某铀钼萃余液的絮凝预处理试验研究

黄 永，段云霞，师留印，杨剑飞

（核工业北京化工冶金研究院，北京 101149）

摘要：针对国内某铀钼矿萃余液浊度和有机相含量高、影响返回利用问题，进行了絮凝预处理降浊及脱除其中有机相的试验研究。研究结果表明：使用阳离子絮凝剂 C6140 对萃余液进行预处理，在 C6140 用量 2.0 g/m³ 萃余液、搅拌转速 60 r/min、搅拌时间 10 s、搅拌后静置 40 min 条件下，可将萃余液浊度从 1 500 NTU 降低至 0 NTU，有机相质量浓度从 294 mg/L 降低至 44.8 mg/L。研究得到的工艺参数对萃余液浊度变化有较强的适应性，絮凝预处理工艺参数可应用于生产。

关键词：萃余液；有机相；除油；浊度；阳离子絮凝剂

中图分类号：X703.1 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-8063(2023)02-0064-05

DOI：10.13426/j.cnki.yky.2023.01.03

某铀钼矿采用硫酸高温浸出、N235 分步萃取分离铀钼工艺[1]，萃原液中含有一定量的固体微粒，在萃取过程中易发生乳化，使得萃余液浊度较高且夹带大量有机相。萃余液中有机相浓度偏高，不仅增大了有机相损耗，而且造成萃余液直接返回浸出时出现浸出槽“冒槽”现象。

生产中采用石灰中和—板框压滤—滤液静置降浊—活性碳吸附除油工艺处理萃余液[2]，中和过滤后的溶液中油分约为 45 mg/L、浊度约为 30 NTU，在溶液进入活性碳吸附前必须将其浊度降至 10 NTU 以下，吸附后将溶液油分降低至 10 mg/L 以下，然后返回系统循环使用。现有处理工艺由于萃余液需先进行中和处理，使得萃余液的余酸无法得到有效利用。

去除污水中有机相的方法主要有重力分离、气浮分离、混凝与絮凝、电化学、膜分离、吸附、生化等方法[3-14]，重力分离法适合对漂浮、分散的有机相自发聚集分层进行回收；电化学法能耗较高；膜分离法、吸附法及生化法对进水浊度及油分的要求较高，不适合处理萃余液这种复杂水体；气浮法适合分散油处理，与混凝配合使用效果较好。铀钼萃余液中的有机相以稳定的水包油微小液滴形式粘附在固体颗粒表面，油珠粒径小且呈悬浮状，处理难度大；只有将细小的悬浮物凝聚成大的悬浮物，才能有效去除。有机高分子絮凝剂有很强的桥连作用，可使污水中细小的悬浮颗粒物快速絮凝。因此，笔者使用有机高分子絮凝剂对铀钼萃余液进行预处理，考察絮凝剂类型、絮凝剂用量、混合程度、搅拌时间等对降浊与除油效果的影响，从而确定萃余液絮凝预处理的最佳条件。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验所用萃余液取自生产车间隔油池出液口，主要成分见表 1，萃余液浊度和油分见表 2。

萃余液中浊度和油分较高，生产过程中浊度和油分分别总体保持在 725 NTU 和 215 mg/L；但随着生产工艺参数波动，浊度和油分最高分别达到 1 500 NTU 和 294 mg/L，萃余液越浑浊，浊度越高，对应的有机相含量也越高，萃余液中有机相含量与浊度成正相关性。

1.2 主要设备

试验设备及仪器：F2000-1 型红外光度测油仪；ZXZD-2008 型浊度仪。

1.3 试验方法

取 500 mL 萃余液置于烧杯中，加入一定量浓度为 0.1%的絮凝剂，搅拌均匀后静置 1 h，取上清液测定其浊度和油分。

收稿日期：2023-01-10

第一作者简介：黄永(1984—)，男，吉林四平人，学士，高级工程师，主要从事铀矿水冶工艺研发工作。

表 1　萃余液主要组分

Table 1　Principal component of raffinate　　g/L

组分	U	Mo	余酸	SiO_2	P	SO_4^{2-}	Fe
数值	0.01	0.02	25.3	0.246	0.006	121.9	2.24
组分	Al	Ca	Mg	F	As	浊度①	油分
数值	1.036	0.524	0.058	0.02	0.921	725	0.215

注：①浊度单位为 NTU。

2　试验结果及讨论

2.1　直接过滤对萃余液的预处理效果

为了考察直接过滤去除萃余液有机相是否可行，进行了双层滤纸静态过滤试验，滤纸孔径为 20 μm，萃余液用量 100 mL，取不同样品进行 5 次试验，结果见表 2。

表 2　萃余液直接过滤效果

Table 2　Direct filtration effect of raffinate

过滤前		过滤后	
浊度/NTU	油分/(mg·L^{-1})	浊度/NTU	油分/(mg·L^{-1})
360	85	323	79
600	208	548	192
912	248	834	230
1 010	239	982	218
1 310	262	1 206	255

由表 2 可看出，萃余液中乳化物固体微粒粒度细小，进行直接过滤处理，萃余液中有机相及浊度去除效果有限，需要对萃余液进行预处理。

2.2　絮凝预处理对萃余液的处理效果

2.2.1　絮凝剂类型对预处理效果的影响

试验条件：向各烧杯中分别加入 500 mL 萃余液，萃余液浊度和油分分别为 725 NTU 和 215 mg/L，再向烧杯中分别加入 5 mL 不同类型的絮凝剂溶液，搅拌 10 s，观察并记录试验现象，取样分析浊度和油分。试验结果见表 3。可以看出，不同类型絮凝剂的预处理效果差异较大，阳离子型絮凝剂对萃余液预处理效果好，处理后的萃余液浊度、油分明显降低，溶液清澈透亮；而阴离子型和两性絮凝剂的处理效果相对较差。

表 3　絮凝剂类型对预处理效果的影响

Table 3　Effect of flocculant type on pretreatment

类型	型号	分子量/万	离子度/%	处理后浊度/NTU	处理后油分/(mg·L^{-1})	试验现象
阳离子型	C6140	600	40	0	40.9	水相清澈透亮，絮团较大
	C6160	800	40	1.5	41.3	水相清澈透亮，絮团较大
	C6660	800	30	30	47.1	水相清澈，絮团略大
	C6065	1 000	30	320	100.5	水相较混浊，絮团细小
	C6005	800	30	689	198.4	水相混浊，无絮团产生
阴离子型	AZ5002	1 200	3	710	207.9	水相混浊，无絮团产生
	AZ9020	1 800	12	708	211.0	水相混浊，无絮团产生
	AZ5005	1 200	6	716	209.2	水相混浊，无絮团产生
两性型	WF924	1 500	8	513	106.7	水相混浊，絮团细小
	FZ3802	1 500	6	717	198.3	水相混浊，无絮团产生
	ZK65	1 300	6	722	208.6	水相混浊，无絮团产生

萃余液中的固体微粒多带负电荷[15-16]，呈相互排斥的分散状态悬浮于水体中，C6140 和 C6160 为阳离子度相对较高的有机聚合物，可以更好地吸附萃取液中的悬浮微粒，中和油珠表面的电荷。由于这类絮凝剂的分子量较大，大分子链上又分布有阳离子、非离子或阴离子基团，通过电中和、吸附架桥作用，絮凝剂通过压缩油粒的双电层，破坏油滴界面上的稳定乳化油膜，使油、水产生分离，并且形成稳定的絮凝体。因此，后续试验采用 C6140 阳离子絮凝剂进行研究，如无特别说明，萃余液浊度和油分均分别为 725 NTU 和 215 mg/L。

2.2.2 絮凝剂用量对预处理效果的影响

试验条件：向各烧杯中分别加入 500 mL 萃余液，再向烧杯中分别加入 C6140 絮凝剂，搅拌转速 60 r/min，搅拌 10 s，观察并记录试验现象，取样分析浊度和油分。试验结果见表 4。

表 4 絮凝剂用量对预处理效果的影响

Table 4 Effect of flocculant dosage on pretreatment

絮凝剂用量/($g \cdot m^{-3}$)	处理后浊度/NTU	处理后油分/($mg \cdot L^{-1}$)	试验现象
0.5	14.5	48.4	水相略混浊，絮团细小
1.0	10.2	44.3	水相较清澈，絮团较大
1.5	3.6	42.6	水相清澈，絮团较大
2.0	0	41.8	水相清澈，絮团较大
2.5	0	41.4	水相清澈，絮团较大

由表 4 可知，随着絮凝剂用量增加，萃余液中浊度和油分含量显著降低；当絮凝剂用量为 2.0 g/m^3 萃余液时，处理后的溶液清澈，油分降低至 41.8 mg/L。

2.2.3 絮凝搅拌时间对预处理效果的影响

试验条件：向各烧杯中分别加入 500 mL 萃余液，絮凝剂 C6140 加入量为 2.0 g/m^3 萃余液，搅拌转速 60 r/min，搅拌不同时间，观察并记录试验现象，取样分析浊度和油分。试验结果见表 5。可以看出，搅拌时间对有机相去除效果基本没有影响；但搅拌时间过长，容易将形成的絮团打散，影响絮团的自然沉降速度。因此，混合搅拌时间以 10 s 为宜。

表 5 搅拌时间对预处理效果的影响

Table 5 Effect of stirring time on pretreatment

搅拌时间/s	处理后浊度/NTU	处理后油分/($mg \cdot L^{-1}$)	试验现象
5	0	42.8	水相清澈，絮团较大
10	0	41.4	水相清澈，絮团较大
15	0	41.6	水相清澈，絮团较大
20	0	41.5	水相清澈，絮团较大，絮团有破碎发生
25	0	42.1	水相清澈，絮团较大，絮团较为破碎

2.2.4 搅拌转速对预处理效果的影响

试验条件：向各烧杯中分别加入 500 mL 萃余液，萃余液浊度和油分分别为 1 320 NTU 和 271 mg/L，絮凝剂 C6140 加入量为 2.0 g/m^3 萃余液，搅拌 10 s，考察搅拌转速对预处理效果的影响。试验结果见表 6。

表 6 搅拌转速对预处理效果的影响

Table 6 Effect of stirring speed on pretreatment

搅拌转速/($r \cdot min^{-1}$)	处理后浊度/NTU	处理后油分/($mg \cdot L^{-1}$)	试验现象
40	0	42.8	水相清澈，絮团略小
60	0	41.4	水相清澈，絮团较大
80	0	41.6	水相清澈，絮团较大
100	0	41.5	水相清澈，絮团较大
120	0	42.1	水相清澈，但分散水中，有破碎发生
150	0	42.8	水相清澈，但分散水中，破碎较为明显

由表 6 可知，搅拌转速对于预处理效果基本没有影响；但过大的转速会将形成的絮团打碎，不利于絮团聚集沉降。因此，混合搅拌转速控制在 60 r/min。

2.2.5 静置时间对预处理效果的影响

试验条件：取 2 000 mL 萃余液倒入烧杯中，絮凝剂 C6140 加入量为 2.0 g/m^3 萃余液，搅拌转速 60 r/min，搅拌 10 s 后静置一定时间，观察并记录试验现象，并取样分析浊度和油分。试验结果见表 7。

表 7　静置时间对预处理效果的影响

Table 7　Effect of standing time on pretreatment

静置时间/min	絮凝预处理后静置溶液		无絮凝处理直接静置溶液	
	浊度/NTU	油分/(mg·L^{-1})	浊度/NTU	油分/(mg·L^{-1})
5	10.5	45.3	725	215
10	6.1	44.7	725	215
20	3.0	42.8	725	215
30	2.2	41.9	724	209
40	0	41.3	715	208
60	0	41.3	712	205
120	0	41.3	712	205
600	0	41.3	710	200
1 440	0	41.3	705	200
2 880	0	41.3	690	198

由表 7 可知，随静置时间的延长，絮凝处理后溶液的浊度和油分降低，静置 40 min 后，浊度和油分分别为 0 NTU 和 41.3 mg/L；而未经絮凝预处理的萃余液，直接静置 48 h 其浊度和油分也无明显降低。这主要是由于絮凝剂具有较强的扫捕能力，能捕集到萃余液中的极微小颗粒，进而形成大的絮团，降低油分和浊度。

2.2.6　萃余液浊度对预处理效果的影响

在实际生产中，由于生产参数的波动，萃余液浊度和油分在一定时期内出现较大波动，要求絮凝预处理工艺具有较高稳定性及可靠性。取不同日期的萃余液进行试验，考察 C6140 絮凝预处理工艺的稳定性。试验条件：取 2 000 mL 萃余液倒入烧杯中，絮凝剂 C6140 加入量为 2.0 g/m^3 萃余液，搅拌转速 60 r/min，搅拌 10 s 后静置 40 min取样分析，试验结果见表 8。

表 8　萃余液浊度对絮凝预处理效果的影响

Table 8　Effect of turbidity in raffinate on flocculation pretreatment

取样日期	絮凝预处理前		絮凝预处理后	
	浊度/NTU	油分/(mg·L^{-1})	浊度/NTU	油分/(mg·L^{-1})
06-15	912	248	0	41.9
08-16	600	208	0	40.6
08-18	536	200	0	40.5
08-21	1 200	270	0	42.2
08-26	1 500	294	0	44.8
09-12	1 310	262	0	42.4
09-15	1 400	277	0	42.8
09-18	1 010	239	0	42.1
10-28	1 450	281	0	43.5

从表 8 可看出，C6140 絮凝剂对不同浊度的萃余液均能产生较好的降浊效果，具有较强的适应性。

3　结论

阳离子型絮凝剂对萃余液处理效果较好，处理后的萃余液清澈透亮。在阳离子絮凝剂 C6140 用量 2.0 g/m^3 萃余液、搅拌转速 60 r/min、搅拌时间 10 s、搅拌后静置 40 min 条件下，絮凝处理后得到的清液浊度和油分分别降低至 0 NTU 和 44.8 mg/L。阳离子絮凝剂 C6140 对萃余液浊度变化有较强的适应性，絮凝预处理工艺参数可应用于生产。

参考文献：

[1] 杨剑飞，支梅峰，师留印，等. 某铀钼矿萃取乳化原因及处理方法的研究[J]. 铀矿冶，2014，33(2)：89-93.

[2] 杨剑飞，康绍辉，陈国花，等. 活性炭去除萃余水相中有机相的试验研究[J]. 铀矿冶，2014，33(3)：151-154.

[3] HAO M，BAI Z，WANG H，et al. Removal of oil from electric desalting wastewater using centrifugal contactors[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering，2013(111)：37-41.

[4] 徐伟. 预处理脱除钴萃余液中有机物的试验研究[J]. 世界有色金属，2018(19)：171-175.

[5] 徐晓军，魏在山，宫磊，等. 絮凝气浮法处理高浓度焦化废水的试验研究[J]. 青岛建筑工程学院学报，2003，24(4)：1-4.

[6] 吴琦. 气浮选含油污水处理技术[J]. 油气田地面工程，2010，29(3)：53-55.

[7] 许芝，费庆志，胡宏博. 共凝聚气浮破乳吸附法处理乳化废液的研究[J]. 环境工程学报，2007(5)：60-64.

[8] 薛光，俎小凤. 萃余液预处理方法的试验研究[J]. 黄金科学技术，2014，22(1)：92-94.

[9] 戴彩丽，丁昊明，高静，等. 吉林油田稠油热采污水处理絮凝剂室内试验研究[J]. 化学工业与工程技术，2012，33(1)：4-9.

[10] 侯成成，黄磊，黄斌香. PTFE 微孔薄膜在油水分离中的应用研究[J]. 水处理技术，2013，39(6)：73-76.

[11] 李大鹏，樊庆锌，周定. 油田聚合物采油废水混凝处理方法的试验研究[J]. 环境科学学报，2000，20(S1)：64-68.

[12] 朱玉红，林敏清，刘航. 树脂除油在萃余液、反萃液

中的应用[J]. 有色冶金节能,2012,28(5):31-34.
[13] 刘德鹏,张蕴哲,郑旭东,等. 利用大孔吸附树脂吸附和回收稀土萃余液中 P507 萃取剂的研究[J]. 中国稀土学报,2022,40(6):1090-1096.
[14] 刘建. 用 F-AC 粒料聚结器从铀萃余水相中回收有机相的研究[J]. 铀矿冶,2005,24(3):140-144.
[15] 吕志凤,王宗贤,战风涛,等. 阳离子聚丙烯酰胺(CHM-1)用于孤岛油田含聚污水除油研究[J]. 油田化学,2009,26(2):161-164.
[16] 中南矿冶学院稀冶教研室. 液-液萃取中乳化、泡沫与三相形成的若干原因及消除方法的初步调查[J]. 稀土与铌,1977(2):10-16.

Experimental Study on Flocculant Pretreatment of a Uranium-molybdenum Raffinate

HUANG Yong, DUAN Yunxia, SHI Liuyin, YANG Jianfei
(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: Aiming at the problems of high turbidity and organic phase content in the uranium-molybdenum raffinate, which affect the return utilization, the experimental study on the removal of organic phase in the raffinate by flocculation pretreatment was carried out. The results show that the turbidity and organic phase contents in the raffinate can be reduced from 1 500 NTU and 294 mg/L to 0 NTU and 44.8 mg/L respectively under the conditions that the dosage of C6140 is 2.0 g/m^3 raffinate, stirring speed is 60 r/min, stirring time is 10 s, and static time is 40 min after stirring. The process parameters obtained from the study have strong adaptability to the change of turbidity of raffinate, and the flocculation pretreatment process parameters can be used in production.

Key words: raffinate; organic phase; oil removal; turbidity; cationic flocculant

(上接第 58 页)

[13] 中国核工业集团公司. 地浸采铀岩矿实验室浸出试验规范:Q/CNNC JB 15—2014[S]. 北京:核工业标准化所,2014.
[14] 中国核工业集团公司. 酸法地浸采铀矿山井场运行规范:Q/CNNC JB 17—2014[S]. 北京:核工业标准化所,2014.
[15] 中国核工业集团公司. 地浸砂岩型铀矿 CO_2+O_2 室内浸出试验规范:Q/CNNC JB 70—2018[S]. 北京:核工业标准化所,2018.
[16] 中国核工业集团公司. 地浸砂岩型铀矿野外资料整理要求:EJ/T 20155—2018[S]. 北京:核工业标准化所,2018.
[17] 康椰熙. 核工业技术标准发展战略探讨[J]. 研究与探讨,2009(3):5-13.

Construction of Technical Standard System for In-situ Leaching Uranium Mining

DING Ye
(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: In order to continuously improve the scientific research and management level, promote the standardization level of the in-situ leaching uranium industry, and more scientifically and effectively develop and build in-situ leaching uranium mines, the application status and the problems in the application of the relevant standards and technical regulations for in-situ leaching uranium mining in China are emphatically sorted out, analyzed, summarized, and the technical standard system table for in-situ leaching uranium mining is compiled.

Key words: in-situ leaching uranium; technical standard system; construction