

某独居石优溶渣二段逆流浸出试验研究

程浩¹, 苏学斌², 刘康¹, 刘忠臣¹, 王桂硕¹, 梁耕宇¹,
张承天¹, 黄永¹, 刘会武¹, 向秋林¹

(1. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149; 2. 中国铀业有限公司, 北京 100013)

摘要:针对某独居石优溶渣,研究了采用一段常规浸出—二段逆流浸出工艺浸出铀、钍、稀土。考察了各因素对浸出效果的影响。结果表明:采用一段常规浸出法时,适宜条件下的铀、钍、稀土浸出率分别为 98.66%、95.37%、64.23%;采用二段逆流浸出法时,铀、钍、稀土浸出率均可提高 0.5%~1.0%,浸出液余酸降低 50%以上,矿浆固液分离性能得到了一定改善。

关键词:独居石优溶渣;常规浸出;二段逆流浸出;铀;钍;稀土;固液分离

中图分类号:TF803.21;TF845 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)04-0395-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.04.007

独居石是一种稀土矿物,富含稀土、铀、钍等宝贵资源,但很少有独立的矿床,通常与锆、钛、锡等有色金属矿物共生^[1]。工业上常采用氢氧化钠碱煮分解法从独居石中提取稀土和磷元素,会产生大量优溶渣^[2]。在提取稀土过程中,独居石精矿中约有 10%的稀土及绝大部分的铀、钍元素,连同部分铁、钛等杂质进入到优溶渣中,其中铀质量分数为 0.4%~1.0%,钍质量分数为 14%~24%^[3]。优溶渣中铀、钍元素的品位远高于当前开采过程中大部分矿石,具有一定回收价值。

目前,针对独居石优溶渣的浸出方法主要有硫酸法、盐酸法和硝酸法。硫酸法主要用于浸出优溶渣中的铀元素,浸出前须通过洗涤去除渣中的氯,以降低其对后续工艺和设备的影响,流程较繁琐,此外浸出产物硫酸钍的溶解度相对较低,须严格控制浸出液固体积质量比,才能减少浸出后铀钍综合回收的影响^[4-6];盐酸法对优溶渣中多种有价元素同步浸出效果较好,但浸出余酸较低时,有价元素浸出率较低,余酸较高时,对有价元素综

合回收和水循环利用影响较大^[7-9];硝酸法较为成熟,但浸出条件苛刻,污染较大,后续有价元素综合回收工艺流程复杂冗长^[10]。上述方法均存在浸出矿浆固液分离困难等问题。

针对独居石优溶渣浸出过程固液分离困难、浸出液余酸高和多种有价元素综合浸出率低等问题,试验研究了采用一段常规浸出—二段逆流浸出工艺^[11-13]从某独居石优溶渣中综合回收铀、钍、稀土,考察了反应时间、液固体积质量比、反应温度等因素对优溶渣浸出效果的影响,确定了适宜浸出条件,以期改善独居石优溶渣浸出矿浆过滤性能,提高有价金属综合回收率,平衡浸出过程余酸需求与稀土回收过程碱耗矛盾,降低生产成本和试剂消耗。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂与设备

试验原料:广东某稀土公司处理独居石精矿所产生优溶渣,含水率 36.8%,于 105 °C 下烘干,其主要元素组成见表 1。

收稿日期:2023-08-11

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1907702);中国核工业集团有限公司核心能力提升项目(中核科发[2021]-144号);中国核工业集团有限公司基础研究项目(中核科发[2022]-440号)。

第一作者简介:程浩(1984—),男,本科,高级工程师,主要研究方向为湿法冶金及多金属综合回收。

通信作者简介:苏学斌(1968—),男,硕士,教授级高级工程师,主要研究方向为铀矿采冶。

表1 某独居石优溶渣的主要元素组成

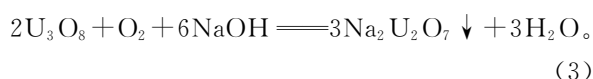
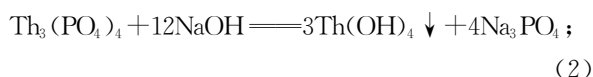
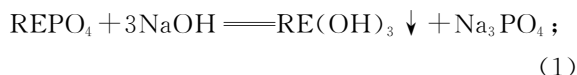
								%
Th	U	REO	Fe	Cl	Zr	Si	P	Al
12.510	0.926	17.800	5.220	1.930	8.289	7.696	1.820	3.303
Ti	Ca	F	S	Cr	Na	Hf	Ta	Nb
4.277	1.062	0.621	0.434	0.471	0.466	0.326	0.170	0.124

试验试剂:盐酸(35%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;水。

试验设备及仪器:水浴恒温磁力搅拌器, SHT-6C型,金坛市美特仪器制造有限公司;精密电子天平,ME2002E/02型,梅特勒托利多科技有限公司;抗化学腐蚀三级隔膜真空泵, MPC601T型,德国伊尔姆真空泵制造有限公司;电热鼓风干燥箱, DHG-9245A型,上海圣科仪器设备有限公司; ICP-AES, 5300DV型,美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 试验原理与方法

独居石精矿中主要含有稀土、磷、铀、钍等有价值元素,同时还存在硅、铁、锆、钛、铝等杂质,在氢氧化钠溶液中加热至140~160℃,通过“碱溶”的方法固液分离后得含稀土、铀和钍的“碱饼”,主要化学反应如下^[14]:



产生的“碱饼”用盐酸优溶,控制反应终点pH在4.5左右。优溶后通过固液分离得到氯化稀土溶液和含RE(OH)₃、Th(OH)₄、Fe(OH)₃和Na₂U₂O₇等不溶物的优溶渣,这些不溶物在盐酸体系中可能发生的化学反应为:



在盐酸浸出过程中,Na₂U₂O₇被分解,以U⁴⁺和UO₂²⁺形式存在于溶液中。盐酸浸出后,优溶渣中大部分铀、钍、稀土和铁、钛、铝、锆、硅等杂质一同进入溶液中,硅元素在高酸条件下溶出形成硅胶,导致浸出液黏度增大,浸出矿浆过滤性能降低;浸出液余酸浓度对优溶渣中铀、钍和稀土的浸

出也会产生影响^[15];同时浸出液余酸浓度的升高会增加后续稀土回收过程的碱耗。为改善浸出矿浆过滤性能,提高有价值金属综合回收率,平衡浸出过程余酸需求与稀土回收过程碱耗矛盾,降低生产成本和试剂消耗,采用二段浸出工艺对独居石优溶渣进行浸出。

称取50g(干质量)优溶渣样品置于500mL玻璃烧杯中,利用浓盐酸和水配制成一定浓度的盐酸溶液(或二段浸出液和洗水)作为浸出剂,按照一定的液固体积质量比加入到玻璃烧杯中。再将玻璃烧杯置于恒温水浴锅中,在设定温度下开启搅拌,浸出反应一定时间。待浸出结束后,采用真空抽滤对浸出矿浆进行固液分离,采用电感耦合等离子体发射光谱法分析浸出液和尾渣中价值元素铀、钍和稀土及其他相关数据变化,考察浸出过程各因素对优溶渣浸出效果的影响。

2 试验结果与讨论

2.1 一段常规浸出

2.1.1 反应温度对优溶渣浸出效果的影响

优溶渣质量50g,盐酸浓度6mol/L,液固体积质量比2/1,反应时间4h,反应温度对铀、钍和稀土浸出率的影响试验结果如图1所示。

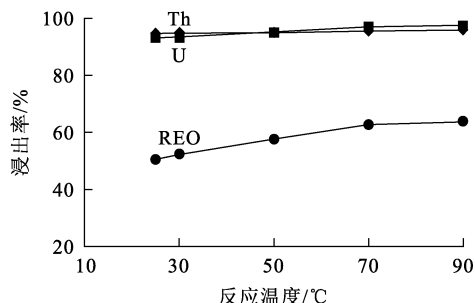


图1 反应温度对铀、钍和稀土浸出率的影响

温度是浸出过程的关键因素之一,除提供化学反应活化能,提高化学反应速率,推动反应向正

向进行外,还对浸出过程的矿浆黏度及传质速率等物理因素有一定影响。由图 1 看出:随反应温度升高,铀、钍浸出率变化趋势较为平缓,这是由于优溶渣中的铀、钍元素主要是在稀土精矿氢氧化钠分解—盐酸优溶回收稀土过程中以氢氧化物形式产生的沉淀,其溶解过程受温度影响较小;稀土浸出率随反应温度升高而明显升高,这是由于优溶渣中的稀土元素除部分以氢氧化物形式存在以外,其余存在于未分解矿物中,升高反应温度有助于该部分矿物浸出,从而提高稀土元素浸出率。反应温度升至 70 °C 时,铀、钍浸出率均大于 95%,稀土浸出率大于 60%;继续升高反应温度,铀、钍和稀土浸出率变化不大。故确定反应温度以 70 °C 为宜。

2.1.2 反应时间对优溶渣浸出效果的影响

优溶渣质量 50 g,液固体积质量比 2/1,盐酸浓度 6 mol/L,反应温度 70 °C,反应时间对铀、钍和稀土浸出率的影响试验结果如图 2 所示。

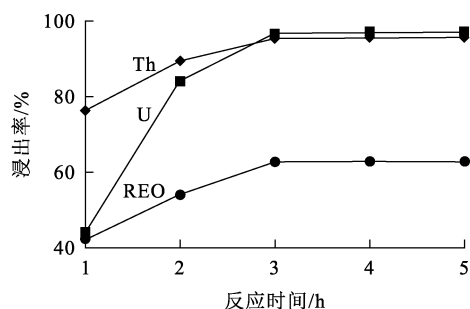


图 2 反应时间对铀、钍和稀土浸出率的影响

由图 2 看出:铀、钍和稀土浸出率均随反应时间延长而升高;反应 3 h 后,铀、钍和稀土浸出率变化趋于平缓;继续延长反应时间对各元素浸出率影响较小。故确定反应时间以 3 h 为宜。

2.1.3 液固体积质量比对优溶渣浸出效果的影响

独居石优溶渣盐酸浸出后,浸出液余酸在 2 mol/L 以上,其中大部分有价元素浸出到溶液中;该酸度下优溶渣浸出矿浆难以过滤,造成分离时间长、生产效率低、铀钍资源回收率低等问题^[16]。通过提高液固体积质量比可改善浸出动力学条件,降低矿浆中各元素和颗粒物浓度,从而提高资源回收率,降低矿浆黏度,改善过滤性能。

优溶渣质量 50 g,浸出剂盐酸浓度 6 mol/L,反应时间 3 h,反应温度 70 °C,液固体积质量比对优溶渣浸出效果影响试验结果如表 2、图 3 所示。

表 2 液固体积质量比对铀、钍和稀土浸出率的影响

液固体积质量比	渣计浸出率/%		
	U	Th	REO
2/1	96.22	95.26	62.60
3/1	96.56	95.36	62.73
4/1	96.68	95.38	62.88
5/1	96.69	95.39	63.09

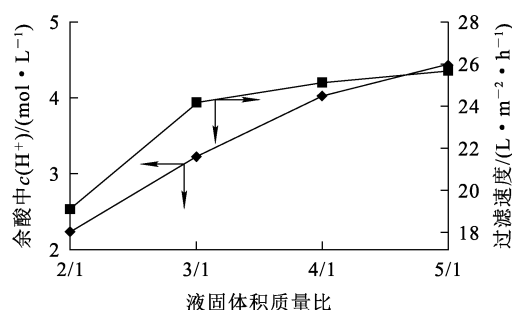


图 3 液固体积质量比对浸出液余酸和过滤速度的影响

由表 2、图 3 看出:在浸出剂盐酸浓度不变条件下,液固体积质量比对铀、钍和稀土的浸出率影响较小;随液固体积质量比增大,浸出液余酸中 H^+ 浓度逐渐升高,浸出矿浆过滤速度加快,液固体积质量比为 3/1 时,矿浆过滤速度升至 25 L/(m² · h) 左右;继续增大液固体积质量比,矿浆过滤速度升幅趋缓。考虑到液固体积质量比过大,会导致浸出液中各元素浓度降低,同时使余酸浓度升高,增大后续多金属分离回收过程溶液处理量,降低萃取效率,从而增加酸度调节过程的碱耗。故确定适宜的液固体积质量比为 3/1。

2.1.4 盐酸浓度对优溶渣浸出效果的影响

浸出剂盐酸浓度对优溶渣中铀、钍和稀土浸出率会有较大影响,浸出产生的余酸浓度也会对后期各元素分离工艺造成影响。

优溶渣质量 50 g,液固体积质量比 3/1,反应时间 3 h,反应温度 70 °C,浸出剂盐酸浓度对铀、钍和稀土浸出率的影响试验结果如图 4 所示。

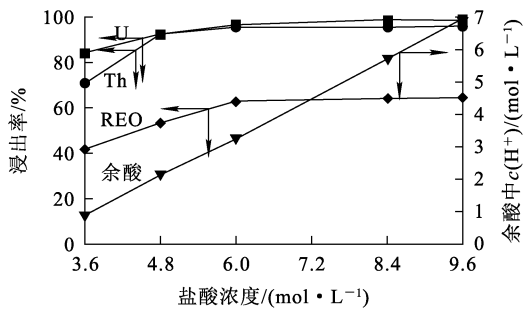


图 4 盐酸浓度对铀、钍和稀土浸出率的影响

由图 4 看出,增大盐酸浓度可有效提升铀、钍和稀土浸出率:盐酸浓度增至 6 mol/L 时,铀浸出率升至 96.56%,钍浸出率升至 95.36%,稀土浸出率升至 62.72%;继续增大盐酸浓度,浸出液余酸浓度升高,铀、钍和稀土浸出率升幅较小。综合考虑,确定一段常规浸出的浸出剂盐酸浓度为 6 mol/L。

2.2 二段逆流浸出

根据上述试验结果可知,采用一段常规浸出法可有效浸出优溶渣中的铀、钍和稀土,但在高浓度盐酸浸出体系中,优溶渣中大量元素浸出易导致浸出矿浆黏度增大、离子浓度升高、余酸较高,造成后续矿浆固液分离、浸出渣洗涤和多金属元素综合回收工序困难,因此,试验对该优溶渣进行二段逆流浸出。先通过一段预处理降低一段浸出液中各元素浓度及余酸浓度,减小浸出矿浆黏度,改善其过滤性能;之后用高浓度盐酸对一段浸出渣进行二段强化浸出,提高铀、钍和稀土浸出率。二段浸出是以一段浸出渣作为对象,二段浸出液中各元素浓度远低于相同条件下一段浸出液,从而能使高酸浸出液黏度降低,有利于后续固液分离。

试验根据一段常规浸出试验结果,结合二段逆流浸出工艺需求优化试验参数。当浸出剂盐酸浓度为 6 mol/L 时,浸出液余酸浓度 $c(H^+)$ 为 3.23 mol/L,与优溶渣单次浸出酸耗接近,二段浸出以一段浸出液作为浸出剂进行优溶渣预浸时余酸过低,不利于各元素氢氧化物的溶解和未分解矿物解离;当浸出剂盐酸浓度增至 8.4 mol/L 时,浸出液余酸浓度 $c(H^+)$ 为 5.69 mol/L,优溶渣预浸后余酸浓度 $c(H^+)$ 仍可达 2~3 mol/L,可满足预浸对余酸的需求,而此时,在适宜条件下,铀、钍和稀土浸出率分别为 98.66%、95.37% 和

64.23%,更有利于铀和稀土元素的浸出。综合考虑,确定二段浸出剂盐酸浓度为 8.4 mol/L。

综上设定二段逆流浸出试验条件。一段浸出:优溶渣质量 50 g,液固体积质量比 3/1,反应时间 1.5 h,反应温度 70 °C;二段浸出:原料为一段浸出渣,反应时间 1.5 h,反应温度 70 °C,浸出剂盐酸体积 150 mL、浓度 8.4 mol/L。二段浸出液和洗水返回一段浸出,用作浸出剂,二段逆流浸出工艺流程如图 5 所示,试验结果见表 3。

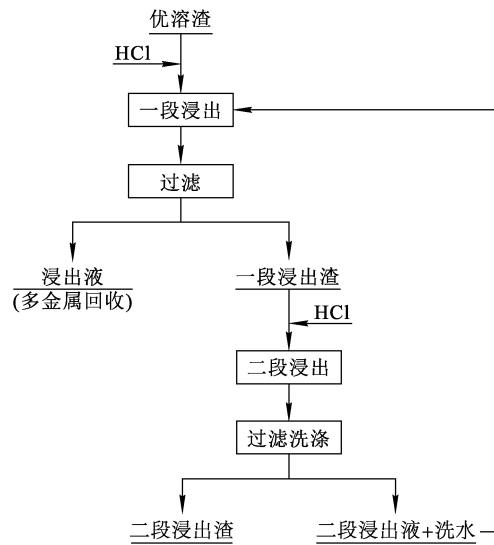


图 5 二段逆流浸出工艺流程

由图 5 和表 3 看出:一段预浸过程在控制盐酸浓度条件下进行,利用二段浸出液中的余酸对优溶渣中铀、钍和稀土的氢氧化物进行回收,可提高浸出剂盐酸利用率,降低浸出液余酸浓度和整体酸耗;预浸过程优溶渣未完全分解,会降低浸出液中各离子浓度,减少杂质溶出,提高矿浆固液分离性能。二段浸出将高浓度盐酸作用于一段浸出渣,可提高未分解难浸矿物浸出环境酸浓度,说明强化浸出条件有利于矿物进一步分解和铀、钍、稀土浸出率的提高;由于部分元素已在一段浸出过程浸出,从而使高酸条件下二段浸出液中各元素浓度降低,尤其是 Si 为主的杂质浓度降低,会使矿浆黏度降低,进而使过滤速度得以提升。在浸出率相近条件下(浸出剂盐酸浓度为 8.4 mol/L),与一段常规浸出相比,二段逆流浸出液余酸浓度 $c(H^+)$ 由 5.69 mol/L 降至 2.5 mol/L 以下,矿浆过滤速度提高 2~4 倍,铀、钍、稀土浸出率均提高 0.5%~1.0%。

表 3 二段逆流浸出试验结果

循环 次数	一段浸出					二段逆流浸出					总浸出率/%		
	浸出液中 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$				矿浆过滤速度/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	浸出液中 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$				矿浆过滤速度/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	U	Th	REO
	U	Th	REO	H ⁺		U	Th	REO	H ⁺				
5	3.65	44.21	34.81	2.46	55.56	1.99	15.31	20.13	6.32	100.13	99.18	96.55	65.51
6	3.27	42.26	28.92	2.32	53.22	1.76	16.82	18.92	6.28	113.37	99.22	96.66	65.62
7	3.73	43.79	33.72	2.44	56.77	1.82	14.29	19.21	6.47	111.21	99.25	96.52	65.45
8	3.34	42.83	31.75	2.20	54.81	1.93	17.11	19.79	6.39	108.29	99.23	96.68	65.56

4 结论

1) 采用一段常规浸出法处理独居石优溶渣,在浸出剂盐酸浓度 8.4 mol/L、液固体积质量比 3/1、反应时间 3 h、反应温度 70 °C 最佳条件下,铀、钍、钽、稀土浸出率分别为 98.66%、95.37%、64.23%。

2) 采用二段逆流浸出法处理独居石优溶渣,难浸矿物浸出条件可得到进一步强化,铀、钍、稀土浸出率可分别提升至 99.22%、96.60%、65.54%。

3) 通过多次二段逆流浸出循环试验验证,一段浸出中采用二段浸出液余酸对优溶渣进行预浸处理,浸出液余酸浓度可降低 50% 以上,同时还可有效降低二段浸出矿浆黏度和各元素浓度,改善矿浆固液分离性能,提升矿浆过滤效率。

参考文献:

[1] 覃波,桑园,张友芳.独居石优溶渣综合利用现状及发展前景[J].有色冶金节能,2016,32(5):44-47.
 [2] 黄礼煌.稀土提取技术[M].北京:冶金工业出版社,2006:136-139.
 [3] 徐光宪.稀土[M].北京:冶金工业出版社,1995:364-377.
 [4] 王琦,任萍,陈月华,等.独居石渣中铀、钍、稀土的分离回收方法;CN103014333A[P].2013-04-03.

[5] 支梅峰,张永明,王皓,等.优溶渣中铀的硫酸浸出试验研究[J].铀矿冶,2018,37(4):241-246.
 [6] 罗媛媛,贾香,田晓照,等.某稀土矿优溶渣中铀的超声强化浸出试验研究[J].云南冶金,2022,51(1):82-85.
 [7] 花榕,曹新波,刘云海,等.一种从优溶渣中提取高纯铀、钍和混合稀土的方法;CN104775026B[P].2015-07-15.
 [8] 王超,姜子奕,曾中贤,等.从优溶渣中浸出有价资源的方法;CN112760485B[P].2022-05-17.
 [9] 曾中贤,谢凌峰,刘浩,等.一种从独居石优溶渣中冶炼分离铀、钍及稀土的方法;CN111004920B[P].2021-05-18.
 [10] 苏学斌,吕荣平,曾中贤,等.一种利用独居石优溶渣制备硝酸钍的方法;CN114164351A[P].2022-03-11.
 [11] 邢学永,万洪强,宁顺明,等.某石煤矿浓酸熟化两段逆流浸出钒的研究[J].有色金属(冶炼部分),2013(6):26-29.
 [12] 张伟,李立清,刘野平,等.采用两段逆流浸出工艺从镓锗渣中回收有价金属[J].湿法冶金,2021,40(4):289-293.
 [13] 刘忠臣,段忠武,刘会武,等.某难处理铀矿石二段逆流浸出工艺研究[J].铀矿冶,2018,37(2):84-87.
 [14] 李梅,柳召刚,张晓伟,等.稀土现代冶金[M].北京:科学出版社,2016:46-91.
 [15] 张海燕,任燕,舒祖骏,等.用盐酸从独居石“碱饼”中溶解铀、钍及稀土[J].湿法冶金,2018,37(6):447-451.
 [16] 苏学斌,吕荣平,曾中贤,等.一种用于提高独居石优溶渣的过滤性能的方法;CN114107661B[P].2022-08-12.

Two-stage Countercurrent Leaching of Monazite Selective Solution Residue

CHENG Hao¹, SU Xuebin², LIU Kang¹, LIU Zhongchen¹, WANG Guishuo¹, LIANG Gengyu¹,
ZHANG Chengtian¹, HUANG Yong¹, LIU Huiwu¹, XIANG Qiulin¹
(1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering Metallurge, CNNC, Beijing 101149, China;
2. China National Uranium Co., Ltd., CNNC, Beijing 100013, China)

Abstract: Leaching of uranium, thorium and rare earth from the monazite selective solution residue were studied by conventional leaching—two-stage countercurrent leaching was studied. The effects of various factors on the leaching was investigated. The results show that the leaching rates of uranium, thorium and rare earth are 98.66%, 95.37% and 64.23%, respectively under suitable conditions using conventional leaching method. Using the two-stage countercurrent leaching method, the leaching rates of uranium, thorium and rare earth can be increased by 0.5%~1.0%, the residual acid of the leaching solution can be reduced by more than 50%, and the solid-liquid separation performance of the slurry can be improved to a certain extent.

Key words: monazite selective solution residue; conventional leaching; two-stage countercurrent leaching; uranium; thorium; rare earth; solid-liquid separation

欢迎订阅 2025 年《铀矿冶》

《铀矿冶》创刊于1982年,季刊,中国核学会铀矿冶学会主办,为中国科技核心期刊和原子能技术类的核心期刊。《铀矿冶》是以应用技术为主、兼顾基础理论的综合性科技刊物,主要刊登放射性金属、贵金属、稀土、稀有金属和有色金属等矿石的采矿、选矿、冶金及有关矿山地质、物理探矿、矿山测量、安全防护、分析检测、设备仪表、有机材料、环境保护、自动控制、计算机应用、技术经济分析等方面的科技成果、先进技术、综合述评、工作简报和动态等,可供从事矿冶生产、科研、设计、教学的科技、管理人员及化学、化工、地质等相关专业人员的参阅。

《铀矿冶》为中国科技论文统计源和中文核心期刊,《中国期刊全文数据库》《中文科技期刊数据库》《中国核心期刊(遴选)数据库》《中国学术期刊综合评价数据库》《中国学术期刊检索与评价数据库》收录期刊,《万方数据——数字化期刊群》全文上网期刊,美国《Chemical Abstracts》来源期刊。

《铀矿冶》为大16开,2025年每期10.00元,全年40.00元,自办发行。欲订者可与编辑部联系。

通信地址:北京市通州区九棵树145号《铀矿冶》编辑部

邮政编码:101149

开户银行:工行北京九棵树支行

开户名:核工业北京化工冶金研究院

账号:0200 0498 0900 8800 221(请注明汇款用途)

联系电话:010-51674124

电子信箱:youkuangye@126.com

联系人:吕志新

投稿网址:https://ykyi.cbpt.cnki.net

