

非皂化 P507 体系萃取分离镧和锕元素

谈存敏^{1,2,3}, 曹石巍^{1,2,3}, 黄清钢^{1,2,3}, 陈德胜^{1,2,3}, 秦 芝^{1,2,3,*}

1. 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 先进能源科学与技术广东省实验室, 广东 惠州 516000;
3. 甘肃省同位素实验室, 甘肃 兰州 730000

摘要: 由于稀土生产过程中锕元素未被有效分离去除, 导致我国部分稀土产品的放射性超出豁免值(α 和 β 总放射性小于 1 Bq/g)。本工作以非皂化的 2-乙基己基磷酸单-2-乙基己基酯(P507)为萃取剂, 二乙基三胺五乙酸(DTPA)或 *N*-(2-羟乙基)乙二胺-*N*, *N'*, *N''*-三乙酸(HEDTA)为水相掩蔽剂, 乳酸为酸度缓冲剂, 分别在盐酸和硝酸体系中研究了对镧和锕两种元素的萃取分离。结果显示, 弱酸试剂可有效缓冲稀土溶液的酸度, 使萃取反应向有利于生成有机配合物的方向进行。在 pH 为 3.0、初始 La^{3+} 浓度为 0.2 mol/L 的盐酸溶液中, 该体系对 La^{3+} 的萃取效果较单一的皂化 P507 有显著提高, $D(\text{La})$ 可达 5.0。在 pH 为 2.0~2.5 的硝酸体系中, 恒定 DTPA/HEDTA 和乳酸的浓度分别为 0.02 mol/L 和 1.0 mol/L, 此时 Ac^{3+} 被有效掩蔽, $D(\text{Ac})$ 的最大值仅有 0.46, $\text{SF}(\text{La}/\text{Ac})$ 值较盐酸体系的 3~4 可提高至 5~7。此外, 该非皂化 P507 体系也可以优先去除稀土低酸废水中的放射性 Ac^{3+} , 其 $\text{SF}(\text{Ac}/\text{La})$ 值随乳酸浓度的增加可提高至 14, 这一现象能够用于实现有效控制稀土工业废水中放射性物质的目标。

关键词: 镧-锕; 萃取分离; 非皂化体系; P507; 稀土工业

中图分类号: O614.35; O614.33 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2024)03-0221-10

doi: 10.7538/hhx.2024.46.03.0221

Extraction and Separation of Lanthanum and Actinium by Non-Saponification P507 System

TAN Cun-min^{1,2,3}, CAO Shi-wei^{1,2,3}, HUANG Qing-gang^{1,2,3}, CHEN De-sheng^{1,2,3}, QIN Zhi^{1,2,3,*}

1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, Huizhou 516000, China;

3. Isotope Laboratory, Gansu Province, Lanzhou 730000, China

Abstract: Due to the ineffective separation and removal of actinium during the production process of rare earths, the radioactive of some products in China exceed the exemption values(the total activity of α and β less than 1 Bq/g). Using non-saponified 2-ethylhexyl phosphate mono-2-ethylhexyl ester(P507) as an extractant, diethylenetriamine-*N*, *N*, *N'*, *N''*, *N'''*-pentaacetic acid(DTPA) or *N*-(2-hydroxyethyl) ethylenediamine-*N*, *N'*, *N''*-triacetic acid(HEDTA) as aqueous masking agent, lactic acid as acidity buffer, the extraction and separation of lanthanum-actinium elements was studied respectively in hydrochloric acid and nitric acid media in this work. The results show that the weak acid can effectively buffer the acidity of

收稿日期: 2023-02-14; 修订日期: 2023-10-07

基金项目: 中国科学院“西部之光”项目(No.xbzglzb2022001); 甘肃省重大科技专项(23ZDFA014); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA21010202, XDA03010402)

* 通信联系人: 秦 芝

the aqueous phase and promote the coordination reaction to form organic chelates favorably. The extraction properties of La^{3+} in the above system is better than in the single saponified P507 system. When pH is 3.0 and the initial La^{3+} concentration is 0.2 mol/L in hydrochloric acid solution, $D(\text{La})$ can reach 5.0 and $\text{SF}(\text{La}/\text{Ac})$ value is 3-4. Compared with that, $\text{SF}(\text{La}/\text{Ac})$ can increase to 5-7 in nitric acid system under the fixed conditions of pH as 2.0-2.5, the DTPA/HEDTA and lactic acid concentrations as 0.02 mol/L and 1.0 mol/L, respectively. In this case, Ac^{3+} is effectively masked and the maximum $D(\text{Ac})$ is only 0.46. Furthermore, the non-saponification P507 system can also preferentially remove the radioactive Ac^{3+} from the acidic rare earth wastewater, and $\text{SF}(\text{Ac}/\text{La})$ value can reach 14 with the increase of lactic acid concentration. The phenomenon can be used to achieve the goal of effective control of radioactive substances in the wastewater of rare earth industry.

Key words: lanthanum-actinium; extraction and separation; non-saponification system; P507; rare earth production

尽管我国稀土矿储量巨大,并且种类繁多,但是通常含有铀、钍、钾等元素的放射性同位素,以及伴生的镭、镅(Ac)和钷等长寿命子体。近年来,因部分企业生产的稀土产品放射性超出豁免值(α 和 β 总放射性小于1 Bq/g)而无法出口,给企业和国家造成了严重的经济损失^[1]。目前,国内外研究稀土产品生产过程中去除铀和钍的报道较多^[2-3]。清华大学改进的硝酸工艺体系利用共沉淀法可有效去除镭元素,而放射性镅元素仅在这一多级流程的洗涤阶段被去污处理^[4]。根据国内外文献报道,轻稀土氧化物产品中的放射性,主要由长寿命核素 ^{227}Ac 及其衰变子体 ^{227}Th 、 ^{223}Ra 等造成^[5-7]。然而,针对稀土工业中放射性Ac元素的萃取分离与去除,仍然极少被单独报道。多种轻稀土元素(如La、Ce等)与镅系元素(典型代表元素如Am),在2-乙基己基磷酸单-2-乙基己基酯(P507)-磺化煤油和硝酸体系中的分配比也仅有少量研究,可确定它们被萃取能力的顺序为: $\text{La} < \text{Ce} < \text{Am} < \text{Pr} < \text{Nd} < \text{Sm}$ ^[8]。可见,如何改进工艺技术,有效降低生产过程中放射性Ac的混入,提高我国稀土的品质,是影响产品销售和应用的一个重要问题。

Ac与稀土元素La在周期表中属同族,壳层电子排布相似,离子半径和原子半径差异较小,导致其化学性质极为相似,相互分离非常困难。如果能够有效解决生产氧化镧工艺中去除Ac的问题,那么纯化比La易萃取的较重稀土元素则可同理实现。P507作为一种酸性萃取剂,在稀土分离工业中被普遍应用,特别是皂化P507-低酸体系大量被用于分离单一稀土^[9-10]。本课题组虽然前

期已经报道过皂化P507-盐酸体系去除氧化镧中 ^{227}Ac 的研究,但是首先需要对萃取剂P507进行强碱皂化的预处理,体系的最优条件又引入了一定的硝酸钾,对后期废液中的大量硝酸钾的去除提出了较大的挑战^[11]。

目前,注重分离流程的绿色环保,已是当前稀土工业的改造热点之一。众多学者力求萃取流程的产业发展和环境效益能够相辅相成,因此开始关注溶剂体系的无皂化处理,并进行了较为深入的研究^[12]。针对P507的溶剂萃取流程,可通过协同萃取技术或者水相酸度控制技术,以除去从P507上置换下来的氢离子,有效实现稀土的无皂化萃取分离。杨幼明等^[13]研究了P507-三(辛-癸)烷基叔胺(N235)的双溶剂协同萃取体系,即利用胺类萃取剂N235的萃酸能力,使水相酸度保持一定的平衡,避免了前期皂化氨氮废水及高盐废水的产生。为解决无皂化P507体系中水相酸度随着萃取级数增加不断升高的问题,文献^[14]通过加水稀释来降低萃余液出口酸度,虽可减少碱液的消耗,但是产生了大量低酸度废水,不易处理。

基于美国20世纪60年代提出的TALSPEAK (Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction from Aqueous Complexes)流程,即采用酸性有机磷萃取剂 $((\text{RO})_2\text{PO}_2\text{H})$,以及水相中加入二乙基三胺五乙酸(DTPA)和乳酸等掩蔽缓冲剂,可有效分离高放废液中的稀土元素和镅系元素^[15-16]。同时,如果水相中引入*N*-(2-羟乙基)乙二胺-*N,N',N'*-三乙酸(HEDTA)和乳酸,也可优化P507对 Eu^{3+} 和 Am^{3+} 的分离^[17]。综上,本工作拟在水相中引入DTPA/HEDTA和乳酸等弱酸

性试剂,探索新型的非皂化 P507-盐酸/硝酸的稀土分离体系,以及模拟工业硝酸废水中放射性 Ac 的去除,使萃取过程向有益于分离 La 和 Ac 元素的方向进行,最终达到有效去除放射性物质 Ac 的目的。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

5100 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES),安捷伦科技有限公司; GEM-30200P 高纯锗探测器、DSPEC-502 数字化谱仪, EG & G Ortec 公司; PHS-3C 酸度计,上海仪电科学仪器股份有限公司; THZ-300C 恒温培养摇床,上海一恒科学仪器有限公司; TGL20MC 离心机,长沙平凡仪器仪表有限公司; VERTEX 70 傅立叶变换红外光谱仪, Bruker 公司。

稀土氧化镧产品与 2-乙基己基磷酸单-2-乙基己基酯 (P507),工业级,甘肃稀土新材料股份有限公司;无载体示踪剂 ^{228}Ac 依据文献 [18] 从平衡 30 年以上的硝酸钍中提取,5 min 计数约为 3 000 (911.2 keV);硝酸钍,分析纯,中国原子能科学研究院;二乙基三胺五乙酸 (DTPA)、*N*-(2-羟乙基)乙二胺-*N,N',N'*-三乙酸 (HEDTA) 与乳酸(纯度为 90%),分析纯,萨恩化学技术有限公司;其余试剂均为市售分析纯。

1.2 萃取分离方法

根据实验需要,用磺化煤油稀释 P507 至所需含量,取 2.0 mL 作为有机相。利用浓盐酸或浓硝酸将氧化镧溶解后蒸干,稀释至所需浓度,取 2.0 mL (包含不同浓度弱酸试剂,不同酸度用 pH 计调节,并加入无载体示踪剂 ^{228}Ac 溶液)作为水相。将两相混合液置于 10 mL 离心试管中,在室温 20 °C 下,于恒温振荡器上振荡 30 min 使其达到完全平衡,在 3 000 r/min 下离心 2 min 分相,用移液枪分别取 1.8 mL 有机相及水相,用高纯锗探测器进行测量(相对探测效率为 30%,能量分辨率为 FWHM=1.70 keV),得到相应的 γ 能谱。选取 911.2 keV 作为 ^{228}Ac 的特征峰,用数字化 γ 谱仪进行高斯拟合,得到有机相、水相特征峰的面积分别为 A_o 和 A_w ,本底的峰面积为 A_B ,则 Ac^{3+} 的分配比 $D(\text{Ac})$ 计算如式(1)。

$$D(\text{Ac}) = \frac{A_o - A_B}{A_w - A_B} \quad (1)$$

使用 ICP-OES 测定萃取前初始和平衡时水中 La^{3+} 的浓度分别为 c 和 c_{eq} ,用差减法计算得到 La^{3+} 的分配比 $D(\text{La})$ 如式(2)。

$$D(\text{La}) = \frac{c - c_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}}} \quad (2)$$

La^{3+} 和 Ac^{3+} 的分离因子则定义为二者的分配比之比,相应的表达式如式(3)。

$$\text{SF}(\text{La}/\text{Ac}) = \frac{D(\text{La})}{D(\text{Ac})} \quad (3)$$

式(3)的倒数值即为 $\text{SF}(\text{Ac}/\text{La})$ 。所得数据均为测量三次的平均值。

2 结果与讨论

2.1 常量 La 盐酸体系

稀土工业通常用体积比为 50% 的 P507-磺化煤油体系萃取盐酸中的 La^{3+} ,实验首先按照 TALSPEAK 流程在该体系中加入 DTPA/HEDTA 和乳酸,考察了 pH 对 La-Ac 分离的影响,其结果示于图 1。如图 1 所示:尽管 DTPA/HEDTA 与乳酸对 Ac^{3+} 没有明显的掩蔽效果,但是在保持分离因子为 3~4 的前提下,该 HCl 体系可提高对 La^{3+} 的萃取效果。特别是 pH 为 3.0 时,可使两种条件下的 $D(\text{La})$ 均达到 5.0 左右。

由于配制大浓度 DTPA 溶液需加入大量强碱,不利于工业流程的操作和稀土产品的回收。因此,为了考察体系中的掩蔽剂是否对 Ac^{3+} 有掩蔽效果,实验研究了不同 HEDTA 浓度和乳酸浓度对 La-Ac 分离的影响,结果示于图 2。由图 2(a) 可知:恒定乳酸浓度为 1.0 mol/L,La 和 Ac 的分配比均随着 HEDTA 浓度的增大,先快速升高,然后缓慢下降,且在 0.2 mol/L 左右时有最大值, $c(\text{HEDTA}) \approx 0.5$ mol/L 时,体系可起到萃取 La^{3+} 并掩蔽一定 Ac^{3+} 的效果,其 $\text{SF}(\text{La}/\text{Ac}) \approx 3.0$;恒定 $c(\text{HEDTA}) = 0.5$ mol/L 时,该体系增大乳酸浓度不利于掩蔽 Ac^{3+} ,导致 $D(\text{Ac})$ 明显增大, $\text{SF}(\text{La}/\text{Ac})$ 则随之下降。综合分析,仅选择在盐酸水相中加入较大浓度的 HEDTA,对 La-Ac 二者的分离更为有利。

同时,为保证分离过程中对 La 的高效获取,并完成放射性 Ac 的有效剔除必须在优化工艺参数的过程中综合考量水相料液中初始 La^{3+} 的浓度。体系中加入 0.5 mol/L 的 HEDTA 时,初始 La^{3+} 浓度对 La-Ac 分离的影响示于图 3。由图 3 可知:随着 c 的增大, $D(\text{La})$ 和 $D(\text{Ac})$ 均逐步降低,

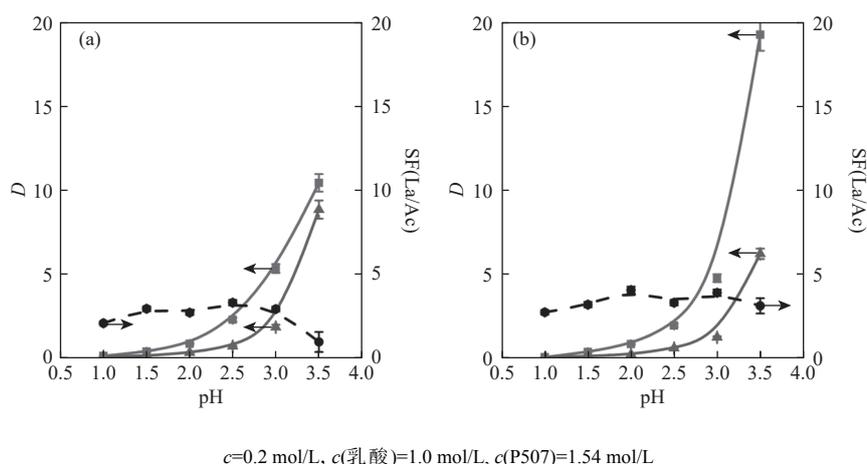


图1 常量La盐酸体系中酸度对La-Ac分离的影响

Fig. 1 Effects of acidity on La-Ac separation in hydrochloric acid media with macro amount of La

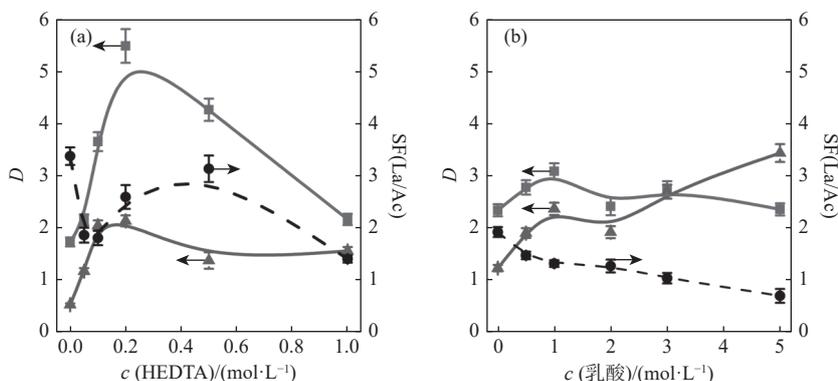


图2 常量La盐酸体系中HEDTA浓度(a)和乳酸浓度(b)对La-Ac分离的影响

Fig. 2 Effects of HEDTA concentration(a) and lactic acid concentration(b) on La-Ac separation in hydrochloric acid media with macro amount of La

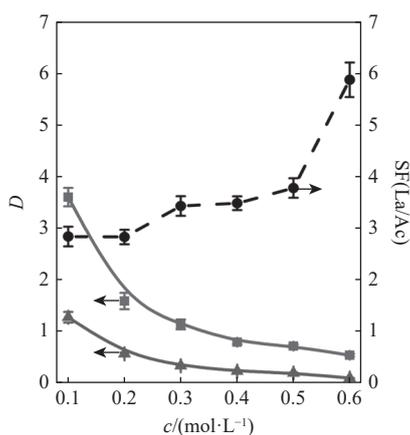
SF(La/Ac) 值则逐步增大, 整体趋势与未加弱酸试剂的皂化体系^[11]基本一致, 但对 La^{3+} 的萃取效果有显著提高。当 c 大于 0.3 mol/L 时, $D(\text{La})$ 则小于 1.0 , 不利于提高产品 La 的总收率。因此, 为达到掩蔽 Ac^{3+} 的效果, 并考虑生产稀土的经济性, 决定选择 0.2 mol/L 作为水相料液中较合理的初始 La^{3+} 浓度。

工业萃取稀土的流程中, 通常预先用强碱的 Na^+ 、 NH_4^+ 等阳离子皂化萃取剂 P507, 即替代其羟基上的氢离子, 使溶液中形成钠盐离子缔合的 P507 分子, 以达到提前置换配位反应所产生的氢离子的目的, 进而使萃取剂在微乳状的相界面处发生快速的离子交换, 生成稳定的稀土配合物, 因此传统的皂化体系对 $D(\text{La})$ 和 $D(\text{Ac})$ 都有显著增加, 不利于 Ac^{3+} 的去除。本实验在加入弱酸试

剂 HEDTA 时, 也研究了不同皂化度下两种元素的分离情况(图 4(a)), 其中 $D(\text{La})$ 随皂化度的提高基本保持恒定, $D(\text{Ac})$ 则在皂化度大于 20% 时有显著升高, 故而分离因子随之下降。恒定皂化度为 30% 时, 虽然 $D(\text{La})$ 在低酸度下也有一定的提高, 但是对 Ac^{3+} 的掩蔽效果则随着 pH 的升高明显变弱(图 4(b))。综上所述, 加入弱酸试剂的体系在非皂化或小于 20% 的低皂化度时, 更有利于 La-Ac 元素的萃取分离。

2.2 常量La硝酸体系

硝酸不仅是工业中常用的溶解试剂, 也可以作为含氧配体参与到配位反应过程中, 并且通常能够促进对金属离子的萃取。早在 1982 年, 中国科学院长春应用化学研究所就开展了利用 P507



$c(\text{乳酸})=0, c(\text{HEDTA})=0.5 \text{ mol/L}, c(\text{P507})=1.54 \text{ mol/L}, \text{pH}=2.0$

■— La^{3+} , ▲— Ac^{3+}

图3 常量La盐酸体系中初始 La^{3+} 浓度对La-Ac分离的影响

Fig. 3 Effects of initial concentration of La^{3+} on La-Ac separation in hydrochloric acid media with macro amount of La

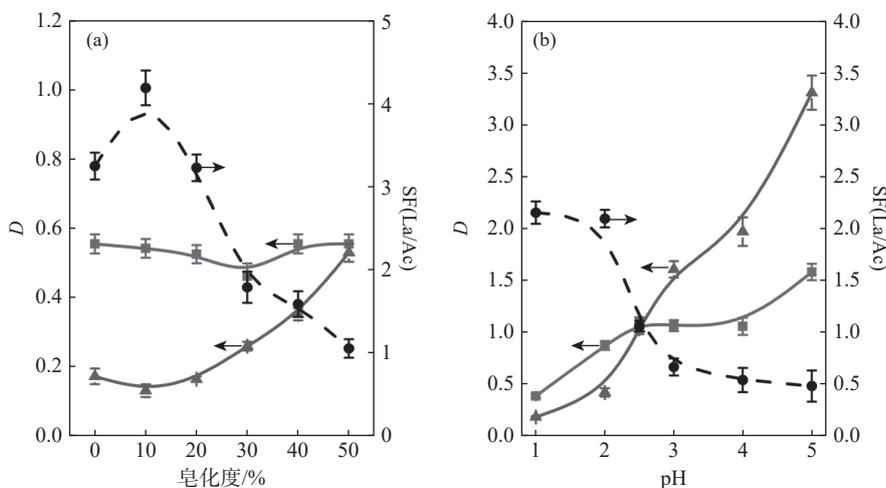
从硝酸体系中萃取分离轻重稀土元素的研究^[19]。之后清华大学对比了多种常用的同类有机磷萃取剂对La-Ac元素的萃取分离,并且进行了建模分析,结果认为常量La存在的情况下,P507对二者的分离性能最佳^[20]。牛卿霖等^[21]研究了单一的无皂化及皂化P507在硝酸体系中萃取分离铈的结果,发现一定的皂化度能够提高萃取铈离子的效果,其萃取率随水相pH的增加而先增后减。本实验为优化稀土分离效率,进而开展了含有弱酸试剂的非皂化体系对较高La浓度硝酸溶液中La-Ac元素的分离研究。酸度影响的结果示于图5。

由图5可知: $D(\text{La})$ 和 $D(\text{Ac})$ 均随着酸度的降低快速升高,该趋势与盐酸体系(图1)一致。同时, $\text{SF}(\text{La}/\text{Ac})$ 显著高于盐酸体系,最佳萃取分离的pH为2.0~2.5,此时 $D(\text{Ac})$ 不超过0.46, $D(\text{La})$ 为1.1~2.5, $\text{SF}(\text{La}/\text{Ac})$ 最高可达7.1。

为了考察硝酸体系中,水相弱酸试剂是否对 Ac^{3+} 有掩蔽效果,实验研究了不同DTPA/HEDTA浓度和乳酸浓度对La-Ac分离的影响,结果示于图6。2.1节中已经提到配制大浓度DTPA溶液需要加入一定量的强碱,因此仅在DTPA/HEDTA浓度为0~0.10 mol/L的范围内进行对比,尽管两种体系对 Ac^{3+} 均没有明显的掩蔽效果,但是HEDTA体系对 La^{3+} 的萃取效果略优于DTPA体系。恒定体系中DTPA/HEDTA为0.02 mol/L,增大乳酸浓度则使 $D(\text{La})$ 和 $D(\text{Ac})$ 均快速提高。尤其是当乳酸浓度大于1.0 mol/L时, $D(\text{La})$ 远大于1,即体系对 La^{3+} 的萃取效果可满足工业分离要求。可见,乳酸在常量La硝酸溶液中起到了置换氢离子的关键作用,决定了该体系不需要皂化即可用于萃取分离La-Ac的性质特征。

2.3 微量La硝酸体系

纵观整个稀土生产工艺流程,绝大多数的放射性核素会随着萃余液进入工业废水,部分进入废气或残渣中。仅2006年,我国稀土产品产量就达到了11.66万吨,预估当年放射性废水量则高达2000~2500万吨^[22-23]。如此大量的放射性废水,长期以



$c(\text{乳酸})=0, c(\text{HEDTA})=0.5 \text{ mol/L}, c(\text{P507})=1.54 \text{ mol/L}; \blacksquare—\text{La}^{3+}, \blacktriangle—\text{Ac}^{3+}$

(a)— $c=0.43 \text{ mol/L}, \text{pH}=2.0$; (b)— $c=0.35 \text{ mol/L}, \text{皂化度}=30\%$

图4 常量La盐酸体系中皂化度对La-Ac分离的影响

Fig. 4 Effects of saponification value on La-Ac separation in hydrochloric acid media with macro amount of La

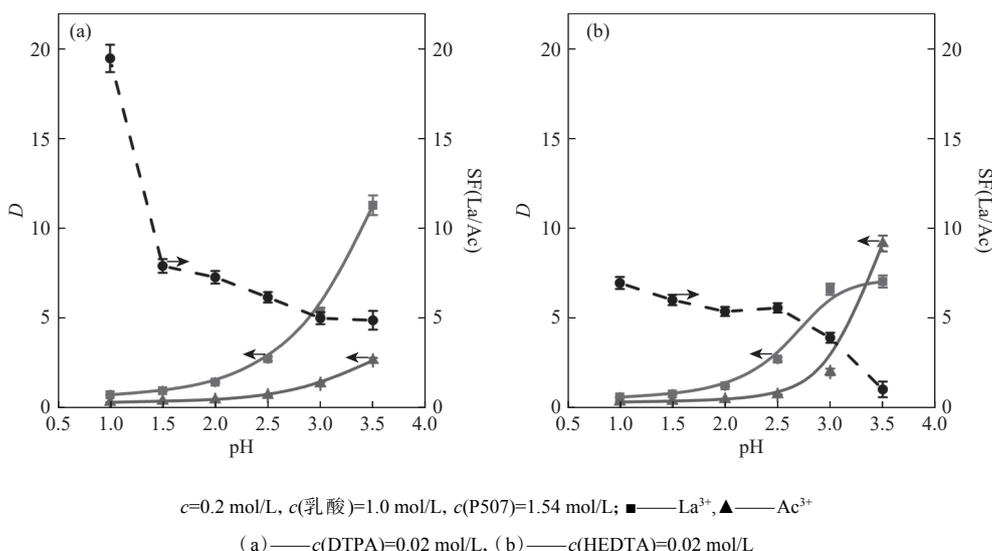


图5 常量La硝酸体系中酸度对La-Ac分离的影响

Fig. 5 Effects of acidity on La-Ac separation in nitric acid media with macro amount of La

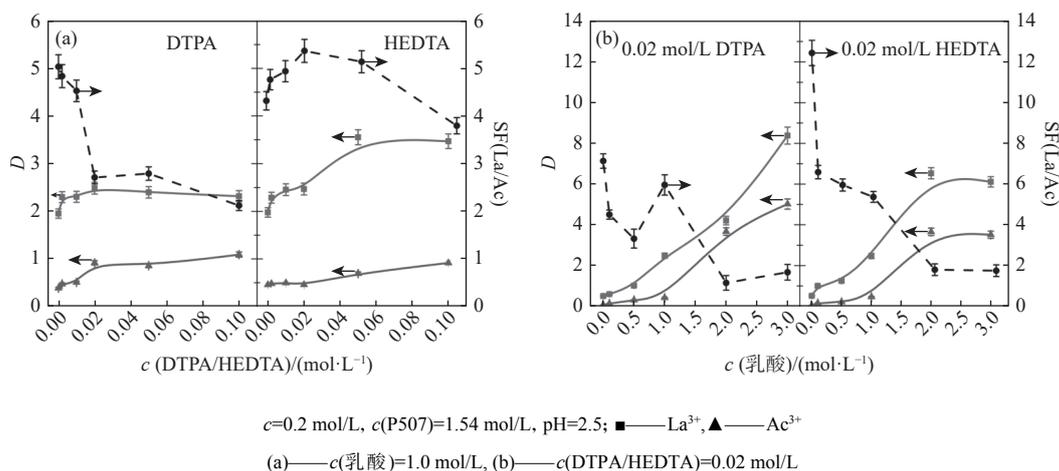


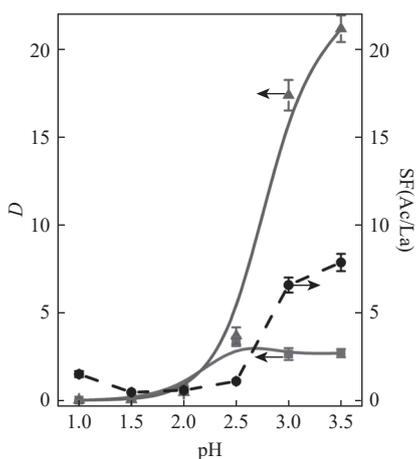
图6 常量La硝酸体系中DTPA/HEDTA浓度(a)和乳酸浓度(b)对La-Ac分离的影响

Fig. 6 Effects of DTPA/HEDTA concentration(a) and lactic acid concentration(b) on La-Ac separation in nitric acid media with macro amount of La

来均未得到有效的处理处置,目前仅采用露天方式暂存,随着降雨的淋滤,那么其中的放射性物质势必会进入地下水和地表水环境,造成严重的生态环境污染^[24]。可见,稀土工业产生的放射性废水首先必须去除放射性,才能够进行再循环、净化至最终排放。本实验则模拟了非皂化体系对微量La酸性废水中Ac-La元素的分离研究,其分离效果与高La浓度体系截然相反,即可优先萃取去除Ac,达到控制放射性物质排放量的目的。如图7所示,当初始 La^{3+} 浓度低至 1.0 mmol/L 时,该非皂化体系对 Ac^{3+} 的分配比随着pH的增加显著提高,并远超过 $D(\text{La})$ 。pH大于3.0时, $\text{SF}(\text{Ac}/\text{La})$ 也随之快速提高至7左右,可以有效去除模拟废液中的放射性Ac元素。

微量La硝酸体系中DTPA浓度对分离效果的影响示于图8(a)。随着 $c(\text{DTPA})$ 的增大,体系会显著抑制对 Ac^{3+} 的萃取,同时对 La^{3+} 也有一定的掩蔽效果,从而导致 $\text{SF}(\text{Ac}/\text{La})$ 总体变化不大,仅在2~4之间。该体系中乳酸浓度对Ac-La分离的影响如图8(b)所示, $D(\text{La})$ 随着乳酸浓度的增大明显下降, $D(\text{Ac})$ 则反而快速升高,进而促进了Ac-La分离因子的快速提高,直至14左右。可见,含有大量乳酸的非皂化P507体系,能够达到有效去除稀土硝酸废液中放射性 Ac^{3+} 的目标。

分析图8所示现象的主要原因是,根据皮尔逊的软硬酸碱理论, La^{3+} 和 Ac^{3+} 均为“硬酸”,相对而言 La^{3+} 的离子半径较小(103.2 pm),即更“硬”一点,而P507和乳酸均是含氧配体,为“硬碱”,



$c=1.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{DTPA})=0.02 \text{ mol/L}$, $c(\text{乳酸})=1.0 \text{ mol/L}$,
 $c(\text{P507})=0.5 \text{ mol/L}$; ■— La^{3+} , ▲— Ac^{3+}

图7 微量La硝酸体系中酸度对Ac-La分离的影响
 Fig. 7 Effects of acidity on Ac-La separation in nitric acid media with micro amount of La

根据“硬亲硬，软亲软”的原则，在盐酸体系以及含有硬配位“氧”原子的硝酸体系中，均会使 La^{3+} 更容易与P507或乳酸结合形成稳定的配合物^[25]。因此，本工作在水相加入了乳酸，在起到缓冲稳定pH作用促进萃取 La^{3+} 的同时，也会有部分乳酸与 La^{3+} 配位，进而与两相界面中的P507形成竞争机制。并且当乳酸浓度增加至大于1.0 mol/L时，这一竞争机制会有显著的增强，导致部分 La^{3+} 滞留于水相中。此时，过剩的P507会作用于 Ac^{3+} (111.0 pm)，由于 Ac^{3+} 含量极低，因此其分配比

D 值提高显著。

对比前文所述：体系中 La^{3+} 含量较大，即约为0.2 mol/L的常量值时，尽管这一乳酸浓度增加过程对分配比的影响不显著，但是部分条件下已经改变了 $D(\text{La})$ 的增长趋势(图2(b)和图6(b))；如果体系中仅有1.0 mmol/L微量 La^{3+} 时，乳酸的存在和增加会使 $D(\text{La})$ 大幅度降低， $D(\text{Ac})$ 则显著提高(图8(b))。综上所述，当水相中的初始 La^{3+} 浓度分别为常量和微量时，该非皂化萃取体系对La和Ac的选择性出现了完全相反的现象。所以，稀土企业可以根据该工艺现象，调节 La^{3+} 浓度，进而达到不同的萃取分离目标。

2.4 萃取机理分析

依据P507在非极性的煤油溶液中呈二聚体 $(\text{HA})_2$ 的特征，可以表明其萃取稀土时的配位反应方程^[26]为：



推导出其平衡常数(K)为：

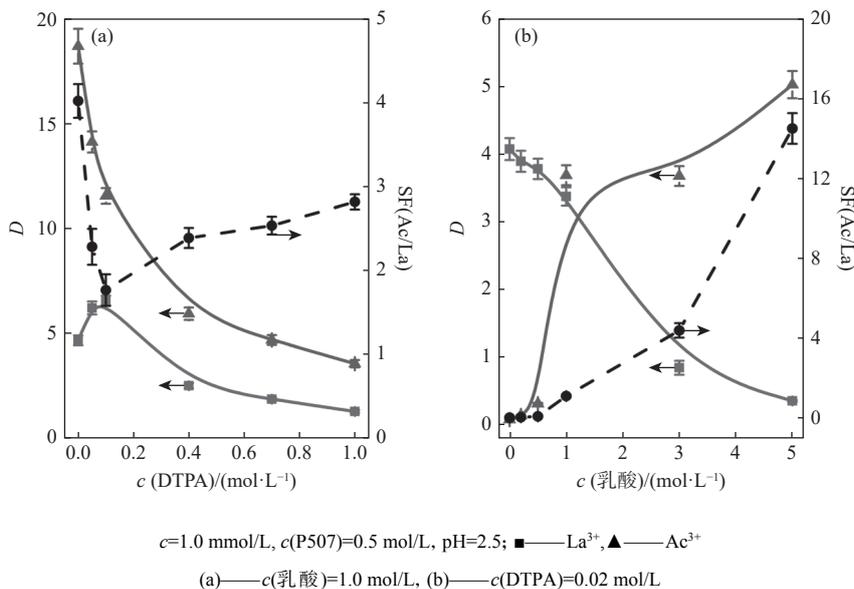
$$K = \frac{c_0(\text{RE}(\text{HA}_2)_3)c^3(\text{H}^+)}{c(\text{RE}^{3+})c_0^3((\text{HA})_2)} = D \frac{c^3(\text{H}^+)}{c_0^3((\text{HA})_2)} \quad (5)$$

取对数可得

$$\lg D = \lg K + 3\lg c_0((\text{HA})_2) + 3\text{pH} \quad (6)$$

理论可见，稀土元素分配比 D 与有机相中 $(\text{HA})_2$ 浓度的三次方成正比，与水相酸度的三次方成反比。

本实验在恒定DTPA/HEDTA和乳酸浓度的条件下，考察了 La^{3+} 和 Ac^{3+} 的 D 值随P507浓度变化



$c=1.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{P507})=0.5 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=2.5$; ■— La^{3+} , ▲— Ac^{3+}
 (a)— $c(\text{乳酸})=1.0 \text{ mol/L}$, (b)— $c(\text{DTPA})=0.02 \text{ mol/L}$

图8 微量La硝酸体系中DTPA浓度(a)和乳酸浓度(b)对Ac-La分离的影响

Fig. 8 Effects of DTPA concentration(a) and lactic acid concentration(b) on Ac-La separation in nitric acid media with micro amount of La

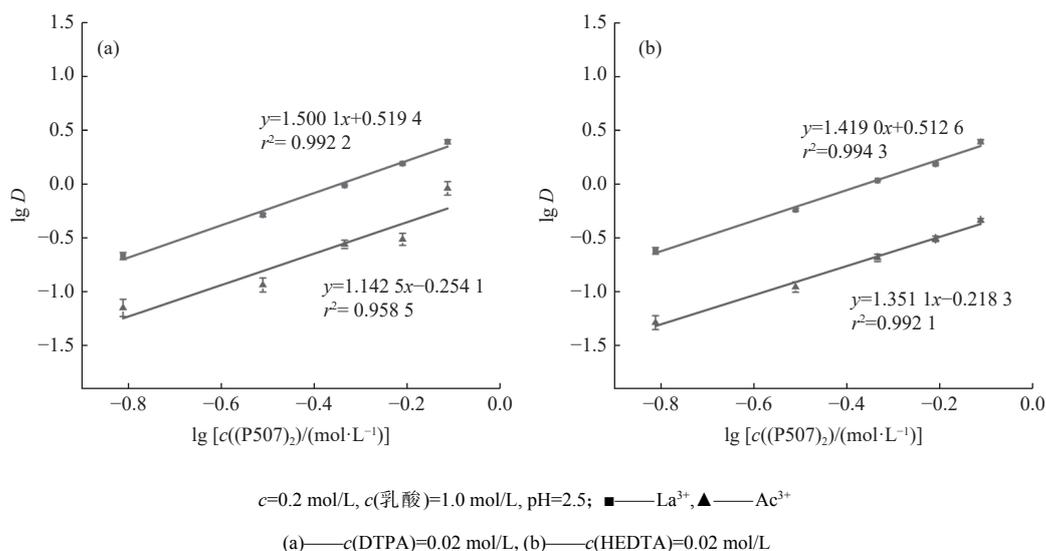


图9 常量La硝酸体系中 $\lg D$ - $\lg c((P507)_2)$ 的关系图

(体积比10%~50%)的关系。结果显示,随着P507在磺化煤油中溶解比例的升高,两种体系中的 $D(\text{La})$ 和 $D(\text{Ac})$ 均有明显提高, $SF(\text{La}/\text{Ac})$ 则保持在3~6的范围内。用斜率法研究了 $\lg D$ 与 $\lg c((P507)_2)$ 的关系(图9),可看出两种体系中 $\lg D(\text{La})$ - $\lg c((P507)_2)$ 和 $\lg D(\text{Ac})$ - $\lg c((P507)_2)$ 均呈线性,且直线斜率均在1.5左右,表明进入磺化煤油中的P507与 La^{3+} 及 Ac^{3+} 并不是形成简单的单分子 $M((\text{HA})_2)_3$ 配合物。

已有文献[27]报道了马来酸缓冲体系对稀土元素的萃取机理,分别对负载金属离子的有机相和水相进行红外光谱分析,认定弱酸试剂不会起到协同萃取作用,因而并未进入有机相,仅与稀土离子形成了易溶于水的配合物。本工作也同样采用红外光谱法进行分析,其结果与文献[27]基本一致,即DTPA/HEDTA和乳酸不会影响有机相中配合物的结构,但均会与 La^{3+} 形成水溶性的多齿配合物,因此对于P507萃取 La^{3+} 的分配比有一定的影响。同时,该结果也验证了图8(b)所示的现象,即弱酸试剂导致部分 La^{3+} 滞留于水相中,过剩的P507会作用于 Ac^{3+} ,使其分配比 D 值显著提高。

根据赵经贵等[28]报道,有机相中的P507与三价金属离子也可以形成 $\text{MA}_3\cdot\text{HA}$ 或者 MA_3 型配合物,这是影响产物萃合比由3降低至1.5左右的主要原因。同时,水相中的硝酸根也会被P507大量萃取,导致自由配体浓度降低,进而影响到萃取剂与金属离子之间的作用比例,使配合物分子的种态发生变化。此外,图9中 Ac^{3+} 的直线斜率低

于 La^{3+} 的原因,王文一等[20]也已经进行了建模分析,即随着P507浓度的增大, Ac^{3+} 的分配比增幅略小于 La^{3+} 的值。

考察酸度的影响机理发现,该非皂化萃取体系的优势为:添加的DTPA/HEDTA和乳酸试剂,在萃取过程中能够显著地吸收水相中的氢离子。对于含常量La的体系而言,这里仅将硝酸酸度影响的图5中 D 值取对数,结果如图10所示,因而获得吸收氢离子的证据为: $\lg D$ - pH 呈直线关系,但是其斜率小于3,即DTPA/HEDTA和乳酸试剂的增加,能够使水相酸度的减小幅度变小, pH 值更稳定,分配比 D 则受水相酸度的影响达到最小。由此可见,配位反应更容易向正的方向进行,可显著提高P507体系对 La^{3+} 和 Ac^{3+} 的萃取效果。本工作的另一个显著的优势是,在水相中引入的乳酸,在配合完成萃取工艺后,几乎全部进入萃余液,因此可采用工业中成熟的膜分离或者溶解萃取等方法[29],提纯回收乳酸,多次复用,使整个流程符合经济性以及低排放的环境友好性。

3 结论

(1)含有DTPA/HEDTA和乳酸作为弱酸试剂的非皂化P507体系,能够改善水相酸度稳定性,使配位反应向有利于生成有机配合物的方向进行,产物的萃合比约为1.5,此时体系对 La^{3+} 的萃取效果较单一的皂化P507有显著提高。

(2)该体系萃取分离La-Ac元素的行为受到

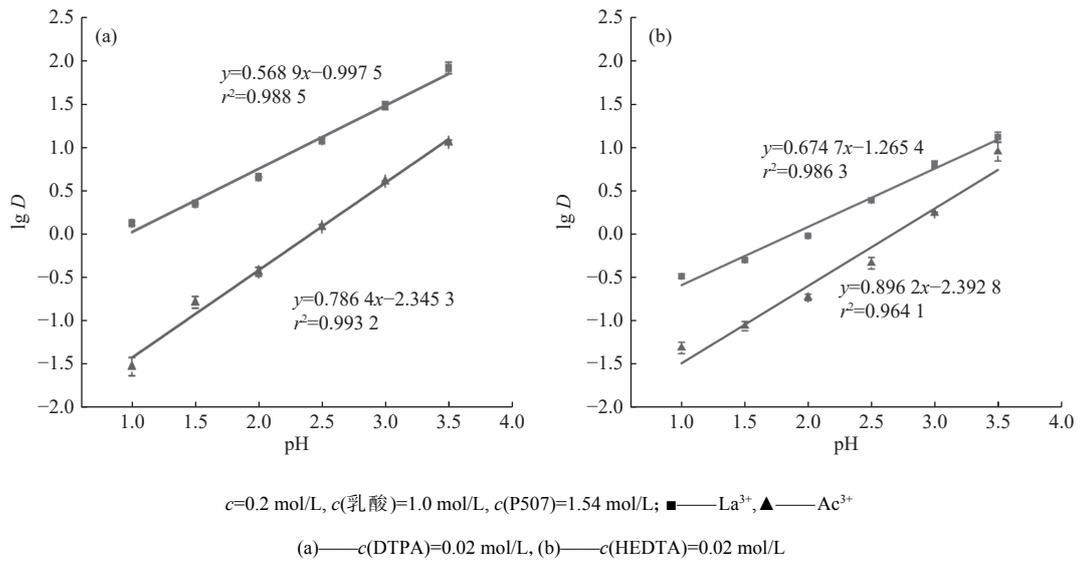


图 10 常量 La 硝酸体系中 $\lg D$ -pH 关系图

Fig. 10 Diagram of $\lg D$ -pH in nitric acid media with macro amount of La

水相酸度和种类、弱酸试剂浓度、初始 La^{3+} 浓度以及 P507 浓度的影响。最优条件为: 硝酸水相中 $\text{pH}=2.0 \sim 2.5$, $c=0.2 \text{ mol/L}$, $c(\text{DTPA}/\text{HEDTA})=0.02 \text{ mol/L}$, $c(\text{乳酸})=1.0 \text{ mol/L}$, 此时 Ac^{3+} 被有效掩蔽, $D(\text{Ac})$ 的最大值仅 0.46, $\text{SF}(\text{La}/\text{Ac})$ 值较盐酸体系的 3~4 可提高至 5~7。

(3) 该非皂化 P507 体系含有大量乳酸时, 可以有效去除微量稀土低酸废水中的放射性 Ac^{3+} , $\text{SF}(\text{Ac}/\text{La})$ 值随乳酸浓度的增加可提高至 14, 可满足控制稀土产业放射性物质排放量的目的。

参考文献:

[1] 赵淑权,李福生,陈英民,等. 稀土产品放射性的分析与思考[J]. 中国辐射卫生,2003,12(1): 53.
 [2] Amaral J C B S, Morais C A. Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction[J]. *Miner Eng*, 2010, 23(6): 498-503.
 [3] Wang Y, Wu L, Yang Y, et al. Efficient separation of thorium from rare earths with a hydrogen-bonded oligoaramide extractant in highly acidic media[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 305(2): 543-549.
 [4] 梁俊福,庄永能,朱永贻,等. 氧化镧中放射性的去除 IV: P507- HNO_3 体系萃取法去除氧化镧中放射性的扩大试验[J]. 核化学与放射化学,1989,11(1):13-20.
 [5] 陈勇飞,肖伟剑,蔡继杰. 稀土产品中 ^{227}Ac 的放射性增长研究[J]. 核电子学与探测技术,2014,34(12):1490-1494.
 [6] 周程,孙恋君. 两种稀土产品中放射性核素分析研究[J]. 辐

射防护,2009,29(6):413-416.

[7] 梁俊福,宋崇立,庄永能,等. 用 HDEHP 从氧化镧中去除放射性的工艺研究[J]. 核科学与工程,1989,9(2): 151-161.
 [8] 李镇虎,焦荣洲,朱永贻. 用 P507-磺化煤油溶液从硝酸溶液中萃取分离镧(铈)与稀土元素[J]. 中国核科技报告, 1992:1063-1073.
 [9] 王晴,王帅,周纯洁. 稀土提取与分离技术研究进展[J]. 应用化工,2015,44(2):336-339,354.
 [10] Wang X, Li W, Li D. Extraction and stripping of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents[J]. *J Rare Earths*, 2011, 29(5): 413-415.
 [11] 陈德胜,王洁茹,曹石巍,等. 氧化镧中 ^{227}Ac 的去除[J]. 核化学与放射化学,2018,40(4):218-225.
 [12] 甄安心,袁强,罗棋,等. 无皂化萃取分离稀土元素的研究现状及进展[J]. 资源信息与工程,2018,33(2):99-100.
 [13] 杨幼明,聂华平,叶信宇,等. 一种无皂化萃取分离稀土的方法:中国,CN102766766A[P].2012-11-07.
 [14] 黄建荣. 一种无皂化萃取分离稀土的工艺方法:中国, CN101709392A[P].2010-05-19.
 [15] Weaver B, Kappelmann F A. Preferential extraction of lanthanides over trivalent actinides by monoacidic organophosphates from carboxylic acids and from mixtures of carboxylic and aminopolyacetic acids[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1968, 30(1): 263-272.
 [16] Nilsson M, Nash K L. Review article: a review of the development and operational characteristics of the TALSPEAK process[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2007, 25(6): 665-701.
 [17] Jenifer C, Braley T S, Kenneth L N. Alternatives to HDEHP and DTPA for simplified TALSPEAK

- separations[J]. *Ind Eng Chem Res*, 201, 51: 629-638
- [18] 林炳兴.无载体 ^{228}Ac 示踪剂的制备[J].*分析测试学报*, 1986,4:40-42
- [19] 李德谦,吴忠臣,郭秀英,等.用P507从硝酸溶液中萃取分离轻重稀土元素[J].*稀土*,1982,3(1):23-27.
- [20] 王文一,徐景明,孟祖贵,等.氧化镧中放射性的去除 II:几种常用有机磷萃取剂对镧和铈的萃取分离研究[J].*核化学与放射化学*,1987,9(3):129-135.
- [21] 牛卿霖,王运东.P507 硝酸体系萃取铈及其与钙、铁的分
离[J].*化工学报*,2014,65(1):258-263.
- [22] 肖燕飞,李开中,王莉,等.离子吸附型稀土矿稀土提取过程中天然放射性核素分布调查分析[J].*中国稀土学报*, 2016,34(5):625-631.
- [23] 王国珍.稀土冶炼“三废”及放射性污染现状及治理建
议[J].*稀土信息*,2007(8): 19-23.
- [24] 李宝川.应用现场 γ 能谱评价包头稀土矿放射性污染[D].北京:中国地质大学(北京),2016.
- [25] 陈德胜.氧化镧中放射性的检测和去除[D].兰州:中国科学院大学(中国科学院近代物理研究所),2018.
- [26] 徐光宪,袁承业.稀土的溶剂萃取[M].北京:科学出版社, 1987.
- [27] 王莉红.P507-非皂化缓冲萃取体系稀土分离技术研究[D].赣州:江西理工大学,2016.
- [28] 赵经贵,邢美君,刘宏.2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯从盐酸溶液中萃取Ga(III)的机理[J].*应用化学*,1996, 13(1): 101-103.
- [29] 李娜.工业废乳酸的增值化利用以及丙交酯的制备探索[D].南昌:南昌大学,2023.