中性地浸采铀水冶工艺淋洗剂的优化

杨少武[1],原 渊[2],阮志龙[3],丁福龙[1],王领柱[1]

(1. 中核北方铀业有限公司,辽宁 葫芦岛 125000;
2. 核工业北京化工冶金研究院,北京 101149;
3. 中核通辽铀业有限责任公司,内蒙古 通辽 028000)

摘要:针对内蒙古某铀矿山地浸采铀过程中水冶工艺淋洗合格液铀浓度降低现象,根据吸附-淋洗理论对生产运行数据进行了分析,找出了铀浓度降低的原因;并通过静态淋洗试验,优化了淋洗剂配方,用 80 g/L NaCl+18 g/L $NaHCO_3$+18 g/L Na_2CO_3 溶液淋洗,淋洗效果最佳。依据淋洗剂试验结果,对该矿山水冶工艺淋洗剂配制工序进行的优化验证表明,优化后的淋洗剂配制方法更适用于"CO_2+O_2"地浸采铀矿山。本研究结果可为其他中性地浸铀矿山水冶工艺优化提供技术支撑。

关键词:中性地浸采铀;离子交换;淋洗剂;优化
中图分类号:TL212.12 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-8063(2023)03-0041-05
DOI:10.13426/j.cnki.yky.2023.03.03

目前中国铀矿开采以地浸采铀为主,地浸采铀产能占铀矿开采总产能的 85%以上[1-4]。地浸采铀过程包括井场工序的铀浸出以及水冶工序的铀提取[5],其中水冶工序铀提取多采用离子交换工艺。离子交换工艺过程包括铀的吸附、淋洗和树脂再生等步骤,即浸出液中的配合铀离子与树脂上的活性基团进行交换反应,得到负载铀的饱和树脂,随后用淋洗剂将树脂上的铀淋洗到溶液中,实现铀的富集和回收[6-9]。在水冶过程中,淋洗剂的配制是重要的工序,淋洗剂的选择既要考虑树脂淋洗、转型等工艺要求,也要兼顾淋洗合格液后处理过程的便利性[10-12]。

1 某铀矿水冶工艺存在的问题

内蒙古某铀矿采用"CO_2+O_2"中性地浸工艺,在水冶淋洗工序中选用 80 g/L NaCl+18 g/L $NaHCO_3$ 作为淋洗剂,淋洗合格液加盐酸酸化到规定 pH 后再加碱进行沉淀。为减少水的消耗以及废水的产生与排放量,并节约工业试剂,生产中将沉淀过程产生的母液加酸调节 pH 至规定范围后,补加适量 $NaHCO_3$ 回用作淋洗剂,淋洗剂中的 NaCl 含量通过前后两次加盐酸引入的 Cl^- 进行补充。在工业生产中发现,开始时淋洗合格液铀浓度逐渐升高,直至初始浓度的 1.5~2.0 倍;但在 3~5 个月后铀浓度逐渐降低。合格液铀浓度的降低也导致淋洗剂中 NaCl 含量越来越低,不仅加大了工人工作强度,也增加了生产成本,降低了矿山生产效益。

2 合格液铀浓度变化原因

2.1 合格液铀浓度变化情况

对淋洗合格液中铀浓度影响最大、最直接的因素是淋洗剂成分,淋洗剂主要成分(NaCl 和 $NaHCO_3$)与合格液中铀浓度的对应关系见图 1。可以看出,在合格液 ρ(U)从 25 g/L 逐渐上升至 45 g/L 阶段,以及 ρ(U)在 42~45 g/L 相对稳定阶段,淋洗剂中 ρ($NaHCO_3$)、ρ(NaCl)都在规定范围内。在合格液 ρ(U)从相对稳定阶段逐渐下降的过程中,淋洗剂中 ρ(NaCl)也呈下降趋势,ρ($NaHCO_3$)一直达标;淋洗剂中 ρ(NaCl)与合格液 ρ(U)变化趋势相同。

收稿日期:2023-03-30
第一作者简介:杨少武(1972—),男,河北滦县人,高级工程师,主要从事地浸矿山、常规矿山铀水冶管理工作。

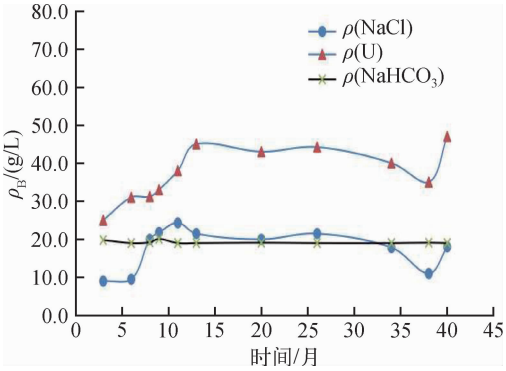


图 1 淋洗剂 $NaHCO_3$、NaCl 浓度和合格液铀浓度关系

Fig. 1 Relationship of $\rho(NaHCO_3)$, $\rho(NaCl)$ in eluent and $\rho(U)$ in qualified liquid

2.2 合格液铀浓度变化原因分析

水冶初始阶段采用的新鲜淋洗剂由清水加 NaCl 和 $NaHCO_3$ 配制而成，基本没有 Na_2CO_3，淋洗合格液铀浓度低。随着生产运行，水冶工序沉淀母液和淋洗剂形成水循环，沉淀母液中的 $\rho(NaCl)>80$ g/L，补加 $NaHCO_3$ 使 $\rho(NaHCO_3)$ 达 16 g/L，用作淋洗剂，循环使用。

水冶过程中的酸化沉淀分为 2 步：加酸释放二氧化碳，部分铀沉淀析出；加碱沉淀体系中的部分铀酰离子。各步对应的化学反应方程式为

$$UO_2(CO_3)_3^{4-}+6H^+ \longrightarrow UO_2(OH)_2\downarrow+3CO_2+2H_2O,$$

$$UO_2(CO_3)_3^{4-}+2OH^- \longrightarrow UO_2(OH)_2\downarrow+3CO_3^{2-},$$

$$UO_2^{2+}+2OH^- \longrightarrow UO_2(OH)_2\downarrow。$$

沉淀母液中含有一定量 Na_2CO_3，随着淋洗剂循环使用，淋洗剂中 $\rho(Na_2CO_3)$ 逐渐升高，达到 8 g/L 左右后保持相对稳定。但随着淋洗剂循环配制使用，其中的 $\rho(NaCl)$ 逐渐降低。生产中为了减缓和阻止 $\rho(NaCl)$ 的降低趋势，采用增加盐酸加入量（按规定范围内的最低 pH 加入）的方式，虽然在一定程度上减缓了 $\rho(NaCl)$ 的下降趋势；但导致淋洗剂中 $\rho(Na_2CO_3)$ 逐渐下降，淋洗合格液中的 $\rho(U)$ 也随着降低。因此认为，当 $\rho(NaCl)$ 在规定范围时，合格液中的 $\rho(U)$ 由淋洗剂中 $\rho(Na_2CO_3)$ 决定或由 $\rho(NaHCO_3)$ 和 $\rho(Na_2CO_3)$ 共同影响，而不仅仅由 $\rho(NaHCO_3)$ 决定。

3 铀淋洗机理

3.1 离子交换反应机理

在“CO_2+O_2”地浸采铀工艺中，浸出液中铀主要以 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 和 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 形式存在，树脂上的铀配合物主要以 $[R-(CH_3)_3N^+]_2\cdot UO_2(CO_3)_2$ 和 $[R-(CH_3)_3N^+]_4UO_2(CO_3)_3$ 形式存在[13-15]。饱和树脂淋洗过程是以高浓度的 Cl^- 和 CO_3^{2-}（HCO_3^-）混合溶液为淋洗剂，在 pH 为 9.00～10.00 的条件下，淋洗剂中的阴离子将铀配合物从树脂中置换下来。

3.2 Cl^-、HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 与树脂亲合力分析

树脂对阴离子选择性随离子电荷的增加而增加，随离子水合半径的增加而减少[16]。在离子浓差梯度高的条件下，这几种离子与树脂的亲合力由大到小顺序为 CO_3^{2-}、Cl^-、HCO_3^-。从离子亲合力角度分析，增加淋洗剂中的 $\rho(CO_3^{2-})$ 会提高合格液 $\rho(U)$。在实际生产过程中，淋洗剂中含有一定浓度的碳酸钠，但淋洗合格液中不含碳酸钠，这进一步说明淋洗剂中 $\rho(CO_3^{2-})$ 与合格液 $\rho(U)$ 存在密切关系。

4 淋洗剂优化研究

4.1 静态淋洗效果评价

4.1.1 试验方法

静态淋洗试验主要是对比 NaCl、$NaHCO_3$、Na_2CO_3 的淋洗效果。试验中湿树脂饱和铀容量为 30 mgU/mL，控制单次淋洗时间为 2 h，在室温条件下分次淋洗，将 10 mL 湿态饱和树脂装入筛网袋，与 20 mL 淋洗剂混合后摇床震荡反应 2 h，过滤，收集淋洗液并分析其中铀浓度。将过滤得到的树脂，在相同淋洗条件下进行下一次淋洗，共进行 5 次淋洗操作。

4.1.2 试验结果

进行了 4 组淋洗剂的淋洗试验，在每组淋洗剂条件下各开展 5 次静态淋洗试验，结果见表 1。可以得出，生产中所使用的 80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$ 淋洗剂，静态淋洗试验的总淋洗率为 96.67%；总淋洗率最高的淋洗剂配方为 80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3，淋洗率达 100%；总淋洗率最低的淋洗剂配方为 18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3，淋洗率为 92.67%。淋洗液中铀浓度最高的淋洗剂配方为 80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3，铀浓度最低的淋洗剂配方为 18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3。由此可知，Cl^- 和 CO_3^{2-} 对铀的淋洗更有利。

对比 4 组静态淋洗结果，初步筛选得出最佳

淋洗剂配方为 80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$＋　　18 g/L Na_2CO_3。

表 1　不同淋洗剂静态淋洗效果对比

Table 1　Comparison of static leaching effect of eluent components

淋洗剂配方	淋洗次数	淋洗液 ρ(U)/(g/L)	淋洗率/%	总淋洗率/%	淋洗液平均 ρ(U)/(g/L)
80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$	1	8.8	58.67	96.67	2.88
	2	4.1	66.13		
	3	1.1	52.38		
	4	0.4	40.00		
	5	0.01	1.67		
80 g/L NaCl＋18 g/L Na_2CO_3	1	9.1	60.67	97.67	2.91
	2	3.6	61.02		
	3	1.1	47.83		
	4	0.8	62.50		
	5	0.01	2.22		
18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3	1	7.8	52.00	92.67	2.75
	2	3.8	52.78		
	3	1.2	35.29		
	4	0.8	36.36		
	5	0.2	10.71		
80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3	1	9.3	62.00	100.00	3.01
	2	4.5	78.95		
	3	0.9	75.00		
	4	0.3	83.33		
	5	0.01	20.00		

4.2　动态淋洗效果对比

4.2.1　试验方法

取厂房沉淀母液，用试剂调节其 $NaHCO_3$ 与 Na_2CO_3 浓度，配制 4 组淋洗剂：(1)80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$（原有淋洗剂）；(2) 80 g/L NaCl＋18 g/L Na_2CO_3；(3) 18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3；(4)80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3。

开展动态淋洗试验，对比各组淋洗剂的淋洗效果。取吸附塔饱和树脂，水洗除杂后备用。向 4 根内径 40 mm、长 1 100 mm 的玻璃柱中各装入 1 000 mL除杂后的饱和树脂，采用上进液淋洗；控制淋洗剂与树脂接触时间为 30 min，ρ(U)高于 10 g/L 的淋洗液为合格液，ρ(U)在 0.15～10 g/L的淋洗液为贫液。

4.2.2　试验结果

4 组淋洗剂的动态淋洗试验结果见图 2。

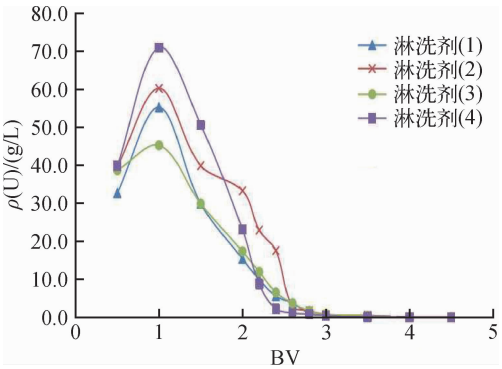


图 2　不同淋洗条件的动态淋洗曲线对比

Fig. 2　Comparison of dynamic leaching curves under different elution conditions

从图 2 可知，相较于生产中使用的原淋洗剂配方，淋洗剂(4)和淋洗剂(2)的淋洗曲线峰值铀浓度更高；淋洗剂中含有 Na_2CO_3 时，淋洗曲线峰值铀浓度较高，即淋洗剂中含有一定浓度的

Na_2CO_3 能够提高合格液铀浓度；淋洗剂中含有一定浓度的 $NaHCO_3$ 有利于减少拖尾现象。综合考虑，最佳淋洗剂配方为 80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3。

5 淋洗工艺优化

5.1 现场试验

根据筛选得到的最佳淋洗剂配方（80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3），对现有淋洗剂配制工序进行优化，在 NaCl、$NaHCO_3$ 含量保持不变的情况下，提高淋洗剂中 Na_2CO_3 含量，使其与 $NaHCO_3$ 浓度相当。

5.2 试验结果

试验现场水冶淋洗阶段优化淋洗剂配方后，合格液铀浓度变化曲线见图 3。

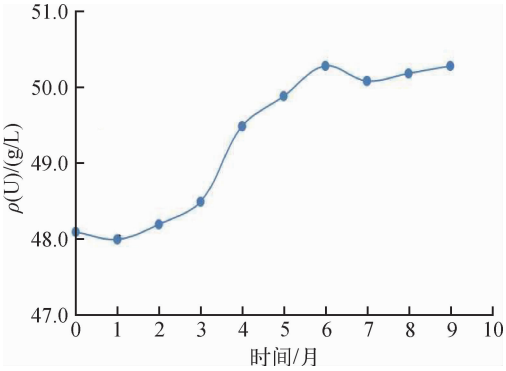


图 3 优化淋洗剂后合格液铀浓度变化

Fig. 3 Change of qualified liquid uranium concentration after optimizing the eluent

从图 3 可得出，优化调整 1 个月后，合格液铀浓度下降趋势停止；从第 2 个月开始铀浓度呈逐渐回升趋势。通过 8 个月的跟踪分析，优化后的工艺对产品沉淀、压滤工序没有影响，此时淋洗剂中 NaCl 与 $NaHCO_3$ 含量达标，Na_2CO_3 含量略低于 $NaHCO_3$ 含量。盐酸加入量的减少在一定程度上降低了工人的工作强度，提高了工作效率。

6 结论

淋洗剂配方是造成该地浸生产水冶工序合格液铀浓度下降的主要原因。增大淋洗剂中 Na_2CO_3 浓度，可有效提高合格液铀浓度，最佳淋洗剂配方为 80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3。

优选淋洗剂在内蒙古某中性地浸铀矿山水冶工艺获得成功应用，提升了合格液铀浓度，降低了生产成本及工人劳动强度，实现了降本增效。

参考文献：

[1] 秦明宽，李子颖，蔡煜琦，等. 对加强我国铀资源勘查“三新”突破的战略性思考[J]. 世界核地质科学，2022，39(3)：383-398.

[2] 张焰，李颖涵，赵宏. 2020 年版铀红皮书发布[J]. 国外核新闻，2021(2)：25-29.

[3] FAYEK M，CUNEY M，MERCADIER J. Introduction to the thematic issue on exploration for global uranium deposits：in memory of T. Kurtis Kyser[J]. Mineralium Deposita，2021，56(7)：1239-1244.

[4] 伍浩松，王树. 新版铀红皮书指出全球铀资源能够满足预期需求[J]. 国外核新闻，2019(1)：24-27.

[5] 刘乃忠，苏学斌，杜志明，等. 中美 CO_2＋O_2 地浸采铀水冶工艺的对比分析与优化选择[C]// 中国核学会. 全国铀矿大基地建设学术研讨会论文集：下. 北京：中国原子能出版社，2012：531-537.

[6] 徐奇，李鹏，王如意. CO_2＋O_2 地浸矿山铀水冶工艺有机物去除方法探究[C]// 中国核学会. 中国核科学技术进展报告（第七卷）——中国核学会 2021 年学术年会论文集：第 1 册. 北京：中国原子能出版社，2021：346-354.

[7] 许春富，谢刚，贺韬，等. 离子交换吸附回收地浸采铀浸出液中的铀[J]. 重庆大学学报，2009，32(12)：1398-1402.

[8] ZHOU Y，LI G，XU L，et al. Uranium recovery from sandstone-type uranium deposit by acid in-situ leaching：an example from the Kujieertai[J]. Hydrometallurgy，2020(191)：105209.

[9] 赵春，王彬，汪时沛，等. 离子交换树脂吸附法去除某铀矿山废水中的铀[J]. 矿冶，2020，29(6)：83-86.

[10] 刘玉龙，胡南，陈祥标，等. 强碱性阴离子树脂对铀的循环吸附－淋洗性能及动力学分析[J/OL]. 化工进展：1-14[2023-06-27]. http：// doi. org/10.16085/j. issn. 1000-6613. 2022-2072.

[11] 汤义伟，刘敬珣，赵强，等. 碳酸盐淋洗工艺在中性浸出水冶过程中的应用前景[J]. 铀矿冶，2022，41(S1)：57-61.

[12] 刘敬珣，汤义伟，秦淦. 碱性沉淀母液加 CO_2 酸化回收碳酸盐工艺研究[J]. 铀矿冶，2022，41(S1)：69-73.

[13] SHU Z N，XIONG C H，SHEN Q X，et al. Adsorption behavior and mechanism of D113 resin for

lanthanum[J]. 稀有金属(英文版)，2007，26(6)：601-606.

[14] 平爱东，罗明标，刘建亮，等. D-231 强碱性环氧系阴离子交换树脂吸附铀性能研究[J]. 东华理工大学学报(自然科学版)，2013(1)：69-75.

[15] 成弘，刘乃忠，苏学斌，等. CO_2 酸化碱性浸出液增强吸附效果的机理分析[C]//中国核学会. 全国铀矿大基地建设学术研讨会论文集：下. 北京：中国原子能出版社，2012：546-551.

[16] 柯宁 R. 离子交换树脂[M]. 北京：科学出版社，1960：180-186.

Optimization of Leaching Agent for Metallurgy Process of Neutral In-situ Leaching Uranium

YANG Shaowu[1], YUAN Yuan[2], RUAN Zhilong[3], DING Fulong[1], WANG Lingzhu[1]

(1. North Uranium Co., Ltd., CNNC, Huludao 125000, China;
2. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China;
3. Tongliao Uranium Co., Ltd., CNNC, Tongliao 028000, China)

Abstract: In response to the phenomenon of a decrease in uranium concentration in the qualified leaching solution of a uranium mine in Inner Mongolia during the in-situ leaching process, the production and operation data were analyzed based on the adsorption—leaching theory, and the reasons for the decrease in uranium concentration were identified, and through static leaching experiments, the leaching agent formula was optimized. The best leaching effect was achieved by leaching with a solution of 80 g/L NaCl＋18 g/L $NaHCO_3$＋18 g/L Na_2CO_3. Based on the results of the leaching agent test, the optimization and validation of the leaching agent preparation process in the mining hydrometallurgy process show that the optimized leaching agent preparation method is more suitable for CO_2＋O_2 in-situ leaching uranium mines. The research results can provide technical support for optimizing the hydrometallurgical process of other neutral in-situ leaching uranium mines.

Key words: neutral in-situ leaching uranium; ion exchange; leaching agent; optimization