇等是镨特效的萃取剂, 在此体系中对镨的萃取率也仅为 7.2% 和 5.3%。我们发现, 苯基磷酸-2-乙基己基酯(BEHP)-二甲苯能从 HF 浸出液中萃取镨和铀, 并不出现乳化现象。用 1N HF 溶液能从含镨有机相反萃取镨, 但当用碳酸铵溶液反萃取铀时出现第三相。若在有机相中加入适量三烷基氧磷(TRPO) 作为添加剂, 在反萃取时不再生成第三相。由图

1及2可见,在相比1:1时,有机相中TRPO含量变化对镓萃取率影响甚小;而当相比拉大时,有机相中BEHP和TRPO的含量及比例对镓萃取率影响较大。当有机相中BEHP的体积比为10%及20%时,TRPO含量增加,镓萃取率明显下降,用碳酸铵反萃取铀时有第三相出现;BEHP为30%时,TRPO含量增加,镓萃取率缓慢下降,碳酸铵反萃取铀时无第三相。有机相组成为BEHP:TRPO:二甲苯=3:1:6(体积比),不仅从HF浸出液中萃取镓和铀的萃取率高,反萃取铀时不出现第三相,而且无论在萃取或反萃取时相分离的速度都很快。这种组成的有机相,简称有机相316。

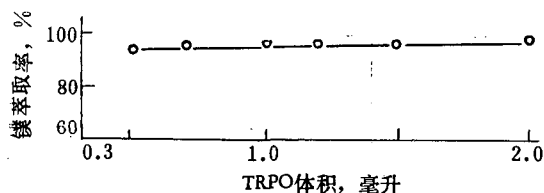


图1 相比为1:1时,有机相中TRPO含量与镓萃取率的关系

水相为HF浸出液;10毫升有机相中含BEHP3毫升。

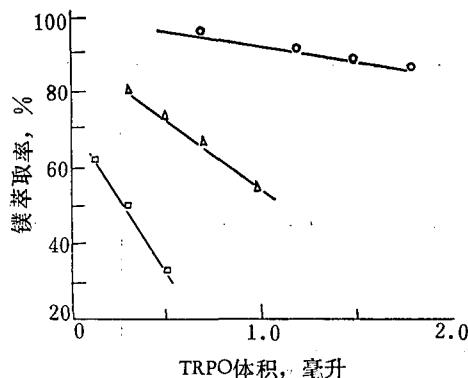


图2 相比为1:20时,有机相中TRPO含量与镓萃取率的关系

水相为HF浸出液;10毫升有机相中含BEHP;  
○——3毫升;△——2毫升;□——1毫升。

若水溶液中含有 $F^-$ ,由于生成 $PaF_2^-$ 稳定络离子而使镓萃取率降低。在浸出过程中,HF与 $SiO_2$ 作用形成稳定的络离子 $SiF_2^-$ ,浸出液中 $F^-$ 浓度很低,故用有机相316萃取镓的效率很高。而有机相中的镓又极易用1N HF反萃取。在浸出液中再加入少量HF,然后用有机相316进行萃取,所得结果如图3所示,镓萃取率随加进浸出液中的HF浓度增高而急剧下降。在浸出液中再加入一定量 $SiO_2$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 和 $UO_2^{2+}$ ,观察浸出液中杂质含量对镓萃取率的影响。由表9数据可见,浸出液中 $Fe^{3+}$ 和 $UO_2^{2+}$ 浓度太高时,镓的萃取率降低。

在相比=1:10时,萃取平衡时间35分,静置分相时间10分,用有机相316对HF浸出液进行三段逆流萃取, $^{231}Pa$ 和U的萃取率分别为98.9%和99.7%。用1N HF从有机相中反萃取镓,相比=10:1,反萃取时间10分,静置分相时间10分,四段逆流反萃取, $^{231}Pa$ 的反萃取效率达99.4%。此时,尚有90%的U留在有机相中(浓度达3—4克/升),需用250—270克/升 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液于相比1:1时反萃取铀。除铀后的有机相316用4N  $H_2SO_4$ 酸化后循环使用。表10给出1N HF反萃取水相的化学组成。

### 3. 三脂肪胺-混合醇-磺化煤油萃取纯化镓

镓在HF溶液中以 $PaF_2^-$ 络离子形式存在,它可用三月桂胺<sup>[9]</sup>、三十二烷胺<sup>[10]</sup>或三辛胺<sup>[11]</sup>等离子缔合型萃取剂萃取。我们对一些萃取剂从1N HF反萃取水相(化学组成见表10)中萃取镓的

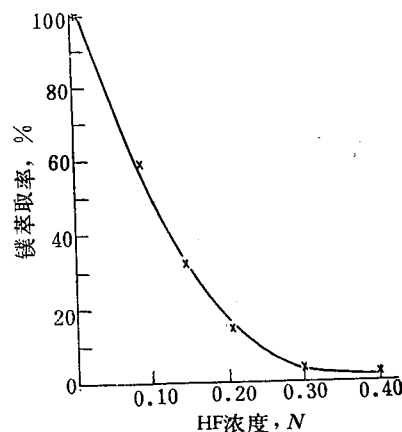


图3 过量HF对萃取镓的影响  
相比=1:10;萃取平衡时间35分;静置分相时间10分。

表9 浸出液中杂质含量对镓萃取率的影响

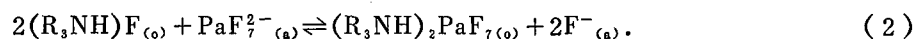
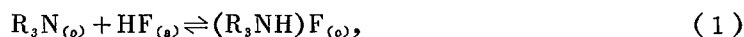
| 杂 质                           | 加 入 量, 克/升 | 镓 萃 取 率, % |
|-------------------------------|------------|------------|
| SiO <sub>2</sub>              | 0.1        | 97.1       |
|                               | 0.5        | 97.7       |
|                               | 1.0        | 96.6       |
|                               | 1.5        | 99.6       |
| Fe <sup>3+</sup>              | 0.5        | 98.1       |
|                               | 1.0        | 95.5       |
|                               | 2.0        | 94.6       |
|                               | 3.0        | 87.2       |
| Al <sup>3+</sup>              | 0.1        | 97.3       |
|                               | 0.5        | 97.7       |
|                               | 1.0        | ~100       |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | 0.4        | 84.3       |
|                               | 0.8        | 79.9       |
|                               | 5.0        | 74.4       |

表10 1N HF 反 萃 取 水 相 的 化 学 组 成

| 元 素 | 浓 度, 克/升             | 元 素 | 浓 度, 克/升 | 元 素 | 浓 度, 克/升 |
|-----|----------------------|-----|----------|-----|----------|
| Pa  | $2.8 \times 10^{-4}$ | F   | 16.3     | Nb  | >0.04    |
| U   | 0.04                 | Mn  | 0.004    | Ca  | >0.04    |
| Zr  | 3.53                 | W   | 0.008    | Ta  | 微 量      |
| Ti  | 0.18                 | Hf  | >0.04    | Th  | 微 量      |
| Fe  | 0.022                | Al  | >0.04    |     |          |
| Si  | 1.1                  | Mo  | >0.004   |     |          |

性能进行比较,发现三脂肪胺对镓的萃取率高(见表11)。加入混合醇为添加剂,可以防止萃取时出现第三相。当有机相组成为三脂肪胺:混合醇:磺化煤油=2:2:6(体积比)时,镓的萃取率高,萃取时不出现第三相,而且相分离速度快<sup>[9]</sup>。这种组成的有机相,简称有机相226。

曾研究过三脂肪胺浓度与镓和 HF 分配系数的关系。由图 4 得出,用三脂肪胺萃取时,萃取 HF 的斜率为1.13,萃取镓的斜率为1.81,故可认为三脂肪胺萃取镓的反应为:



用有机相226从第一次萃取的 1N HF 反萃取水相(化学组成见表10)中萃取镓,当相比 = 1:10,平衡时间 5 分钟,静置分相时间 5 分钟时,三段逆流萃取镓的萃取率为 99%。原始水相中 HF 浓度增高时,由于萃取竞争会使镓的萃取率降低(图 5)。在 HF 体系中, Si, Zr, Nb 和 Ti 等元素也为三脂肪胺萃取(图 6)。因此,在反萃取镓之前,应尽可能将它们从有机相中洗除。

表11

几种萃取剂从 1N HF 反萃取水相中萃取铕的比较

| 萃 取 剂     | 浓 度  | 稀 释 剂 | 相 比 | 铕萃取率,<br>% | 备 注  |
|-----------|------|-------|-----|------------|------|
| 三 烷 基 氧 磷 | 0.2M | 煤 油   | 1:1 | 0          | 有第三相 |
| 三 脂 肪 胺   | 20%  | 煤 油   | 1:1 | 98         |      |
| 三 脂 肪 胺   | 20%  | 二 甲 苯 | 1:1 | 100        |      |
| 三 异 辛 胺   | 10%  | 煤 油   | 1:1 | 4          | 乳 化  |
| N-十二 苄 胺  | 0.1M | 二 甲 苯 | 1:1 | 86.5       |      |
| 季 胺       | 0.4M | 二 甲 苯 | 1:1 | 74.5       |      |

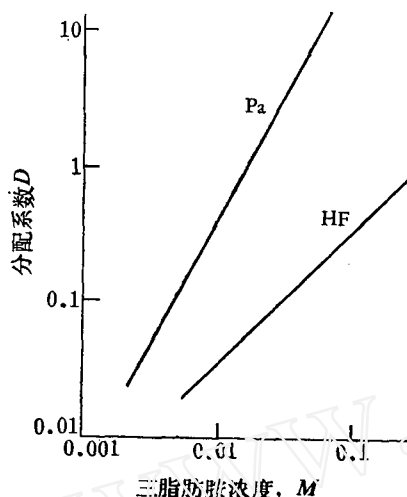
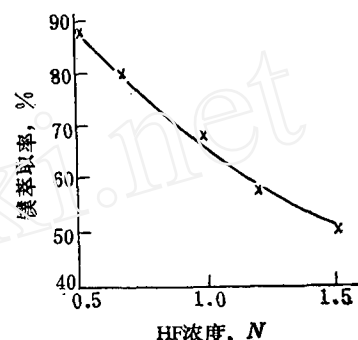
图4 三脂肪胺浓度与Pa和HF萃取分配系数的关系<sup>[8]</sup>

图5 HF 浓度对铕萃取率的影响

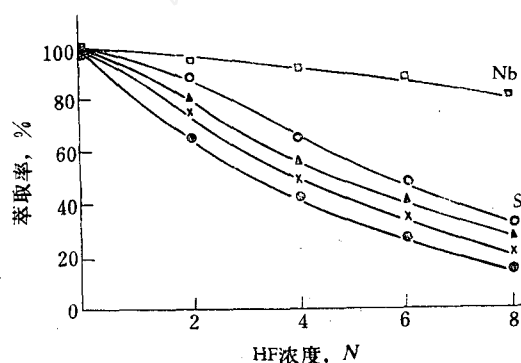
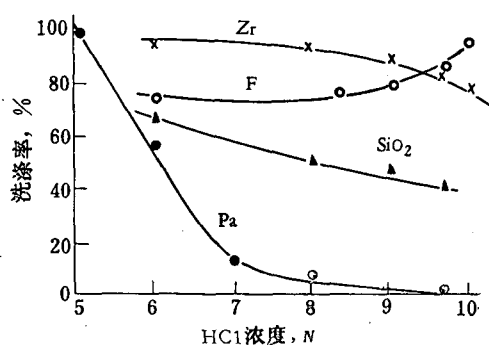
图6 用有机相226从HF溶液中萃取Pa,Nb,Si,Zr和Ti  
水相为含  $^{231}\text{Pa}$   $2.8 \times 10^{-7}$  克/升、Zr 3克/升、Ti 0.2克/升、  
Nb 0.1克/升的 HF 溶液。

图7 盐酸浓度对洗涤效率的影响

相比 = 1:1;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  浓度0.5%。

在盐酸体系中, Pa 和 Zr 的分配系数相差较大。在适当的酸度下萃取, 极易使它们分离。  $\text{SiF}_6^{2-}$  络离子在 HCl 介质中不稳定; 如在溶液中加入少量硼, 将加剧  $\text{SiF}_6^{2-}$  的离解。在用有机相226从 1N HF 反萃取水相中萃取铕后, 用 HCl- $\text{H}_3\text{BO}_3$  混合酸洗涤有机相, 能洗掉和铕一起被萃取的绝大部分硅、氟和锆 (见图7, 8)。萃取分相后, 用相比 1:1 的 9.6N HCl-0.5%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  洗涤有机相三次, 再于相比 1:1 时用 2N HCl-0.06N HF 反萃取铕。得到的反萃取水相的化学组成见表12。

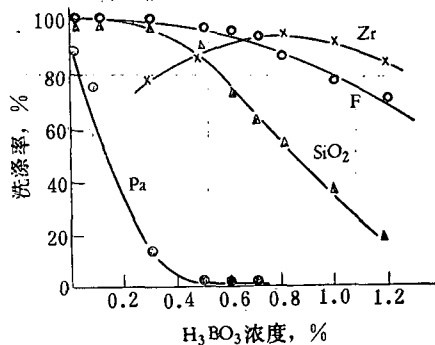


图8 硼酸浓度对洗涤效率的影响  
相比 = 1:1; HCl 浓度 9.6 N。

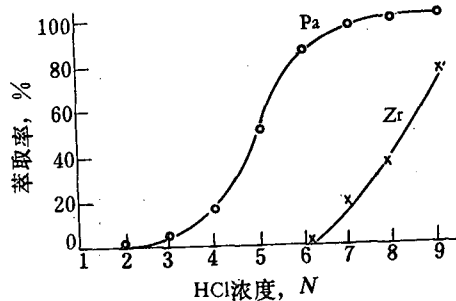


图9 Pa 和 Zr 的萃取率与 HCl 浓度的关系<sup>[13]</sup>

表12 2N HCl-0.06N HF 反萃取水相的化学组成<sup>[12]</sup>

| 组 成                            | 浓 度,<br>毫克/升 | 组 成 | 浓 度,<br>毫克/升 | 组 成 | 浓 度,<br>毫克/升 |
|--------------------------------|--------------|-----|--------------|-----|--------------|
| ZrO <sub>2</sub>               | 45           | Cd  | <0.06        | Cr  | <0.6         |
| TiO <sub>2</sub>               | 115          | Ni  | <40          | V   | <0.6         |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 10           | Cu  | <4           | W   | <10          |
| U                              | 3.6          | B   | >0.5         | Mg  | <16          |
| <sup>231</sup> Pa              | 2.4          | Fe  | <3           | Mo  | <0.6         |
| SiO <sub>2</sub>               | 28           | Mn  | <0.3         | Na  | <3           |
|                                |              | Al  | <0.3         | K   | <1.5         |

经过第二次萃取分离, Si 和 Zr 的含量降低了400—800倍。但在 2N HCl-0.06N HF 反萃取水相中, Zr, Ti 和 Nb 的含量仍比 <sup>231</sup>Pa 多。我们按表 12 的化学组成配制溶液, 研究 Zr, Ti, Nb 和 Pa 的分离条件。由图 9 可见, 盐酸浓度在 7—8 N 时, Pa 的萃取率较高, 而且 Pa 和 Zr 的萃取率之间相差较大。将第二次反萃取水相蒸浓, 酸度调至 8N HCl。在每100毫升上述溶液中加入 3 毫升 5 % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 溶液, 按相比 = 1:15, 用有机相 226 进行第三次萃取, 绝大部份 Nb 和 Pa 被萃取至有机相, 而 Zr 和 Ti 基本上不被萃取 (表13)。萃取后的有机相用 7N HCl-6 % H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液洗涤两次, 再用 7N HCl 洗涤一次, 然后用 2N HCl-0.06 N HF 溶液, 在相比 = 5:1 时反萃取镭。反萃取水相中含 ZrO<sub>2</sub> <30 毫克/升, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 26.2毫克/升, TiO<sub>2</sub> 4毫克/升<sup>[13]</sup>。

表13 Zr, Nb, Ti 和 Pa 的 萃 取 分 离<sup>[13]</sup>

| 组 成        | ZrO <sub>2</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | <sup>231</sup> Pa |
|------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|
| 萃取原液, 毫克/升 | 65.5             | 83.2                           | 34               | 2.4               |
| 萃余水相, 毫克/升 | 64               | <5                             | 34               | 0.01              |



#### 4. 镨的阴离子交换色层分离纯化

阴离子交换色层分离是常用的纯化镨的方法。K. A. Kraus 等<sup>[14]</sup>用 Dowex-1 阴离子交换树脂从 9N HCl 溶液中吸附 Pa, Nb, Ta 和 Zr, 先以 9N HCl-0.004N HF 溶液淋洗 Zr 和 Pa, 然后用 9N HCl-0.18N HF 溶液和 4M NH<sub>4</sub>Cl-1N HF 溶液分别淋洗 Nb 和 Ta。并且指出, 溶液中有 F<sup>-</sup>存在时, Pa 在阴离子交换树脂上的吸附量急剧降低。当 F<sup>-</sup>浓度为  $4 \times 10^{-3}$  M 时, Pa 吸附量比无 F<sup>-</sup>时下降100倍<sup>[15]</sup>。加入 AlCl<sub>3</sub> 或 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 与溶液中的 F<sup>-</sup>络合, 可使 Pa 定量地被吸附。

我们将第三次萃取的 2N HCl-0.06N HF 反萃取水相酸度调至 8N HCl, 加入铝粉至 Al/F 为10。取500毫升吸附原液以0.7—1.0毫升/分·厘米<sup>2</sup>的流速通过装有5毫升100—200目 Cl<sup>-</sup>型201×7 大孔阴离子交换树脂柱, 然后用20毫升 8N HCl-2% H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液淋洗 Nb, 10毫升 8N HCl 洗涤, 再用 2N HCl-0.06N HF 淋洗 Pa。镨被收集于10毫升淋洗液中<sup>[16]</sup>。由表14数据可见, 经过201×7 大孔阴离子交换树脂柱进行离子交换色层分离, 可以将 Pa 与 Zr, Nb 和 Ti 完全分离。

表14 在离子交换过程中几种元素的分配情况

| 溶 液       | 体 积,<br>毫升 | ZrO <sub>2</sub> ,<br>毫克/升 | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,<br>毫克/升 | TiO <sub>2</sub> ,<br>毫克/升 | <sup>231</sup> Pa,<br>% |
|-----------|------------|----------------------------|------------------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 原 液       | 500        | 36.6                       | 11.5                                     | 9.2                        | 100                     |
| 吸 附 流 出 液 | 500        | 35.6                       | 0.2                                      | 9.1                        | <0.5                    |
| 洗 铌 液     | 30         | 7.0                        | 184                                      | 1.5                        | <0.1                    |
| 淋 镨 液     | 10         | 2.5                        | <2.5                                     | <1.5                       | ~100                    |

经过第三次萃取和离子交换色层分离之后, 镨又浓集了3750倍。产品淋洗液中镨的浓度达到9克/升; 而 Zr, Nb 和 Ti 等杂质的总量不到10毫克/升。

应该着重指出, 第三次萃取和离子交换色层分离这两个步骤都可以反复循环地进行。如果产品纯度尚未达到要求, 只需加铝粉至溶液中将 F<sup>-</sup>络合, 调节酸度后就可再进行萃取或离子交换色层分离, 直至得到合格产品。

## 结 论

对从铀精矿渣中回收<sup>231</sup>Pa 的方法进行了研究, 提出 HF 浸出、三次萃取和阴离子交换色层分离的流程(图10)。

在研究过程中发现, 苯基磷酸-2-乙基己基酯-三烷基氧磷-二甲苯能从含高氟、高硅的 HF 体系中有效地萃取镨, 解决了用别的萃取剂萃取时发生乳化的难题。

本流程工序较少、浓缩倍数( $3.75 \times 10^6$ 倍)和回收率(76%)高, 避免了繁杂的沉淀、过滤等操作, 作业连续、紧凑。

参加部份实验工作的尚有王顺昌、王景津、周志发、李芬、刘栓末、张麟呈、马贵利、尹连祥等同志。朱长恩、姚庆山等同志提供各种新合成的萃取剂; 毛玉婷、金关莲等同志承担 <sup>231</sup>Pa 的分析; 刘虎生、夏开兰等同志承担样品光谱分析; 有关分析组的同志承担了样品的化学分析。在此一并致谢。

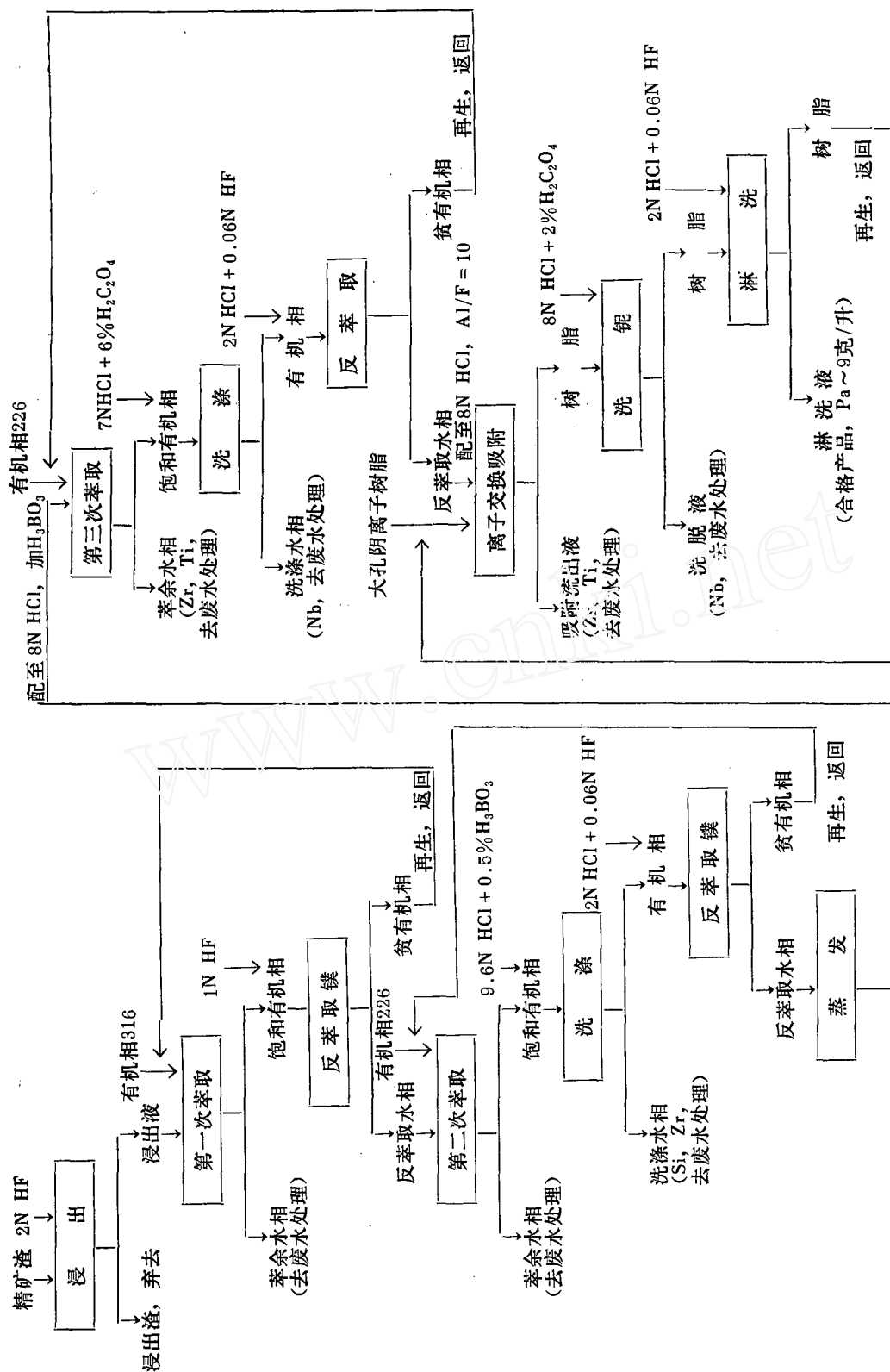


图10 从铌精矿渣中回收铌-231流程图

## 参 考 文 献

- [1] N. Jackson et al., AERE-R-3311(1960).
- [2] N. Jackson et al., AERE-R-3377(1960).
- [3] D. A. Collins et al., J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 441(1962).
- [4] V. B. Shevchenko et al., Progr. Nucl. Ener., Ser. III, Vol. 3, P. 52, Pergamon Press Ltd., London, 1961.
- [5] 李铭生等, 从铀精矿中提取镭的工艺流程研究, 北京铀矿选冶研究所内部资料(1969).
- [6] 北京铀矿选冶研究所, 从铀精矿中综合回收铀、镭、钍-230和镤-231的研究, 待发表
- [7] 岑运骅等, 用铅为载体从铀精矿中提取镭, 待发表。
- [8] 张国维等, 从精铀矿渣中提取和浓集镤-231工艺流程报告, 北京铀矿选冶研究所内部资料。(1975).
- [9] P. Guillot, Collog. Intern. Centre Natl. Rech. Sci., № 154, 239(1966).
- [10] A. Alian et al., Microchem. J., **12**, 418(1967).
- [11] Е. С. Пальшин и др., ЖАХ, **25**, 924(1970).
- [12] 岑运骅等, 用三脂肪胺萃取分离和浓集镤流程的改进研究, 北京铀矿选冶研究所内部资料(1975).
- [13] 金绮珍等, 镤和钍、铀、钍分离方法的研究, 北京铀矿选冶研究所内部资料(1975).
- [14] K. A. Kraus et al., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2900(1951).
- [15] K. A. Kraus et al., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2692(1956).
- [16] 金绮珍等, 用离子交换色层分离法精制镤, 北京铀矿选冶研究所内部资料(1975).

## THE RECOVERY OF PROTACTINIUM-231 FROM URANIUM ORE CONCENTRATE RESIDUE

JIN QIZHEN CHEN HUACHUAN REN SHOUGOUG ZHANG GUOWEI  
CEN YUNHUA LIU YONGLIANG ZHANG HUILOUG  
HUANG CHONGYUAN LIU GUILAN

(The Beijing Research Institute of Uranium Mineral Processing)

### ABSTRACT

It has been shown that over 80% of the protactinium-231 remained in the residue, when the uranium ore concentrate was treated by 40% nitric acid with the addition of aluminium with Al/F=2—4. The content of  $^{231}\text{Pa}$  is  $1.47 \times 10^{-7}\text{g}$  per gram residue.

A Process for the recovery of  $^{231}\text{Pa}$  from this residue with high yield is developed. It consists of the following stages:

1. Leaching  $^{231}\text{Pa}$  from the residue with 2N HF.
2. Extracting  $^{231}\text{Pa}$  from leaching liquor with phenyl (2-ethylhexyl) phosphonate-trialkylphosphine oxide-xylene (organic phase I) and stripping it from the extractant with 1N HF.

3. Extracting  $^{231}\text{Pa}$  from the first resultant aqueous phase with trialkylamine-mixed alcohol-kerosene (organic phase II), washing the organic phase obtained with 9.6N HCl-0.5%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and stripping  $^{231}\text{Pa}$  from the organic phase with 2N HCl-0.06N HF.

4. Adjusting the acidity of the second resultant aqueous phase to 8N HCl, adding  $\text{H}_3\text{BO}_3$  to complex  $\text{F}^-$  and extracting  $^{231}\text{Pa}$  by organic phase II.

5. Washing organic phase with 7N HCl-6%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  solution and re-extracting  $^{231}\text{Pa}$  from the extractant by 2N HCl-0.06N HF.

6. Purifying  $^{231}\text{Pa}$  by chromatographic method at the final stages; adjusting the acidity of the third resultant aqueous phase to 8N HCl, adding aluminium on the  $\text{Al}/\text{F}=10$  and then passing the solution through a column filled with 100-200 mesh 201 $\times$ 7 macroreticular anion exchange resin in the  $\text{Cl}^-$  form.  $^{231}\text{Pa}$  and Nb are absorbed on the resin, Zr and Ti are not retained. Nb is eluted with 8N HCl-2%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $^{231}\text{Pa}$ —with 2N HCl-0.06N HF.

High purity of the protactinium fraction is obtained with the present procedure. The content of  $^{231}\text{Pa}$  in the eluate is 9 g/l, the total concentration of Zr, Nb and Ti is less than  $1 \times 10^{-2}$  g/l.

(上接封三, Continued from inside back cover)

**Niu Chunji, Yu Decai, Yang Fu, Na Quanming, Tian Xing, Chang Shugong, Fan Gueizhi**

A Simple and Convenient Gradient-Elution Set-Up and its Application in the Separation of Rare Earth Elements 2 (2) 116 (1980)

**Wang Wenqing, Xu Guangxian**

A New Method for the Determination of  $\text{pK}_{2\text{aE}}$ ,  $\text{pK}_{\text{aE}}$  and  $\text{K}_2$  of Di-2-Ethyl-Hexylphosphoric Acid

between Benzene and Water 2 (4) 248 (1980)

**Glenn T. Seaborg**

The Periodic Table, Tortuous Path to Man-made Elements 2 (1) 57 (1980)

**The Editorial Board**

Thirty Years in Retrospect—Celebrating the birth of JNRC 1 (1) 1 (1979)

消息 9月12日至18日,中国核学会核化工分会在杭州举行了成立大会和论文报告会,出席大会的有厂矿、科研设计机构和高等院校共28个单位、110名代表。二机部副部长姜圣阶在大会上做了重要报告,阐述了我国核化工方面的成就、差距、存在的问题和努力方向,对与会代表鼓舞启发很大。会议上宣读了论文48篇,反映了我国近年来在转换工艺、元件制备、萃取设备、计算机应用和数学模拟以及三废处理和综合利用方面的科学技术新成就,其中一部分将在本杂志上陆续发表。会议通过无记名投票选出理事40人。本杂志付主编曹本熹当选为理事长。在当选的付理事长中,还有本杂志的主编汪德熙和付主编吴征铠、汪家鼎。