

第十一章 综合回收

地球上的矿产资源是复杂的，一般来说，单一矿床很少，大多数矿床是各种元素共存的伴生矿床，铀矿也不例外。

在铀矿浸出时，矿石中的伴生元素也会被浸出而进入铀的浸出液，成为杂质。在大多数情况下，由于这些元素在矿石中的品位没有达到具有经济价值的回收品位，因此在铀矿加工过程中都被去除，而没有专门回收。但是，对于某些铀矿，从铀的浸出液中回收一些元素作为副产品，例如：钼和铯，也是值得的。

由于铀在地壳中分布的分散性质，许多其它矿藏资源中含有可回收的铀，因此铀也经常作为其它矿藏资源的副产品被回收，例如：从金矿中回收铀，从煤中回收铀等。有的矿藏资源中，虽然铀的品位很低，没有回收价值，但是从环境保护的角度，需要考虑从这些矿藏资源得到的产品或废物中去除铀。

由于地球上的矿产资源是有限的，而且是不可再生的。因此，合理开发矿产资源，尽可能做到综合回收，是十分必要的^[11.1]。

11.1 从铀矿中回收其它元素

11.1.1 钼和铯的回收

11.1.1.1 从铀矿中回收钼和铯的概况

在火山岩型、砂岩型和碳硅泥岩型的铀矿中，通常都含有钼。例如：息峰铀厂处理的大新铀矿和贵阳铀矿就存在一定含量的钼和铯，见表 11-1^[11.2]。

表 11-1 息峰铀厂处理矿石中钼和铯的含量

矿 山	U 含量 / %	Mo 含量 / %	Re 含量 / %	Ni 含量 / %
大新铀矿	0.173	0.261	0.0014	0.028
贵阳铀矿	0.110	0.092	0.0011	0.035

息峰铀厂在从矿石中提取铀的同时，回收了铀矿浸出液中的钼和铯。从 1981 年投产至 1993 年终产，累计生产钼产品 1100 t，铯产品 2900 kg（均按金属计），总产值约 1489 万美元，约占该厂工业总产值的 40 %以上^[11.2]。

1985 年，衡阳铀厂从解吸铀以后的含钼树脂中回收钼，用 2 mol/L NaOH 浸泡含钼树脂后，用微碱性 NH_4NO_3 溶液解吸钼，解吸液用弱碱性离子交换树脂吸附钼，使钼得到纯化，用氨水解吸后的解吸液含钼 80 g/L ~ 100 g/L，酸化后得到钼酸铵产品，产生的硫酸铵也可以回收^{[11.3][11.4]}。

美国、法国、尼日尔和墨西哥等国家都在从铀矿石中回收铀的同时回收钼，为此在铀-钼分离和回收方面进行了大量的研究工作，建立了铀钼综合处理的工厂。世界各国铀钼共生矿综合回收的概况，见表 11-2^[11.5]。

表 11-2 世界各国铀钼共生矿综合回收的概况

工 厂	矿石类型	平均品位 / %	矿石处理能力 / (t·d ⁻¹)	工艺流程特征	产 品	备 注
美国 格兰茨厂	砂岩	U 0.17 Mo 0.01~0.03	6350	棒磨、酸浸、逆流洗涤、叔胺共萃取、氯化钠反萃铀、碳酸钠反萃钼	重铀酸铵粗钼	1995 年投产 年产 34 t 钼
美国 埃奇蒙特厂	砂岩 褐煤	U 0.17~0.3 Mo 0.35~0.5	590	煤灰酸浸、D2EHPA 萃取、碳酸钠反萃取、活性炭吸附钼	重铀酸铵钼酸钙	1956 年投产 钼酸钙含 Mo 50 %
法国 洛代夫厂	砂岩	U 0.2~0.3 Mo 0.04~0.06	1333	磨矿、加压碱浸、过滤、两步沉淀铀、蒸浓、沉淀钼、蒸发结晶硫酸钠	氧化铀 MoS ₃ Na ₂ SO ₄	1987 年投产 粗钼含 Mo 15 %
尼日尔 阿库达厂	砂岩	U 0.34~0.42 Mo 0.2~0.5	2000*	半干法自磨、拌酸浸出、制浆、过滤、叔胺共萃取、氯化钠反萃铀、碳酸钠反萃钼	重铀酸镁钼酸盐	1987 年投产 年产 122 t 钼 钼酸盐含 Mo 29 %
尼日尔 阿尔尼厂	砂岩	U 0.25~0.34 Mo 较高	1400 ~1800	破磨、拌酸浸出-常规酸浸、过滤、叔胺共萃取、氯化钠反萃铀、碳酸钠反萃钼	重铀酸镁粗钼	
墨西哥 比利亚阿尔达马厂		U 0.08 Mo 0.1~0.39	80	破磨、常规碱浸、逆流洗涤、铀-钼分步沉淀	重铀酸钠钼酸钙	1969 年投产 回收率： U 68.7 % Mo 74.8 %
中国 息峰铀厂	沉积岩	U 0.17 Mo 0.26		破磨、加压碱浸、逆流洗涤、D2EHPA 萃取铀、仲胺或叔胺萃取钼、季铵盐萃取铼	三碳酸铀酰铵 钼酸铵 高铼酸铵	钼酸铵含 Mo 大于 56 % 高铼酸铵纯度大于 99 %
中国 衡阳铀厂				破磨、酸浸、矿浆吸附、铵盐解吸、弱碱树脂吸附纯化钼	二氧化铀钼酸铵	

* 年处理量/t

11.1.1.2 从铀矿浸出液中分离铀-钼的技术

在铀矿浸出过程，无论是酸浸还是碱浸，矿石中的钼都会与铀一起被浸出。从溶液中分离铀和钼的主要技术包括：沉淀法、吸附法和萃取法。

11.1.1.2.1 沉淀法分离铀-钼

墨西哥的比利亚尔达马厂，采用常规碱浸方法得到含铀-钼的碱性浸出液，先用氢氧化钠沉淀重铀酸钠，然后再用氯化钙沉淀钼酸钙，铀的总回收率为 68.7 %，钼的总回收率为 74.8 %^[11.5]。

法国 Lodeve 厂，采用加压碱浸得到的浸出液，酸化后沉淀铀，沉淀铀以后的母液通过蒸浓沉淀 MoS₃（含 Mo 为 15 %）^[11.6]。

用占溶液量为 0.065 % 的季铵型阳离子试剂 PQ-100，从含铀-钼的酸性溶液中沉淀钼

时，铈不被沉淀，钼的沉淀率大于 95 %，沉淀物含钼 30 %，沉淀过程不受溶液电位和温度的影响^[11.7]。

用硫酸铅也可以从铈的碱性浸出液中沉淀钼，钼的沉淀率可达到 90 %，钼酸铅沉淀物经酸溶以后再沉淀得到的粗钼产品，含钼 49.9 %，含铈 0.07 %^[11.8]。

在铈矿的酸性浸出液中，可以用石灰中和的方法使钼与 Fe^{3+} 共沉淀。当溶液中钼的浓度超过 1 g/L， Fe^{3+}/Mo （摩尔比）大于 8/1 时，溶液中和到 $\text{pH} = 2.5 \sim 3.5$ ，溶液中所有的钼几乎都与铁共沉淀^[11.9]。 Fe^{3+}/Mo （摩尔比）对沉淀钼的影响，见表 11-3^[11.10]。

表 11-3 Fe^{3+}/Mo （摩尔比）对沉淀钼的影响

Fe^{3+}/Mo （摩尔比）	原始溶液 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		滤液 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	Fe^{3+}	Mo	Fe^{3+}	Mo
1 / 4	1.40	9.60	0.23	2.54
1 / 2	1.40	4.80	0.015	0.06
1 / 1	1.40	2.40	0.008	0.02
2 / 1	1.40	1.20	0.005	0.009
4 / 1	1.40	0.60	0.005	0.002
8 / 1	1.40	0.30	0.003	0.001
16 / 1	1.40	0.15	0.004	0.001

11.1.1.2.2 吸附法分离铈-钼

可以用活性炭或木炭从酸性溶液中选择性地吸附钼，多孔性的细粒炭最有效^[11.11]。活性炭吸附钼可以采用柱式或槽式设备进行，吸附速度比离子交换树脂吸附铈的速度慢，钼的回收率可以超过 90 %，每 m^3 湿活性炭可以吸附钼 30 kg ~ 80 kg^[11.10]。

美国南达科他州的埃奇蒙特厂，用活性炭从含铈的碳酸钠反萃取液中吸附钼，被钼饱和的活性炭可以用 4 % NaOH 溶液有效解吸，得到的解吸液含钼 18 g/L ~ 20 g/L，在加热条件下，用盐酸调节溶液的 pH 值为 7，然后用氯化钙沉淀钼，得到含钼为 50 % 的钼酸钙产品^[11.5]。

可以用含活性胍基团的离子交换树脂从铈的硫酸溶液中吸附钼，树脂不吸附铈，吸附后的溶液中钼含量降低到 0.5 mg/L 以下^[11.5]。

D312 型树脂可以从碱性氯化钠溶液中吸附钼，用 100 g/L NH_4OH 溶液解吸，钼的解吸率达 99 %，总回收率超过 95 %^[11.12]。

11.1.1.2.3 萃取法分离铈-钼

息峰铈厂是我国建成投产的综合回收铈、钼和铈的铈矿加工厂，在试生产初期(1977 年 ~ 1978 年)，曾采用先钼（铈）后铈的萃取分离工艺，即：先用 0.1 mol/L 三脂肪胺（TFA）+ 25 % TBP 的煤油溶液从酸化后的铈矿浸出液中萃取钼，然后萃余水相用 0.07 mol/L D2EHPA + 4 % TBP 的煤油溶液萃取铈。两次试生产都发现，在萃取钼（铈）时容易生成蓝色胶状的钼胺化合物沉淀（第三相），造成有机相中 TFA 浓度急剧下降^[11.2]。

为了防止钼胺化合物的产生，实现铈钼分离，通过试验研究认为必须把萃取程序颠倒

过来，应当采用先铀后钼（铼）的萃取分离工艺，即：先用 0.1 mol/L D2EHPA + 4 % TBP 的煤油溶液从酸化后的铀矿浸出液中萃取铀，然后萃余水相用 0.1 mol/L 三脂肪胺（TFA）+ 25 % TBP 的煤油溶液萃取钼。先铀后钼（铼）的萃取分离工艺于 1979 年试验成功，并正式投入生产^[11.2]。

在铀、钼和铼共存的酸性溶液中，由于 UO_2^{2+} 离子比 MoO_4^{2-} 离子对 D2EHPA 的亲合力大，因此铀优先被萃取，并且随有机相中铀浓度的提高，被有机相萃取的钼逐渐被铀排挤出来。生产数据表明，铀的萃取率达到 99.8 %，而钼的萃取率只有 3.2 %，使铀与钼得到初步分离^[11.2]。含铀的有机相采用碳酸铵三相结晶反萃取，得到的 AUC 晶体符合产品标准的要求，钼以 MoO_4^{2-} 形式留在母液中。当含铀和钼的溶液氧化不充分时，D2EHPA 萃取会出现乳化，只要预先在溶液中加入氧化剂 NaClO_3 ，就可以防止乳化^[11.2]。

萃取铀以后的水相中铀浓度只有 1 mg/L ~ 2 mg/L，此时 TFA 主要萃取钼（铼），有机相中被萃取的铀极少，不会影响下一步制备钼、铼产品的质量。TFA 萃取时只要控制有机相中钼浓度低于 6 g/L，就不会产生钼胺化合物沉淀。生产数据表明，钼的萃取率可以达到 98.5 %^[11.2]。

负载钼（铼）的有机相，用 100 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 200 g/L NH_4OH 溶液反萃取，得到的反萃取液含钼 100 g/L，含铼 0.4 g/L，在除砷以后，可以用 0.05 mol/L 三烷基甲基氯化铵（季铵盐）+ 10 % TBP 的煤油溶液萃取铼，使铼与钼分离，分离系数达 6.6×10^6 ^[11.5]。萃余水相用硫酸酸化，得到钼酸铵产品。负载铼的有机相，可以用 KCNS（或 NH_4CNS ）反萃取，结晶后得到白色高铼酸钾（或高铼酸铵）产品，铼的总回收率达到 58 %^[11.2]。

虽然伯胺也可以用于萃取分离铼与钼，但是铼与钼的分离系数只有 9.4×10^4 ，不如季铵盐^[11.5]。

由于仲胺与钼形成的化合物比叔胺与钼形成的化合物在有机相的溶解度大，因此用仲胺代替叔胺萃取钼可以提高有机相的钼容量。但是，仲胺萃取铼不如叔胺，为了保证铼的萃取率，息峰铀厂采用叔胺与仲胺混合的萃取体系：0.04 mol/L 7207（仲胺）+ 0.04 mol/L TFA + 8 % TBP 的煤油溶液，用于从含钼（铼）的酸性溶液中萃取钼（铼）^[11.2]。

对于含铀和钼的有机相，可以用分步反萃取的方法分离铀和钼。既可以用 100 g/L NaClO_3 溶液（或含 H_2O_2 的 NaCl 溶液，或 1.0 mol/L ~ 1.5 mol/L H_2SO_4 ）从胺类萃取剂中先反萃取铀^[11.5]；也可以用 2 % 的草酸溶液从 D2EHPA-TBP 萃取剂中先反萃取钼^[11.13]。

对于含铀和钼的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液，通过加入 H_2O_2 ，使季铵盐只萃取钼而不萃取铀，达到铀钼分离的目的^[11.14]。

美国研究用液膜萃取技术分离铀和钼，用 Alamine 336 作为膜相，维持溶液中的 Cl^- 浓度为 1.0 mol/L，降低铀的通量，保持钼通量恒定，可以实现铀与钼完全分离^[11.15]。

11.1.2 铈的回收

临沧铀矿的铀矿石是一种变质碳化程度较低的褐煤，褐煤中所含的铀和铈都高于工业品位，见表 11-4^[11.16]。原煤灰化后，铀和铈的品位可以提高 2 ~ 3 倍。

表 11-4 褐煤的化学组成

组成	Ge	U	Fe	Al	SiO ₂	Ca	Mg	水分	腐植酸
含量 / %	0.072	0.084	1.96	2.28	6.28	微量	微量	20.5	5.31

11.1.2.1 原煤的预处理

为了综合利用褐煤，首先需要利用它的热能，采用沸腾燃烧锅炉，在 800℃ ~ 900℃ 条件下燃烧，使褐煤灰化。由于在原煤中铀和锆的存在与有机质和黄铁矿关系密切，原煤灰化后除去有机质和碳，既提高了铀和锆在浸出矿石中的品位，又对铀和锆的浸出工艺和后续处理有利。

由于原煤灰化时，在高温下锆容易挥发，造成锆的损失。因此，在原煤灰化前需要加入在高温下能捕收挥发锆的试剂，由于分别生成锆酸盐和铀酸盐，可以把铀和锆保留在煤灰中，固定率达到 96 % ~ 97 %^[11.16]。

11.1.2.2 煤灰的浸出和液固分离

由沸腾燃烧锅炉收尘系统所收集的各部分煤灰，经过混合和磨矿，使粒度小于 0.154 mm 进行浸出，煤灰的化学组成见表 11-5^[11.16]。

表 11-5 煤灰的化学组成

煤 灰 种 类	U	Ge	SiO ₂	Al	Fe	Mg	S
褐煤混合灰组成 / %	0.175	0.195	52.33	12.50	4.12	0.18	1.3
含泥煤混合灰组成 / %	0.120	0.165	51.66	12.08	2.5	0.23	1.2

煤灰在室温下浸出，硫酸用量约为 25 %，采用液固比为 15/1，浸出 90 min，不加氧化剂，得到锆的平均浸出率为 90 %，铀的平均浸出率为 75 %^[11.17]。

由于煤灰的浸出矿浆沉降性能差、过滤速度慢，因此采用浓密与过滤联合的固-液分离方案。用三台串联的浓密机得到溢流清液，使悬浮固体含量降到 200 mg/L 以下，满足清液萃取的要求。浓密机的底流用带式过滤机过滤，滤饼用酸化水洗涤，滤液与浓密机溢流合并，用铁屑还原，并使溶液的 pH 值调整为 1.0，作为清液萃取的原液。

11.1.2.3 从萃取原液中回收铀和锆

在萃取原液中，铀和锆的浓度都在 0.07 g/L ~ 0.1 g/L 范围内。采用 10 % D2EHPA + 9 % 7815（环烷基氧肟酸类螯合萃取剂）的煤油溶液同时萃取铀和锆，有机相中添加改良剂以有利于相分离，铀和锆的萃取率都大于 99 %^[11.16]。

在反萃取过程中，可以除去部分杂质（铁和铝）。为简化流程，采取铀和锆被同时反萃取，进入反萃取液。用 H₂O₂ 从反萃取液中选择性地沉淀铀，制备铀浓缩物。

在铀的沉淀过程中，锆几乎不沉淀。用中和沉淀法，从铀的沉淀母液中沉淀锆，得到 GeO₂ 的粗产品。母液调整 pH 值并补加反萃取剂以后，返回反萃取使用。铀的总回收率为 70 %，锆的总回收率为 77 %^[11.16]。

GeO₂ 的粗产品可以经过煅烧，得到含锆 35 % ~ 40 % 的产品。也可以用氯化蒸馏的方法，得到液态的 GeCl₄，在 0℃ 条件下用无离子水进行水解，水解产物在 200℃ 烘干，得到纯度为 98.8 % 的 GeO₂ 产品^[11.16]。

11.1.3 化学盐类的回收

在铀矿加工过程中，使用了大量的化学试剂，在回收铀的同时，这些试剂形成一些可以回收的盐，例如：硫酸钠和硫酸铵。无论从经济角度，还是从环境保护的角度，都应当回收这些盐。

11.1.3.1 硫酸钠的回收

从 1980 年起, 在法国核燃料总公司的 Lodeve 铀厂就开始回收硫酸钠^[11.18]。

Lodeve 铀厂采用加压碱浸的方法处理铀矿石, 在浸出过程中, 铀矿石中的硫化物几乎完全被氧化, 与碳酸钠反应生成硫酸钠。

在用氢氧化钠从碱性浸出液中沉淀铀为 SDU 以后, 蒸发浓缩母液, 用 NaHS 沉淀钼为 MoS_3 。过滤后的溶液冷却以后, 生成硫酸钠结晶, 晶体可以用离心机脱水, 用热空气干燥后, 成为可以销售给造纸工业、玻璃工业和洗衣粉生产厂的产品。

11.1.3.2 硫酸铵的回收

加拿大的 Key Lake 工厂, 从投产开始就回收硫酸铵^[11.19]。

用硫酸铵进行反萃取, 或用氨水从硫酸溶液中沉淀铀, 都会造成硫酸铵在工艺流程中积累, 无论从工艺流程的要求, 还是从外排废水的环境要求, 都要求回收硫酸铵。

Key Lake 工厂最初采用石灰处理的方法, 产生能排放的石膏, 并使得到的氢氧化铵溶液在流程中可以循环使用。

由于硫酸铵可以作为肥料, Key Lake 工厂开始生产硫酸铵。沉淀铀以后的母液(黄饼浓密机的溢流)过滤以后在蒸发结晶器中产生硫酸铵结晶, 硫酸铵晶体经过离心机脱水以后, 用流化床干燥器干燥, 成为可以作为肥料销售的产品。

11.2 从其它资源中回收铀

11.2.1 从磷酸中回收铀

大多数天然磷矿都含铀, 在有工业价值的磷矿中, 大部分铀存在于磷灰石矿物的晶格内。用湿法处理磷矿生产磷酸时, 大部分铀也进入溶液。因此, 磷酸不仅是铀的重要潜在资源, 而且从磷酸中提取铀也是环境保护的要求。

11.2.1.1 我国磷矿资源的特点

我国磷矿资源丰富, 储量占世界第四位。90 % 的磷矿为胶磷矿, 绝大部分又是中低品位的磷矿, P_2O_5 品位超过 30 % 的富矿储量只占总储量的 10 %^[11.20]。

我国磷矿的矿石类型主要有: 硅质磷矿、钙质磷矿和硅钙质混合磷矿三种。矿石的组分比较复杂, 在已发现的磷矿中, 有 1/3 以上的磷矿伴生或共生铀、镭、钍、铁、钛、稀土和氟等元素, 其中含铀磷灰岩类型的矿石储量大, 是铀、磷综合利用的宝贵资源。按照对全国 19 个省 145 个磷矿床的调查, 其中含铀的磷矿床有 62 个, 其储量占磷矿总储量的 25 % 以上。尤其贵州、云南、广西、湖南四省的含铀磷灰岩最多, 其储量占磷矿总储量的 21 % 以上。我国磷矿床在各省的分布, 见表 11-6^[11.20]。

初步统计已开采的含铀磷矿床超过 10 个, 见表 11-7^[11.20]。铀主要富集在寒武纪海相沉积磷灰岩中, 与国外的情况大致相同, 但是磷矿形成的时代有区别。磷矿中的铀含量一般为 0.01 % ~ 0.03 %, 有的达到 0.05 % 以上, 矿石中 P_2O_5 品位一般为 12 % ~ 20 %^[11.20]。

铀是重要的能源和战略物质, 但又是一种有害的物质。用含铀磷矿生产的磷肥施于农田, 铀可以通过植物的根被植物吸收, 从而参与整个食物链, 通过消化道吸收进入人体或畜体内。在人体或畜体内铀的含量超过一定数量以后, 可能破坏白血球和造血系统, 威胁人畜的健康, 同时还造成环境的放射性污染。因此, 在含铀磷矿生产磷肥的过程中, 必须

从磷酸中回收铀。

表 11-6 我国磷矿床在各省的分布

省或自治区	磷 矿 床 数		省或自治区	磷 矿 床 数	
	总数	含铀磷矿床数		总数	含铀磷矿床数
贵州	21	19	江苏	3	
云南	13	7	陕西	14	1
湖南	13	4	新疆	7	3
湖北	10	4	甘肃	3	3
广西	15	12	宁夏	3	
广东	6		青海	1	1
河南	8	3	四川	15	1
河北	3	1	内蒙	3	1
安徽	3	1	辽宁	2	
江西	2	1			

表 11-7 已开采的含铀磷矿床

含铀磷矿床	P ₂ O ₅ 含量 / %	U 含量 / %	含铀磷矿床	P ₂ O ₅ 含量 / %	U 含量 / %
玉屏	5~30	0.008~0.08	浙江余家记	15.82	高
遵义	29.03	0.0413	舞阳	1.58	高
昆明观音山	23~38	0.01	岭溪南度	>12	0.03
十邠	10.43~29	0.0053~0.0099	石门(板桥)	14.63	0.0015
黄荆平	19~26	0.01~0.02	广西榄圩	11.24	0.003

11.2.1.2 从含铀磷矿回收铀

一般来说，从含铀磷矿中回收铀，基本上是采用溶剂萃取法从磷酸中提取铀。

1950 年首次使用的二辛基焦磷酸（OPPA）是最早使用的萃取剂，由于 OPPA 从溶液中萃取 U⁴⁺，因此首先需要用铁屑把磷酸中的六价铀还原为四价，负载铀的有机相用氢氟酸反萃取，得到不纯的四氟化铀。但是，OPPA 的化学性质不稳定，试剂耗量较大，而且不能过早制备，给使用带来很多麻烦^[11.21]。

1969 年，在橡树岭国家实验室(ORNL)由联合碳化物公司研究成功的 D2EHPA + TOPO（D2EHPA 与 TOPO 的浓度比为 4 / 1）的双循环流程，铀以 UO₂²⁺ 形式被萃取，虽然萃取剂从磷酸中萃取铀的能力不如 OPPA，但是通过用还原状态（即：含 Fe²⁺）的磷酸（不低于 30 %）反萃取以后，铀可以得到浓集，再用萃取剂进行第二次萃取，然后直接用碳酸铵反萃取，可以得到三碳酸铀酰铵产品^[11.22]。

我国从 1958 年开始研究从含铀磷矿中回收铀，1966 年采用 D2EHPA + TRPO 的煤油溶液协同萃取 UO₂²⁺，萃取率达到 95%以上，在南京磷肥厂建成我国第一个从湿法磷酸中

综合回收铀的试验车间。但是，有机相铀浓度较低，不适合用碳酸盐反萃取。因此，1972年以后，利用萃取体系对 U^{4+} 萃取能力弱的特点，采用 Fe^{2+} - H_3PO_4 还原反萃取，使铀转入水相并得到浓集（反萃取液铀浓度达到 5 g/L ~ 10 g/L），用氯酸钠氧化水相中的铀后，再用 D2EHPA + TRPO 的煤油溶液萃取铀，用 $(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH$ 溶液在三相分离式结晶反萃取器中进行结晶反萃取，得到三碳酸铀酰胺产品，从而使原来的提铀流程更加完善，并投入生产使用。这个亚铁还原反萃取双循环流程，见图 11-1^[11.21]。用这个流程处理遵义磷矿的含铀磷酸，得到符合标准的铀产品^[11.20]。

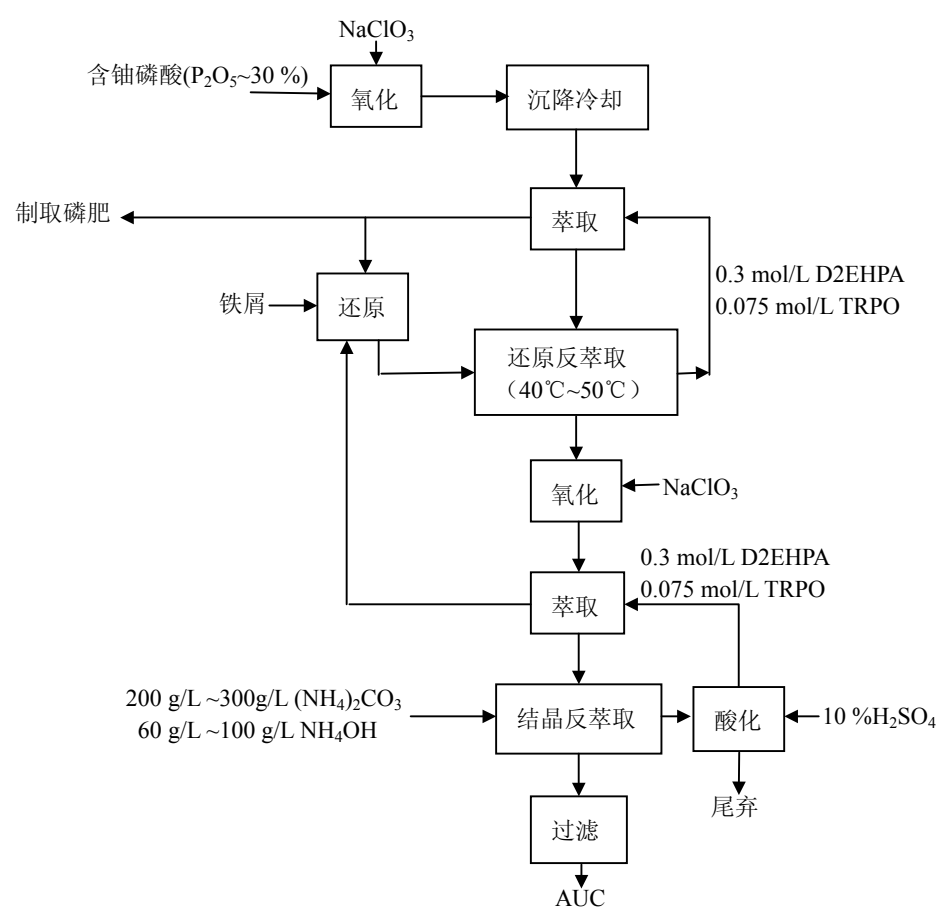


图 11-1 亚铁还原反萃取双循环流程

虽然亚铁还原反萃取双循环流程是从磷酸中提取铀的常规流程，但是流程比较长，由于需要亚铁还原反萃取，流程中要避免氢氧化铁沉淀和铁对铀产品的污染。

褚暨的含铀磷矿生产的磷酸中铀含量高达 0.3 g/L ~ 0.5 g/L，而 P₂O₅ 只有 20%，为了回收铀，去除放射性污染，采用 D2EHPA + TRPO 的煤油溶液单循环萃取铀，三相结晶反萃取制备 AUC 产品的流程，简化了双循环流程，在 1979 年建成年处理能力 3000 t 磷酸的铀回收车间，铀的总回收率达到 94 %^[11.23]。

德国的 Urangesellschaft 公司和 Chemische Fabrik Budenheim 公司研究的 URAPHOS 流

程, 采用三月桂胺 (TDDA) 为萃取剂, 从磷酸中萃取 U^{4+} , 并在奥地利的 Linz 取得了成功^[11.24]。

对于低碳酸盐型的含铀磷矿, 当铀主要赋存于耗酸的胶磷矿中时, 采取先用磷酸后用硫酸的分步浸出方法较好, 铀的浸出率为 97%, 磷的浸出率为 88.7%; 采用硫酸氢铵浸出时, 铀的浸出率为 85.2%, 磷的浸出率为 96.4%^[11.25]。

由于磷酸中铀浓度较低, 从降低成本考虑, 采用离子交换树脂从磷酸中回收铀可能更合适一些。为此进行了大量的研究工作, 但是至今还没有工业应用^[11.26]。

液膜法和泡沫浮选法也可以应用于从磷酸中回收铀。由于有很好的动力学性能, 液膜法比溶剂萃取法和离子交换法的成本更低, 而且可以在高温和高酸条件下处理磷酸, 也可以从半水合磷酸中回收铀^[11.26]。

从湿法磷酸中回收的铀只占世界铀产量的 5%, 由于从磷酸中回收铀的成本高于从常规铀矿石中提取铀的平均成本, 因此除非回收成本有所下降, 从湿法磷酸中回收的铀不可能占据更大的份额。

根据国家标准, 原料或产品的 α 比放射性如果低于 $3.7 \times 10^3 \text{ Bq/kg}$, 可以认为无放射性污染。因此, 对于含铀低于 0.005% 的磷矿, 在开采磷矿制备磷酸或磷肥时, 从环境保护的角度, 对农田和农作物没有污染问题, 可以不考虑铀的去除^[11.20]。

11.2.2 从煤中回收铀

含铀煤质矿是一种既蕴藏着化学能, 又蕴藏着核能, 并伴生锗、钼、钒、硒和镓等有价值元素的资源。

1957 年, 美国就开始研究从含铀煤质矿中提取铀, 美国的 Conguista 工厂就采用迴转炉使含铀褐煤灰化, 然后从煤灰中提取铀, 但是没有利用热能。西班牙、南斯拉夫和前苏联也开展了从含铀煤中提取铀的研究工作^[11.27]。

我国已发现的含铀煤质矿大多数属于褐煤和石煤 (碳质页岩)。一般来说, 褐煤中含铀 0.1%~0.3%, 发热值为 16.75 MJ/kg~29.31 MJ/kg; 石煤中含铀 0.02%~0.04%, 发热值为 8.37 MJ/kg~18.84 MJ/kg^[11.28]。

11.2.2.1 含铀煤质矿物的特性

含铀煤质矿中的铀不是形成煤的原始植物中固有的, 而是在形成煤的过程中的后生组分。当含铀的水溶液流过煤层或泥岩沼泽地带时, 由于煤中有机物的以下作用, 使铀以不同形式存留在煤中:

(1) 水溶液中的六价离子 (UO_2^{2+} 、 $UO_2(OH)^+$ 、 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$) 被煤中的有机物或有机物中分解出来的硫化氢气体还原成四价铀而沉积在煤中。

(2) 铀酰离子形成铀酰腐植酸盐而留在煤中。

(3) 煤的表面吸附或静电吸附作用, 使铀酰离子被煤所吸附。

因此, 含铀煤质矿具有以下基本特征^[11.28]:

(1) 煤中存在的铀, 90% 以上是以吸附分散状态和铀酰腐植酸盐状态赋存于煤的有机岩, 或赋存于与煤的有机岩密切共生的无机组分中。

(2) 少量以铀矿物状态存在的铀, 主要与煤中的黄铁矿或其它硫化矿物共生。

(3) 腐植酸对铀酰离子有固定作用。

(4) 由于煤对锗、钼、钒、硒和镓等有价值元素有固定能力，因此含铀煤质矿中常伴生这些元素。

11.2.2.2 从含铀煤质矿中提取铀

由于煤是热能的重要资源，从含铀煤质矿中提取铀必须考虑充分利用煤的热能。因此从含铀煤质矿中提取铀只有两个方法：(1) 先提取铀，后利用热能；(2) 先利用热能，后提取铀。

采用先提取铀，后利用热能的方法，试剂消耗较多；煤中的有机物大量进入铀的浸出液，会给后续处理带来麻烦；原煤用稀硫酸处理后，热能利用也较困难。因此，在工业上一般都采用先利用热能，后提取铀的方法处理含铀煤质矿。

但是，采用先利用热能，后提取铀的方法时，一方面需要考虑充分利用煤在燃烧过程产生的热能，以及为了避免没有燃尽的炭会吸附浸出液中的铀，造成铀的损失，需要保证足够的燃烧时间以降低煤灰中的炭含量；另一方面必须考虑在煤进行燃烧处理时，不应当形成难溶的铀盐，或形成能包裹铀的不溶化合物。一般来说，煤的燃烧温度越高，煤灰中铀的浸出率越低。因此，需要控制煤的燃烧温度。由于煤灰的颗粒很细，粒度都在—200目，为了保证铀的回收率和尽可能减少环境污染，必须有完善的收尘设施，保证有较高的收尘效率。

伊宁铀厂是我国第一个从煤中提取铀的试验性工厂，处理的含铀煤质矿属变质程度较低的褐煤，含铀 0.05 %~0.30 %，大部分铀以吸附状态存在，其次为与黄铁矿共生的铀氧化物，还有少量铀以有机配合物形式存在。主要铀矿物为非晶质铀矿、再生铀黑、残余铀黑和板菱铀矿等^[11.27]。

含铀褐煤的典型热工特性，见表 11-8^[11.27]。

表 11-8 含铀褐煤的典型热工特性

工 业 分 析				元 素 分 析 / %					煤灰变形温度 /℃		
水分 / %	挥发分 / %	灰分 / %	发热量 / (kJ·kg ⁻¹)	C	H	N	O	S	开始	软化	融化
10~20	39.5	14.19	19.155	75.03	4.29	0.88	17.43	2.73	1025	1100	1115
20~25	58.2	17.10	13.523	73.10	3.60	0.90	20.10	2.30	1150	1290	1310

确定合适的煤粉燃烧设备和燃烧温度是保证铀浸出率的关键，伊宁铀厂采用 U 型煤粉燃烧炉^[11.29]，热效率约为 85.1 %，严格控制燃烧温度 1050℃±50℃，含铀褐煤灰化后，煤灰的剩余炭量为 0.2 %~2 %，达到完全燃烧的目的^[11.27]。

伊宁铀厂采用两段收尘系统，保证煤灰的完全回收。第一段为旋风收尘器，收集的煤灰称为“旋灰”，收尘效率达到 60 %~70 %；第二段为电收尘器，共分四级，可以收集更细的煤灰，称为“电灰”，收尘效率达到 97 %^[11.30]。因此，两级收尘的总收尘率达到 99 % 以上。通过收尘系统得到的各种煤灰的性质，见表 11-9^[11.30]。

由表 11-9 可见，灰越细，含铀越高；煤灰中有相当量四价铀，旋灰中四价铀达到 20 % 以上，因此浸出时必须加入氧化剂；煤灰中耗酸的 CaO 和 Al₂O₃ 较多，用硫酸浸出时，酸耗高达 30 % 以上；煤灰中 SiO₂ 很多，硫酸浸出液中 SiO₂ 含量可达 15 g/L~20 g/L，极易形

成硅胶，影响固液分离。通过褐煤燃烧，得到煤灰中的铀含量比原煤提高 5~7 倍^[11.27]。

表 11-9 各种煤灰的性质

煤 灰 种 类		炉渣	旋灰	电灰-1	电灰-2	电灰-3	电灰-4
物理 性质	堆比重 / (g • cm ⁻³)	1.40	1.20	0.70	0.64	0.62	0.62
	真比重 / (g • cm ⁻³)	2.99	2.70	2.70	2.70	2.65	2.65
	粒度 / μ m	3 ~ 4 mm	6 ~ 14	6	3 ~ 4	~1	~1
化学 组成 / %	U	0.41	0.52	0.93	1.24	1.18	1.60
	U ⁴⁺	0.144	0.109	0.114	0.110	0.092	0.085
	Mo	0.051	0.065	0.108	0.148	0.158	0.225
	Al ₂ O ₃	8.25	9.38	11.53	12.84	13.17	14.63
	SiO ₂	62.99	60.60	55.10	48.59	48.46	40.80
	CaO	6.51	7.48	9.81	12.33	11.39	13.84

电灰-1 为第一级电收尘灰，余类推

由于溶液中硅酸的聚合与溶液的 pH 值有关，可以采用两步浸出的方法，促进硅胶聚沉。第一步，低酸浸出，浸出 10 min 后溶液中 SiO₂ 浓度达到最大值，继续浸出使溶液的 pH 值上升，当溶液的 pH = 3.2 ~ 3.7 时，溶液中的硅酸迅速聚凝，并包裹和载带矿浆中的亲油性固体颗粒一起沉降；第二步，补加硫酸，使浸出的最终 pH = 1.0 ~ 1.5，完成铀的浸出。这个方法可以减少溶液中的硅胶和亲油性固体颗粒，避免矿浆萃取时形成三相物，减少萃取剂损耗^[11.31]。

如果采用浓酸造粒熟化的方法处理含铀煤灰，抑制煤灰中硅的溶解，在保持铀浸出率的同时，可以使浸出液中的 SiO₂ 浓度降低到 0.5 g/L^[11.32]。

虽然煤灰的硫酸浸出液铀浓度较高，但是煤灰浸出矿浆不仅沉降性能差，而且矿浆含硅高，难以过滤，固液分离十分困难。因此，伊宁铀厂需要采用矿浆萃取的流程处理浸出矿浆，原则流程见图 11-2^[11.27]。

伊宁铀厂的矿浆萃取流程，采用硫酸浸出含铀煤灰，得到的浸出矿浆稀释到液固比为 5/1，矿浆过筛以去除粗颗粒，成为 70 % 为一 300 目的稀矿浆，矿浆中铀浓度为 0.7 g/L ~ 1.1 g/L，在 pH = 1.0 ~ 1.2 的条件下用胺类萃取剂进行矿浆萃取。

由于伊宁铀厂的煤灰中有一定程度的钼存在，在浸出铀时有 50 % ~ 60 % 的钼被同时浸出，进入浸出液。采用三脂肪胺萃取时，由于萃取钼而使铀的萃取率下降，需要控制溶液中 Fe³⁺/Mo（摩尔比）大于 5.4，从而抑制钼的萃取^[11.33]。为了避免在反萃取时出现钼胺化合物沉积，在反萃取之前需要用 Na₂S₂O₃ 或 Na₂S 还原有机相中的钼，使钼成为四价，增加钼胺化合物在有机相的溶解度。采用 Na₂S₂O₃ 还原时，其用量为 Na₂S₂O₃/Mo（摩尔比）= 0.46；采用 Na₂S 还原时，其用量为 Na₂S/Mo（摩尔比）= 0.36^[11.33]。

伊宁铀厂采用 0.07 mol/L 三脂肪胺 + 3 % 混合醇的煤油溶液从矿浆中萃取铀，1 mol/L NaCl + 0.05 mol/L H₂SO₄ 反萃取铀，用氢氧化钠沉淀得到重铀酸钠产品。反萃取铀以后的有机相用碳酸钠再生，酸化处理后返回萃取。萃余矿浆用溜槽加水冲洗，用浓密机以及波

纹斜板隔油箱等设备回收有机相，减少有机相的损耗。

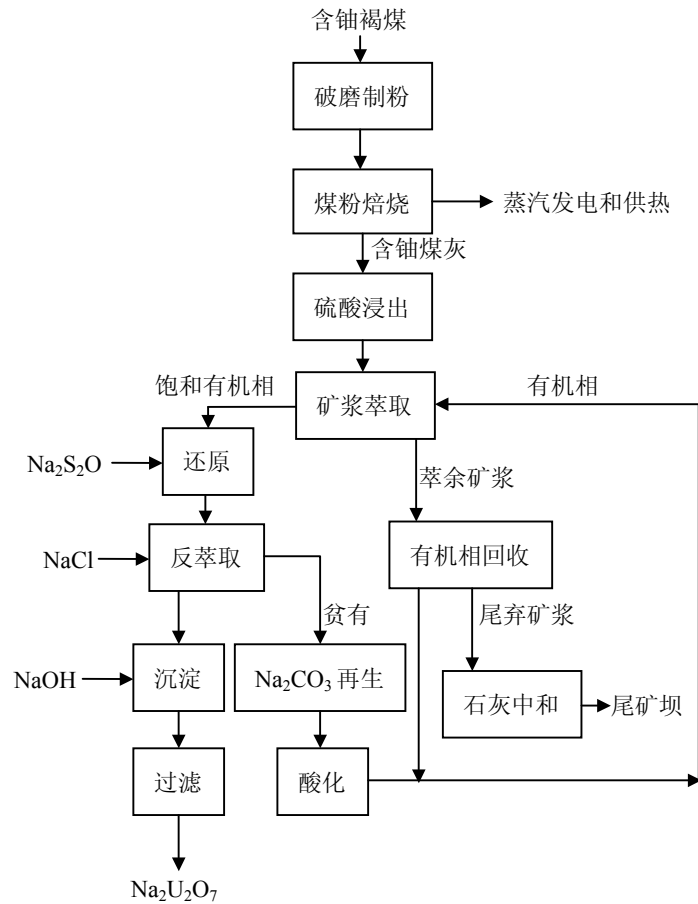


图 11-2 含铀褐煤提铀的原则流程

1974 年 10 月，伊宁铀厂采用两孔斜底混合澄清器，进行从煤灰的浸出矿浆中萃取铀的工业试验^[11.34]。

两孔斜底混合澄清器与一般水平箱式混合澄清器比较，主要特点为：

- (1) 澄清室内加有斜底，斜底倾角为 $25^{\circ} \sim 34^{\circ}$ ，以利于矿浆下滑进入混合室。混合室与澄清室的边比为 1/3。
- (2) 混合室只有两个物料出口：在同一级的室间隔板下部有一个出口（下相口），用于出有机相（以混合相的状态）和进矿浆；在级间隔板上部有一个出口（上相口），用于出矿浆（以混合相的状态）和进有机相。
- (3) 混合室没有假底，搅拌作用不仅使矿浆与有机相均匀混合，而且以混合相的状态输送矿浆和有机相。

采用的两孔斜底混合澄清器分五级，四级用于逆流萃取，第五级无搅拌，作为萃余矿浆静止分层和外排用。矿浆由第一级澄清室进入，沿斜底下滑至下相口，由于搅拌作用进入混合室，与有机相混合；混合相被甩出上相口，进入第二级的澄清室并迅速分层，分出

来的矿浆沿斜底下滑，从下相口进入第二级的混合室；依此类推，最后从第五级底部排出矿浆。有机相从第五级加入，由第四级的上相口进入第四级混合室，以混合相状态从下相口进入第四级澄清室；混合相迅速分层，分出来的有机相从上相口进入第三级混合室；依此类推，最后从第一级澄清室溢流。

两孔斜底混合澄清器工业试验采用 $0.08 \text{ mol/L} \sim 0.12 \text{ mol/L}$ 三脂肪胺 + 4 %混合醇的煤油溶液萃取，四级逆流萃取的萃取率大于 99.5 %，有机相饱和度达到 80 %。萃余水相含铀小于 5 mg/L ，设备处理煤灰的能力达到 40 t/d ^[11.34]。处理 1 t 煤灰将损耗三脂肪胺 $6.64 \text{ kg} \sim 14.31 \text{ kg}$ ，混合醇 $5.17 \text{ kg} \sim 12.16 \text{ kg}$ ，煤油 $121.0 \text{ kg} \sim 188.1 \text{ kg}$ ^[11.34]。在三脂肪胺的损耗中，水相中溶解的损耗占 8.51 %，固体（矿石）吸附的损耗占 27.66 %，萃取时出现的三相层（乳化层）造成的夹带损耗占 63.83 %，可见萃取过程出现三相物（乳化物）是造成有机相严重损耗的主要原因，而三相物的多少与搅拌强度有直接的关系。因此，选用搅拌强度低、不易乳化的脉冲萃取筛板塔成为矿浆萃取工业应用的首选设备。

1972 年 ~ 1976 年，伊宁铀厂用大孔径脉冲筛板塔进行了小型试验、扩大试验和两次工业试验^[11.35]。

工业试验采用 $\Phi 500 \text{ mm} \times 15600 \text{ mm}$ 的大孔径（筛孔直径 8 mm）脉冲筛板塔，萃取段高 12060 mm，上澄清段 $\Phi 800 \text{ mm} \times 880 \text{ mm}$ ，下澄清段 $\Phi 1200 \text{ mm} \times 1200 \text{ mm}$ ，设备的结构见图 11-3^[11.35]。

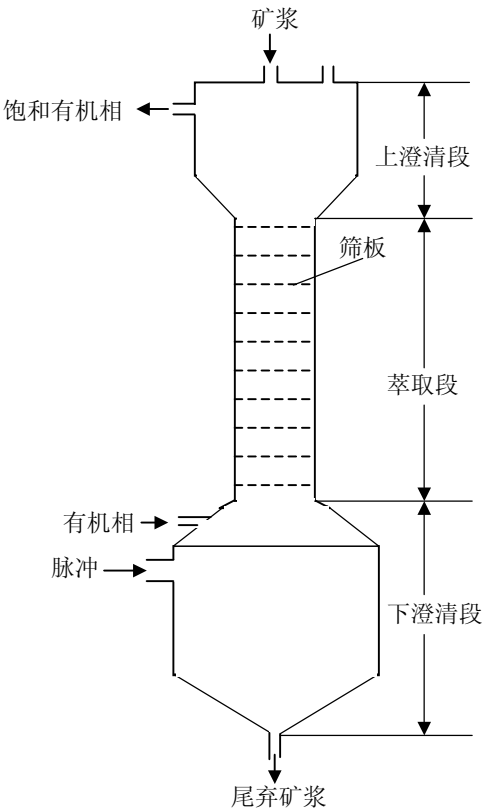


图 11-3 大孔径脉冲筛板塔设备结构示意图

液固比为 5/1 的矿浆（铀浓度为 0.35 g/L ~ 1.4 g/L）由塔顶进入，有机相（0.060 mol/L ~ 0.067 mol/L 三脂肪胺 + 1.9 % ~ 2.29 % 混合醇的煤油溶液）由塔底进入，两相在塔内逆流运动。由脉冲泵产生的脉冲在萃取段的底部进入塔内，在筛板（开孔率 25 %，板间距 50 mm）的作用下，使两相在萃取段搅拌混合，发生萃取反应。饱和有机相在上澄清段澄清后，从塔顶溢流去反萃取；尾弃矿浆在下澄清段澄清后，从塔底排出进入浓密机，回收有机相。

大孔径脉冲筛板塔的工业试验表明，萃取段从 12 m 降至 6 m，萃取率都达到 99.5 % 以上，尾弃矿浆铀浓度小于 5 mg/L，矿浆处理量为 $53.5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h} \sim 71.3 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ^[11.35]。

大孔径脉冲筛板塔的工业试验处理 1 t 煤灰损耗三脂肪胺 0.78 kg，比两孔斜底混合澄清器处理时的损耗少得多。三脂肪胺损耗中，水相中溶解的损耗占 9.3 %，固体（矿石）吸附的损耗占 68.9 %，由矿浆夹带造成的损耗占 21.8 % ^[11.35]。

萃取操作的连续相类型对乳化有直接影响，一般来说，有机相连续比水相连续产生乳化的可能性小，操作稳定，有机相夹带损耗小。但是，在脉冲筛板塔的萃取段下部安排适当高度（不超过萃取段高度的 1/3）的水相连续段，可以比全有机相连续操作时的总胺损耗降低 25 % ~ 48 % ^[11.36]，这是因为增设水相连续段后，实际增加了油珠在水相的浮升分离时间，而且水包油颗粒进入水相连续段后增加了碰撞机率，容易发生破裂，使包裹的油珠上浮，从而降低了固体（矿石）对胺的吸附量。但是，水相连续段过高，由于乳化物的增加，使矿浆夹带的胺增加，因此总胺的损耗反而增加 ^[11.36]。

脉冲筛板塔的脉冲强度（即：脉冲振幅 A × 脉冲频率 F）可以衡量塔内两相的搅拌混合程度，在有机相连续的操作条件下，脉冲强度对萃取剂损耗的影响见表 11-10 ^[11.37]。

表 11-10 在有机相连续的操作条件下脉冲强度对萃取剂损耗的影响

脉冲强度 AF (mm · 次 · min ⁻¹)	饱和 U (g · L ⁻¹)	萃余矿浆 U (mg · L ⁻¹)	萃取效率 /%	饱和含泥量 (g · L ⁻¹)	每 t 灰的耗胺量 / kg			
					总胺	水溶胺	渣吸胺	夹带胺
300(15×20)	2.37	2.0	99.7	0.086	0.108	0.051	0.093	0
450(15×30)	2.18	1.3	99.8	0.021	0.186	0.058	0.123	0.005
725(29×25)	2.41	2.0	99.7	0.083	0.301	0.074	0.130	0.097
825(33×25)	2.36	1.3	99.8	0.051	0.249	0.065	0.143	0.041
990(33×30)	2.34	2.3	99.7	-	0.248	0.053	0.147	0.048
1188(33×36)	2.74	1.0	99.9	0.071	0.285	0.060	0.130	0.095
1485(33×45)	1.89	1.0	99.9	0.139	0.331	0.067	0.147	0.117

一般来说，在较低的脉冲强度下，铀的萃取率仍然保持 99.7 %，而萃取剂的损耗却比较低，即使在水相连续的操作条件下，每 t 灰的胺损耗仅为 0.40 kg ^[11.37]。因此，在保证铀萃取率的前提下，尽可能降低脉冲强度，是降低有机相损耗的有效方法。

脉冲萃取塔处理的矿浆流量越大，矿浆在塔内的停留时间越短，也就减少了油珠在水相中聚结和分离的时间，造成夹带胺的损耗增加。因此，生产过程需要控制设备的矿浆处理量，减少有机相损耗。

矿浆含固量越高，固体吸附的胺越多；同时由于矿浆粘度的增加，夹带损耗的胺也越多。因此，为了减少有机相损耗，所处理矿浆的液固比必须大于 $4/1^{[11.37]}$ 。在生产上，一般控制进料矿浆的液固比为 $5/1$ 。

应当指出，也可以采用 D2EHPA + DBiRP（或 TRPO）的煤油溶液进行矿浆萃取，相应的萃取剂损耗比胺类萃取剂低^[11.38]。但是，需要用栲胶抑制炭黑三相物，同时要尽可能避免对杂质（例如：铁、钼、钒）的萃取。

南斯拉夫的 Zirovski 矿，煤灰中铀的含量不高，采用矿浆吸附的方法，从煤灰的浸出矿浆中提取铀^[11.39]。对可以用沉降方法进行固液分离的煤灰矿浆，也可以用加絮凝剂进行矿浆浓密，得到澄清液，然后清液萃取回收铀^[11.40]。

11.2.3 从金矿中回收铀

南非的 Witwatersrand 是世界最大的金矿产区之一，也是世界贫铀矿石最大的蕴藏区之一，1959 年，Witwatersrand 地区含铀金矿已探明资源和远景储量估计为 1000 Mt，按矿石中铀平均品位 $0.024\% \sim 0.030\%$ 计算，相当于 300 kt 铀^[11.41]。

在世界铀工业建立初期，南非金矿是重要的铀资源，从金矿中提取铀是南非铀工业的一个特点。

11.2.3.1 南非含铀金矿的概况

Witwatersrand 的含金地区面积很大，从约翰内斯堡向西南延伸 350 km，宽 25 km ~ 50 km，某些地方甚至宽达 100 km 以上。在 1915 年，就发现金矿石中有放射性物质存在；1923 年，就从金矿石中分离出了晶质沥青铀矿的变质矿物^[11.41]。

Witwatersrand 的含金矿脉是由石英岩隔开的砾岩层组成，构成矿脉的砾岩层厚度从几厘米到几十米。砾岩主要由平均粒度约 35 mm（5 mm ~ 50 mm）的微粒卵石，被微粒基质或紧或松地胶结形成的，这些卵石大部分不含金属，而有价值的矿物则集中在微粒的胶结物质中。

各种矿脉中的金都是细粒浸染的，砾岩中的主要铀矿物为晶质沥青铀矿、沥青铀矿和沥青铀钍矿。晶质沥青铀矿和沥青铀矿的粒度极小（通常小于 $80\mu\text{m}$ ），它们的组成接近于 UO_2 ，在不同程度上变质为黄色的次生矿物。沥青铀钍矿是暗黑色矿物，实际上是碳氢化合物和晶质沥青铀矿的混合物。在砾岩中还有少量含铀的白钨矿和锆石，但是很少发现独居石的存在。

1945 年 ~ 1952 年，由美国、英国、加拿大和南非共同研究从 Witwatersrand 的含铀金矿中提取铀的工艺流程。具体地说，存在两个方案：先提取铀后提取金，或先提取金后提取铀。

如果采用先提取铀后提取金的方案，可以避免用离子交换树脂吸附铀时造成亚砷氰化物和硫代氰酸盐中毒，而且酸法提铀后的尾矿可以提高氰化提金的回收率。但是，矿石中的部分细微金粒可能因为在提铀的设备和管道中沉积而损失，矿浆中 Fe^{2+} 的存在会增加提金时氰化物的消耗。

虽然先提取铀后提取金的方案，确实有可取之处，但是由于南非已有用氰化法从矿石中提取金的工厂，而且积累了大量提取金以后的尾矿。因此，研究从含铀金矿中提取铀的工艺流程是以不改变已有的氰化法提金流程为前提的，即：只能采用先提取金后提取铀的

方案。由于从提金尾矿中用选矿方法分离出铀精矿的研究工作没有取得所希望的结果，因此只能采用对全部氰化尾矿进行浸出的方法来提取铀。

南非的第一个铀水冶厂在 1952 年 10 月开始运转，到 1957 年就建立了 17 个铀厂用于处理 27 个金厂的氰化尾矿。由于矿石中主要有价值的金属是金，采矿和矿石破碎、磨矿的费用计算在提金的成本中，因此虽然矿石中铀品位很低，但是从氰化尾矿中提取铀仍然具有经济意义^[11.41]。

南非的含铀金矿中的硫化矿物主要是黄铁矿，由提铀以后的尾矿用浮选方法分离出黄铁矿精矿，作为接触法生产硫酸的硫酸厂的原料，为提取铀制备廉价的硫酸。因此，制备黄铁矿精矿成为南非铀厂提铀流程的一部分。

11.2.3.2 从含铀金矿中提取铀

由于是从 Witwatersrand 地区含铀金矿的氰化尾矿中提取铀，矿石的磨细程度是由提取金的条件决定的，实际上的提金矿石粒度完全适应铀的提取。当矿石中铀的平均品位为 0.024 % ~ 0.030 % 时，在室温条件下，浸出 18 h ~ 30 h 后铀的浸出率为 80 % ~ 85 %；加热到 55℃，浸出 8 h ~ 12 h 后铀的浸出率提高到 90 %。H₂SO₄ 的消耗量平均为 20 kg/t ~ 30 kg/t，MnO₂ 的消耗量平均为 5 kg/t^[11.41]。

由于 Witwatersrand 地区含铀金矿属于高硅酸盐矿石（SiO₂ 含量超过 85 %），矿石的过滤性能很好，每 t 矿石加入 250 g 加尔胶，过滤机的生产能力达到 7 t/m²d。因此，一般都采用转鼓真空过滤机过滤矿浆，得到含铀溶液。

由于含铀溶液中铀浓度不高，南非的铀厂几乎全部采用离子交换清液吸附的工艺从溶液中提取铀，典型的浸出液组成见表 11-11^[11.41]。

表 11-11 典型的浸出液组成

组 分	含量 / (g · L ⁻¹)	组 分	含量 / (g · L ⁻¹)
U	0.12 ~ 0.9	SiO ₂	1 ~ 2
H ₂ SO ₄ (游离)	3 ~ 7	SO ₄ ²⁻ + HSO ₄ ⁻	20 ~ 40
Fe ²⁺	1 ~ 4	NO ₃ ⁻	0 ~ 1.5
Fe ³⁺	1 ~ 4	Cl ⁻	0 ~ 0.6
S _x O ₆ ²⁻	0 ~ 0.06 (指 S ₄ O ₆ ²⁻)	Co	0 ~ 0.004 (指 Co(CN) ₆ ³⁻)
Mn ²⁺	5 ~ 10		

南非的铀厂使用的清液离子交换设备结构见图 8-22，按图 8-23 所表示的方式进行三柱一组的转圈子操作。采用 Amberlite IRA-400 强碱性阴离子交换树脂，吸附液通过离子交换柱的线速度为 5 m/h，有许多工厂达到 9.3 m/h，在经常去除二氧化硅的情况下，树脂的平均铀容量为 28 kg/m³ ~ 40 kg/m³，吸附率 98 % ~ 99.8 %^[11.41]。

采用硝酸浓度为 0.3 mol/L ~ 0.5 mol/L，总 NO₃⁻ 浓度为 0.9 mol/L ~ 1.3 mol/L 的硝酸和硝酸铵混合溶液从树脂上解吸铀，解吸液线速度为 0.76 m/h ~ 1.12 m/h，解吸后树脂的残余铀容量为 0.1 kg/m³ ~ 0.3 kg/m³，解吸率超过 99 %^[11.41]。

在南非的铀厂中，树脂的主要毒物是二氧化硅和钴以及硫的化合物，包括：亚钴氰化

物、连多硫酸盐、硫代氰酸盐和元素硫。必须用 5 % 以上浓度的氢氧化钠溶液才能去除连多硫酸盐，同时可以去除二氧化硅。亚钴氰化物实际上不能在再生过程中去除，因此它在树脂上积累使铀容量下降。在解吸时树脂中季铵基团会受硝酸氧化而破坏，也使树脂铀容量产生不可恢复的损失。由于这些原因，在南非的许多铀厂中，离子交换树脂的使用寿命一般为 2~3 年。

南非的铀厂一般都采用两步沉淀法从解吸液中沉淀铀，首先用石灰中和溶液，使溶液的 pH = 3.5，此时溶液中的铝、Fe³⁺ 和大部分 SO₄²⁻ 沉淀下来，过滤以后再用氨调节溶液的 pH = 7.5，使铀形成化学浓缩物沉淀。

可以认为，南非的提铀流程是比较简单而有效的，成本也比较低，有关南非铀厂提铀流程的改进可以从文献中作进一步了解^{[11.42][11.43]}。

也有一些铀厂在提取铀以后回收金和银，例如：澳大利亚的 Olympic Dam 工厂在提铀过程中，用氰化浸出法从铜电解系统的阳极泥中提取金和银；加拿大的 Cluff Lake 工厂把早期提取铀的尾矿用氰化法处理，采用炭浆法提取金^[11.44]。

11.2.4 从稀土矿中回收铀

稀土元素 (RE) 和钍常与晶质铀矿、水硅铀矿、铀钍矿、钍铀矿和绿层硅铈钍矿等铀钍矿物伴生，当用硫酸浸出铀时，部分稀土可能溶解。从独居石或绿层硅铈钍矿之类的含铀稀土矿中回收铀和稀土元素，一般来说，由于浸出比较困难，需要采用比常规提铀过程更强的处理方法。

赛马铀矿是一个含铀、钍、稀土、铌、锆和钽的综合矿床，矿石类型属于碱性霓霞正长岩。在碱性霓霞正长岩中含铀、钍、稀土的主要矿物是绿层硅铈钍矿及其变种（即：胶绿层硅铈钍矿）。赛马铀矿虽然铀、钍的品位低，但是储量较大，钍的储量比铀的储量大 2~3 倍^[11.45]。

绿层硅铈钍矿 Na₄Ca₄(Ce,Th,U)TiSi₄O₁₅(F,OH)₃ 是一种硅钽酸盐类矿物，颜色为浅黄至黄色，易溶于强酸。在这类矿物中，铀、钍取代稀土的位置，以类质同象形式存在。绿层硅铈钍矿的组成，见表 11-12^[11.45]。

表 11-12 绿层硅铈钍矿的组成

矿样	A	B	C	矿样	A	B	C
Σ RE ₂ O ₃ / %	16.7	18.0	14.9	MnO ₂ / %	0.25	0.04	0.04
ThO ₂ / %	1.90	1.18	2.39	CaO / %	20.0	21.9	21.1
U ₃ O ₈ / %	0.33	0.33	0.37	SrO / %	0.70	0.89	0.64
(Nb+Ta) ₂ O ₅ / %	0.80	0.45	0.41	Na ₂ O / %	3.85	4.20	3.50
TiO ₂ / %	9.13	11.3	10.3	K ₂ O / %	0.48	0.84	0.68
ZrO ₂ / %	0.05	0.10	0.06	P ₂ O ₅ / %	0.10	0.01	0.09
SiO ₂ / %	34.8	31.7	34.2	F / %	0.95	4.7	4.0
Al ₂ O ₃ / %	2.85	2.55	2.22	H ₂ O / %	3.06	4.14	1.95
Fe ₂ O ₃ +FeO / %	2.40	0.28	0.60	CO ₂ / %	1.02	0.51	1.02

由表 11-12 的数据可见, 稀土元素是绿帘角闪岩中的主要组分之一(以铈族轻稀土为主), 含有较高的铀和钍。单矿物浸出结果表明, 酸法浸出效果比碱法浸出效果好, 但是即使使用盐酸浸出, 铀、钍浸出率也不高; 矿石中存在霞石、霓石、长石和方解石等耗酸的脉石矿物, 酸耗高达 25 % 以上; 如果采用常规酸浸, 浸出过程会析出大量硅胶, 给固液分离带来麻烦。

采用浓硫酸拌酸熟化浸出、硫酸钠拌酸焙烧、硫酸铵焙烧和加压酸浸四种方法处理赛马钍矿。两种焙烧方法虽然铀、钍浸出率较高, 但是经济上不够合理; 浓酸熟化浸出的浸出液中硅胶少, 有利于固液分离, 但是酸耗不比常规浸出低; 加压浸出矿石不用干磨, 明显降低酸耗, 虽然铀的浸出率不变($\sim 80\%$), 但提高了钍和稀土的浸出率($\sim 90\%$), 只是铈不能回收, 设备存在腐蚀和结疤现象^[11.45]。通过分析比较, 认为加压浸出是处理霓霞正长岩类矿石, 回收其中的有价元素比较合适的方案^[11.46]。

从硫酸浸出液中分离和回收铀、钍、稀土采用溶剂萃取法比较合适。通过试验, 采用多种萃取剂选择性萃取的方法, 使铀、钍、锆、铁、稀土得到分离^[11.47]。

赛马钍矿石的硫酸浸出液($0.1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$), 采用 $0.12\text{ mol/L D2EHPA} + 3\% \text{ DRRP}$ 的煤油溶液两步萃取: 首先萃取铀和锆, 利用该萃取体系对铀的协同效应对钍的反协同效应, 同时控制有机相中铀的饱和度, 使钍不被萃取, 达到铀钍分离; 与此同时, 采用较短的萃取接触时间(5 min), 利用铀的萃取平衡较快, 而铁的萃取动力学很慢, 使铁不被萃取, 达到铀铁分离。然后采用 $0.12\text{ mol/L D2EHPA} + 3\% \text{ DRRP}$ 的煤油溶液从含钍和铁的萃余水相中萃取钍, 用较短的萃取接触时间(5 min), 利用钍的萃取平衡比铁快, 使铁不被萃取, 达到钍铁分离。

萃取钍以后水相调节 $\text{pH} = 4$, 使铁沉淀并过滤后, 仍然用 $0.12\text{ mol/L D2EHPA} + 3\% \text{ DRRP}$ 的煤油溶液萃取稀土。含稀土的有机相用 $0.15\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 反萃取, 得到稀土的硫酸溶液。为了纯化稀土, 用 $15\% \text{ 7101 (伯胺)} + 7.5\% \text{ 混合醇}$ 的煤油溶液从溶液中萃取稀土, 去除大部分阳离子杂质; 用 1 mol/L HCl 从有机相反萃取稀土后, 再用 $15\% \text{ 环烷酸} + 10\% \text{ 混合醇}$ 的煤油溶液萃取稀土, 去除 SO_4^{2-} 。用 2.4 mol/L HCl 反萃取稀土, 得到含稀土 120 g/L 的氯化稀土溶液^[11.48]。

含铀和锆的有机相用 $0.1\text{ mol/L NH}_4\text{HCO}_3$ 洗涤以后, 用 $1.2\text{ mol/L NH}_4\text{HCO}_3$ 反萃取铀和锆; 贫有机相先用 $5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 反萃取其中的稀土后, 再用 $15\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 反萃取其中的铁, 贫有机相用 $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 酸化后返回萃取。

铀和锆的反萃取液用硫酸酸化为 $0.15\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 后, 用 0.15 mol/L 伯胺 + $5\% \text{ 混合仲醇}$ 的煤油溶液萃取锆, 使铀锆分离; 萃余水相用氨水沉淀铀的浓缩物产品。含锆的有机相用 1.6 mol/L HNO_3 反萃取后, 贫有机相用 $5\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 洗涤以后返回萃取; 用氨水从反萃取液中沉淀锆的浓缩物产品。

含钍的有机相用 $0.1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 洗涤以后, 用 $5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 反萃取, 反萃取液结晶为硫酸钍。贫有机相用 $15\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 反萃取其中的铁以后, 再用 $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 酸化, 返回萃取。

也可以用 0.05 mol/L 三脂肪胺 + $2\% \text{ 混合醇}$ 的煤油溶液从含铀、钍、锆、钽、稀土的硫酸浸出液中提取铀, 用碳酸铵反萃取, 制备三碳酸铀酰铵产品。用铁屑还原萃余水相中

的 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} ，然后用磷酸在溶液 $\text{pH} = 3 \sim 3.5$ 时沉淀钼、锆、钛（此时 Fe^{2+} 不沉淀）的磷酸盐^[11.49]。

用 0.01 mol/L 二(二异丁基甲基)磷酸 + 0.005 mol/L TRPO 的煤油溶液可以从含铀和钼的氯化稀土溶液中萃取铀和钼，使水相中的稀土得到纯化。含铀和钼的有机相，可以用碳酸铵溶液反萃取回收^[11.50]。

加拿大 Elliot Lake 的铀厂，把提取铀以后的水相调节 $\text{pH} = 4 \sim 4.2$ ，使溶液中的铁和钼沉淀，溶液过滤后用 D2EHPA 萃取稀土，用硝酸反萃取，最后用石灰和氨从反萃取液中沉淀稀土和钼^[11.51]。

由于稀土硫酸复盐的溶解度随温度升高而下降，用水浸出经硫酸盐焙烧的矿石，可以得到稀土的硫酸复盐溶液，加热到 80°C 以上，稀土就从溶液中沉淀出来^[11.52]。

11.2.5 从海水中回收铀

在世界上，广阔的海洋中蕴藏了大量的铀，虽然平均铀浓度只有 0.0033 mg/L ，但是铀的总储量达到 4500 Mt ，而且通过河流和海底火山喷发，每年还有 5000 t 以上的铀进入海洋中^[11.53]。因此，海洋是一个重要的铀资源。

对于缺乏陆地铀资源的国家，例如：日本，海洋成为取得铀的重要来源。日本是第一个采用海水提铀的国家，在东京西南 550 km 的海滨都仁雄建立海水提铀工厂，占地面积 11000 m^2 ，每天处理 4000 t 海水，采用吸附法从海水中提取铀，得到的解吸液再用离子交换法浓缩，得到含铀 0.28% 的溶液^[11.54]。

海水中平均盐含量为 3.5% 左右，主要组分是 Cl 、 Na 、 Mg 、 S 、 Ca 、 K 等，溶解于海水的一些元素的典型组分，见表 11-13^[11.53]。

表 11-13 溶解于海水的一些元素的典型组分

元素	浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	元素	浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	元素	浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Cl	19000	B	4.6	U	0.0033
Na	10721	F	1.3	V	0.002
Mg	1350	Li	0.170	Ni	0.002
S	901	Rb	0.120	Ti	0.001
Ca	410	Al	0.010	Sn	0.0008
K	398	Mo	0.010	Co	0.0005
Br	67	Fe	0.010	Cr	0.0005
C	28	Zn	0.010	Ag	0.00004
Sr	7.7	Cu	0.003	Au	0.000003

虽然海水中铀浓度极低，但是从海水中提取铀似乎比从复杂的铀矿石中提取铀要简单一些，主要的问题是要处理大量的海水。

从海水中提取铀虽然有许多方法，例如：吸附法、石灰沉淀法、生物处理法、离子浮选或载体浮选法、超导磁分离法等，但是研究最多也最合适的方法是吸附法^[11.54]。

吸附法的关键是吸附剂，由于海水中盐的浓度比铀高 $10^6 \sim 10^7$ 倍，因此对吸附剂的要

求是：具有极好的吸附铀的选择性，吸附铀的速度快和吸附容量高。

由于铀在海水中的存在状态主要受海水中 CO_2 浓度和 pH 值的影响，一般来说，铀以碳酸铀酰配合物的形式存在。当 $\text{pH} = 8.35$ 时，三碳酸铀酰配合离子最稳定，一旦有 H_3O^+ 离子存在，它就会迅速分解。在海水中存在的几种碳酸铀酰配合物的稳定性范围，见表 11-14^[11.53]。

表 11-14 碳酸铀酰配合物的稳定性范围

配合物	可以稳定存在的 pH 范围	稳定性最好的 pH 值
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	7.25 ~ 11	8.35
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	6 ~ 8.25	7
UO_2CO_3	5 ~ 7	6

有两种吸附方法：固定床和流化床，选择何种由吸附剂的性能和机械强度决定。

寻找吸附剂的工作最初集中于作为无机吸附剂的钛酸，即：水合氧化钛（HTO），虽然 HTO 吸附铀的性能较好，平衡状态下从海水中吸附铀的最大容量达到 350 mg/kg，在吸附柱中的动态吸附容量达到 270 mg/kg，但是提取每 kg U_3O_8 的成本高达 4680 美元，因此无论铀的市场价格如何，在经济上都是不能接受的^[11.55]。

近年来，人们研究较多的是有机吸附剂，尤其是聚丙烯酰胺啞星（PAO）。PAO 是聚丙烯腈（PAN）的一种直接衍生物，PAO 吸附铀的容量高于 HTO，机械强度也明显优于 HTO，而且 PAO 不吸附海水中的钙、镁离子，可以制成很细的纤维，在给定体积条件下增加接触表面^[11.53]。

PAO 与 HTO 一样，都采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 的溶液解吸铀，解吸液需要用离子交换法浓集铀^[11.53]。

从海水中提取铀需要处理大量的海水，选择经济合理的吸附剂与海水的接触体系是降低海水提铀成本的重要方面。从能量观点，利用天然洋流、潮汐流和波浪能来驱动海水通过吸附装置是可取的，可以设计成锚定的或通过海水移动的浮动装置，对于海岸线附近有洋流通过的国家，也可以设计成岸基装置。

通过对各种海水提铀方案的试验和经济分析，提取每 kg U_3O_8 成本已降低到 334 美元 ~ 1027 美元^[11.53]。通过改进吸附剂的性能，例如：加快吸附剂的吸附速率，可以减少吸附剂用量，降低吸附和解吸费用；降低吸附剂的成本和延长吸附剂的使用寿命（即：提高吸附剂的化学稳定性），提高设备的处理量，也是降低海水提铀成本的重要方面。

参考文献

- [11.1]黄宝茅. 我国矿产资源综合利用与环境保护. 铀矿冶, 1999, 18(1): 23~30.
- [11.2]胡雪康. 息峰铀厂在综合回收铀钼镭方面的技改成果. 铀矿冶, 1998, 17(3): 157~165.
- [11.3]周密. 从铀生产废液中回收钼酸铵. 铀矿选冶通讯, 1993, (1~2): 21.
- [11.4]IAEA. 铀提取工艺. 北京: 出版者不详, 1995. 255~262.
- [11.5]黄宝茅. 铀钼共生矿的综合回收. 铀矿冶, 1995, 14(3): 178~187.

- [11.6]陈绍强. 法国洛代夫厂的工艺流程及技术经济指标. 铀矿选冶通讯, 1989, (3): 3.
- [11.7]黄宝茅, 程光荣, 马秀华, 等. 用季铵型阳离子试剂PQ-100从含铀钼的硫酸溶液中沉淀钼. 铀矿冶, 1987, 6(3): 26~32.
- [11.8]彭显佐, 梁建龙, 曾毅君, 等. 碱性堆浸溶液中铀钼分离及回收的研究. 铀矿冶, 1995, 14(3): 200~204.
- [11.9]Magno P J. Precipitation of Molybdenum from Ion Exchange Feeds by Neutralization in the Presence of Iron. USAEC Report WIN-48. National Lead Co., Inc., 1956.
- [11.10]梅里特 R C. 铀的提取冶金学. 北京: 科学出版社, 1978. 199~202.
- [11.11]Hollis E T and Dixon H E. Removal of Molybdenum from Acid Leach Liquors by Activated Carbon. USAEC Report WIN-53. National Lead Co., Inc., 1958.
- [11.12]谭焕昌. 铀饱和树脂碱性淋洗及回收试验研究. 铀矿选冶通讯, 1991, (3): 7.
- [11.13]夏建华, 李显奇. 含铀硫钼矿综合利用的探索. 铀矿冶, 1985, 4(3): 52~56.
- [11.14]陶德宁, 宋文兰, 赵品质, 等. 用季铵盐从碳酸铵、硫酸铵碱性溶液中萃取分离铀、钼. 铀矿冶, 1988, 7(2): 8~15.
- [11.15]Babcock W C, Friesen D T, Lachapelle E D. Liquid Membranes for Separating Uranium from Vanadium and Uranium from Molybdenum. J. of Membrane Science, 1986, 26(3): 303.
- [11.16]马民理, 谢访友, 王洪明, 等. 含铀、锆褐煤综合利用的半工业试验. 铀矿冶, 1993, 12(3): 151~157.
- [11.17]谢访友, 王洪明, 马民理, 等. 从煤灰中高效浸出铀、锆的研究. 铀矿冶, 1997, 16(4): 275~279.
- [11.18]Dethoor M, Lyaudet G, Michel P, Vanhelleputte R. Valorization of Liquid Effluents by Crystallization of Sodium Sulphate. In: Shathdee G, Ed., Precipitation and Crystallization. Oxford: Pergamon Press, 1987.
- [11.19]Maycock A R, Neven M G. Design, Construction, Commissioning and Operation of the Key Lake Uranium Mill. In: Extraction Metallurgy. London: IMM, 1985.
- [11.20]周春艳. 综合利用含铀磷矿免除放射性污染. 铀矿冶, 1992, 11(1): 23~27.
- [11.21]磷矿提铀研究组. 从含铀湿法磷酸中萃取回收铀. 铀矿选冶, 1979, (3): 11~20.
- [11.22]Hurst F J, Crouse D J. Reductive Stripping Process for the Recovery of Uranium from Wet-Process Phosphoric Acid. U S Patent No. 3711591. 1973.
- [11.23]北京铀矿选冶研究所磷组. 从褚暨县磷肥厂的湿法磷酸中回收铀. 铀矿选冶, 1981, (2): 69.
- [11.24]Boin U M J. 新URAPHOS流程和移动式中间工厂. In: 铀提取工艺新进展. 北京: 出版者不详, 1987. 225~239.
- [11.25]彭如清, 蓝兴华, 漆明鉴, 等. 从含磷铀矿石中浸出铀和磷的研究. 铀矿冶, 1984, 3(1): 17~23.
- [11.26]IAEA. 铀提取工艺. 北京: 出版者不详, 1995. 219~228.
- [11.27]禄福延, 郑银水. 含铀褐煤综合利用技术及其实践. 铀矿冶, 1983, 2(1): 20~24.
- [11.28]付子忠. 从煤质矿中提取铀. 铀矿冶, 1990, 9(2): 27~31.
- [11.29]张仁里. 某铀-煤矿的悬浮燃烧灰化. 铀矿冶, 1983, 2(1): 32~37.
- [11.30]陈敬忠. 褐煤提铀的工艺技术和生产实践. 铀矿冶, 1991, 10(1): 20~25.
- [11.31]王书美, 刘宝珩, 刘澄凡, 等. 用硅酸聚沉法防止煤灰矿浆萃取过程中三相物生成. 铀矿冶, 1986, 5(2): 16~19.
- [11.32]张能成, 马明理, 高铁男, 等. 浓酸造粒熟化法处理含铀煤灰的研究. 铀矿冶, 1982, 1(1): 32~39.

- [11.33]印国信, 王书美, 张仁里. 含铀煤灰的硫酸浸出液中钼含量对三脂肪胺萃取铀的影响. 铀矿冶, 1984, 3(4): 41~46.
- [11.34]七三四厂. 用两孔斜底混合澄清器从煤灰浸出矿浆中直接萃取铀. 铀矿选冶, 1976, (2): 22~30.
- [11.35]七三四厂, 五所. 用大孔径脉冲筛板塔从煤灰酸浸矿浆中直接提取铀的工业试验. 铀矿选冶, 1977, (4): 17~26.
- [11.36]金卫中. 水相段高度对矿浆萃取提铀时胺损的研究. 铀矿冶, 1997, 16(2): 115~120.
- [11.37]张宝亮. 矿浆萃取过程中降低萃取剂损耗的研究. 铀矿冶, 1997, 16(1): 24~33.
- [11.38]张乐华, 庄海兴, 黄伦光, 等. 从煤灰的浸出浆体中萃取铀与从萃余浆体中沉淀锆. 铀矿冶, 1982, 1(3): 18~24.
- [11.39]Slivnik J, Stergarsek A, Beslin Z. 从煤灰中回收铀. In: 铀提取工艺新进展. 北京: 出版者不详, 1987. 257~268.
- [11.40]Morales G, Nadal P J, Merino J L. 从含放射性煤中回收副产品铀. In: 铀提取工艺新进展. 北京: 出版者不详, 1987. 269~283.
- [11.41]泽菲罗夫 А И, 涅符斯基 Б Б, 伊万诺夫 Г Ф. 资本主义国家铀矿加工厂. 北京: 中国工业出版社, 1965. 217~311.
- [11.42]Faure A, et al. Production of a High-Purity Uranium at a South Africa Gold Mine. In: Processing of Low Uranium Ores. Vienna: IAEA, 1967. 119~142.
- [11.43]James H E. Recent Trends in Research and Development Work on the Processing of Uranium Ore in South Africa. In: Uranium Ore Processing. Vienna: IAEA, 1976. 23~37.
- [11.44]IAEA. 铀提取工艺. 北京: 出版者不详, 1995. 259~261.
- [11.45]五所赛马矿研究组. 从赛马碱性岩中浸出铀钍稀土的试验研究. 铀矿选冶, 1979, (2): 39~48.
- [11.46]蓝兴华, 彭如清. 一种铀钍稀土矿石的加压酸浸. 铀矿冶, 1987, 6(3): 21~25.
- [11.47]五所赛马矿研究组. 用选择性萃取法从硫酸浸出液中分离铀、钍、钆、铁、稀土的研究. 铀矿选冶, 1979, (3): 29~43.
- [11.48]五所赛马矿研究组. 从矿浆中回收氯化稀土的研究. 铀矿选冶, 1979, (4): 10~20.
- [11.49]二三〇所. 从铀钍矿中回收铀、钍、钽、钆及稀土. 铀矿选冶, 1977, (1): 24~26.
- [11.50]邱伟之, 王顺昌, 范家骏. 用5601萃取剂从氯化稀土溶液中分离铀和钍. 铀矿冶, 1985, 4(4): 14~20.
- [11.51]Lucas B H, Ritcey G M. Examination of a Rare Earth Solvent Extraction Circuit for Possible Upgrading of the Yttrium Product. CIM Bull., 1975, 68: 124~130.
- [11.52]Asmund G, Lundgard T, Sorensen E. Sulphating Roasting, a Way to Solubilize Uranium in Refractory Minerals. In: The Recovery of Uranium. Vienna: IAEA, 1971. 185~194.
- [11.53]Bitte J. 海水提铀. In: 铀提取工艺新进展. 北京: 出版者不详, 1987. 293~307.
- [11.54]张锦瑞. 国外从海水中提取铀的现状 & 研究方向. 铀矿冶, 1995, 14(1): 49~52.
- [11.55]Alexandre D, Vistoli P P. 一种从天然水中回收铀的钛基无机交换剂的研制和评价. In: 铀提取工艺新进展. 北京: 出版者不详, 1987. 284~292.