

含铀沉淀物中铀的浸出工艺研究

徐青霖, 刘光梁, 侯彦龙, 张鑫野

(中核四〇四有限公司, 甘肃 兰州 732850)

摘要: 铀纯化转化生产线会产生重铀酸钠沉淀和杂质渣。为回收其中的金属铀及减少废物量, 用硝酸直接浸出法、煅烧预处理—硝酸浸出法进行了从含铀沉淀物中回收金属铀的研究, 分析了浸出液中杂质离子的含量, 确定了影响铀浸出率的主要因素。在最佳工艺条件下, 煅烧预处理—硝酸浸出法、硝酸直接浸出法的铀浸出率分别为 98.14% 和 96.11%, 含铀沉淀物的质量可减少约 85%~90%。

关键词: 含铀沉淀物; 回收铀; 硝酸; 焙烧; 酸法浸出; 杂质离子

中图分类号: TL212.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)01-0126-05

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2024.04.13

铀纯化转化是核燃料生产及循环过程中的重要环节之一。铀纯化转化生产中产生的含铀、含氟废液经过碱沉淀后, 生成重铀酸钠沉淀, 这些含铀沉淀物亟待处理^[1-2]。含铀沉淀物的浸出是指采用一定化学药剂, 对沉淀物中的铀进行选择性地溶解、浸出和提取^[3], 通过浸出处理可减少沉淀物中残留铀的含量, 使其达到排放标准, 避免沉淀物对周围环境产生二次污染。

目前, 国内外对于含铀沉淀物的浸出方法主要有酸法浸出、碱法浸出和生物浸出^[4]。碱法浸出的浸出率低, 且铀纯化转化产生的含铀沉淀物中含 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 等化合物, 因此该沉淀物不宜采用碱法浸出^[5-8]。生物浸出^[9] 受培养基、工艺、温度等多种因素的影响, 浸出率不易控制。酸法浸出具有浸出率高、工艺控制方便等优点, 被普遍采用^[10-16]。

酸法浸出采用的酸主要有硫酸、硝酸和盐酸。由于硝酸在浸出的同时能起到氧化的作用, 为了使本研究沉淀物中的铀浸出过程更容易, 试验选择硝酸浸出体系。采用高温氧化煅烧的方法, 可提高铀的浸出率^[17]。为此, 笔者进行了用硝酸直接浸出、焙烧预处理—硝酸浸出法从含铀沉淀物中回收铀的试验研究。

1 试验部分

1.1 主要原料与试剂

含铀沉淀物主要来源于硝酸体系下铀纯化转化工艺, 为精馏残液、清洗废液、分析废液等经过氢氧化钠中和、过滤等处理产生的沉淀。

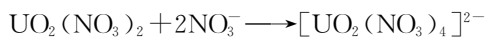
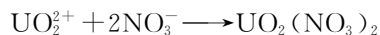
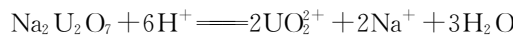
含铀沉淀物经烘干后研磨至 300 目左右备用, $\omega(\text{U}) = 3\% \sim 6\%$ 。主要试剂: 98% 硝酸, 分析纯; 68% 硝酸, 工业级。

1.2 主要设备及仪器

电子天平, DL6100 型, 精度 0.001 g; 烘箱, DHG-9070A 型, 温度分辨率为 0.1℃; 磁力搅拌器, BJPX-SC11 型, 转速范围为 20~2 000 r/min; 水浴锅, DF-101S 型。

1.3 试验原理

含铀沉淀物中的铀大部分以 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 形式存在, 少数以配合态或与其他金属离子结合态形式存在。当含铀沉淀物与硝酸发生反应时, 沉淀物中的铀会以 UO_2^{2+} 或硝酸铀酰形态向固态外表面扩散, 再经由液体薄膜向液体中扩散。涉及的反应^[4]主要有



收稿日期: 2024-04-23

第一作者简介: 徐青霖(1992—), 男, 山东烟台人, 学士, 工程师, 主要从事核化工研究。

由于含铀沉淀物组分比较复杂,除以上反应外,还存在一些更加复杂的反应,浸出过程主要是将可溶于硝酸体系的铀组分浸出。

1.4 试验方法

1.4.1 硝酸直接浸出

称取 20 g 烘干后的含铀沉淀物,向其中加入不同浓度的硝酸,设置不同的浸出条件,不断搅拌使其充分反应。试验过程中,通过水浴锅控制浸出反应温度。

1.4.2 煅烧预处理—硝酸浸出

称取 20 g 烘干后的含铀沉淀物,在 800℃ 煅烧 4 h(煅烧过程中未翻料);然后与硝酸直接浸出设置相同的浸出条件,不断搅拌使其充分反应。

1.4.3 浸出液浸出渣处理

浸出后进行过滤,并用去离子水洗涤浸出渣,

洗涤液与浸出液合并,测定浸出液的体积,并分析浸出液中铀含量和杂质含量;浸出渣在 80℃ 下烘干,称重,分析浸出渣中铀含量。

2 结果与讨论

2.1 煅烧预处理对浸出的影响

2.1.1 煅烧对浸出液杂质含量的影响

含铀沉淀物浸出液中的杂质含量影响铀溶液的品质。取含铀沉淀物 20 g 置于烧杯中,加入硝酸 100 mL(6 mol/L),在反应温度 80℃、搅拌转速 400 r/min 条件下,浸出 2 h,测定浸出溶液中杂质离子的含量;取 20 g 煅烧后的含铀沉淀物,在其他条件相同的情况下进行浸出,对浸出液的杂质含量进行光谱分析。试验结果见表 1。

表 1 煅烧预处理对浸出液杂质含量的影响

Table 1 Influence of calcination pretreatment on impurity content of leaching solution

浸出方式	Al	Ba	Be	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
硝酸直接浸出	714.9	7.5	0.2	1 574.6	6.8	154.5	76.8	5 300.6	112.0	3.5	242.9
煅烧预处理—硝酸浸出	1 052.0	8.7	0.2	1 628.2	6.5	138.4	79.2	5 425.7	132.3	4.9	243.2
浸出方式	Mo	Sb	Ni	Na	Sn	Sr	Ti	V	W	Zn	Mn
硝酸直接浸出	41.8	<0.1	285.9	1 453.2	0.9	45.1	39.0	3.0	1.6	196.9	67.8
煅烧预处理—硝酸浸出	34.4	<0.1	288.0	1 452.7	1.0	45.4	55.2	1.8	1.4	175.8	72.5

从表 1 可看出,浸出液中含有较多的杂质离子,其中 Fe、Ca、Na、Al 的质量浓度最高;对铀溶液品质影响较大的离子有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等,但其含量在工艺可接受范围内。滤液中的铀质量浓度约为 12 g/L,杂质离子含量远低于铀含量。

与硝酸直接浸出对比,煅烧预处理—硝酸浸出对浸出液杂质含量的影响不大,煅烧的除杂作用不明显,煅烧预处理后浸出液中有部分金属杂质的浓度增加。但煅烧预处理可除去了含铀沉淀物中的水分、水合物中的水分子和有机物等,有效降低了含铀沉淀物的体积,体积降低约 30%~40%。

2.1.2 煅烧时间对铀浸出率的影响

含铀沉淀物的煅烧预处理可增加含铀组分的溶解度,改善其物化性能。取 20 g 含铀沉淀物,在 800℃ 下,进行煅烧预处理。对煅烧后的沉淀物,在浸出温度 80℃、硝酸 100 mL(6 mol/L)、搅拌转速 400 r/min 条件下浸出,考察煅烧时间对

铀浸出率的影响,结果见表 2。

表 2 煅烧时间对铀浸出率的影响

Table 2 Influence of calcination time on leaching rate of uranium

煅烧时间/h	铀浸出率/%	滤渣铀残余率/%
1	97.45	2.34
2	97.51	2.21
3	97.87	2.10
4	98.11	1.35
5	98.10	1.38
6	98.14	1.32

由表 2 可知,铀的浸出率随煅烧时间的延长而逐渐增大,4 h 为适宜的煅烧时间。与直接硝酸浸出相比,煅烧后的铀浸出率可提高至 98.11%。高温煅烧过程使得某些含铀物质易于被硝酸溶出,然而高温煅烧能耗较大,煅烧后还会

使含铀沉淀物变硬,不易研磨。因此,后续主要研究硝酸直接浸出情况。

2.2 硝酸直接浸出影响因素

2.2.1 硝酸浓度对铀浸出率的影响

取6份含铀沉淀物(每份20 g)置于6个烧杯中,分别加入不同浓度的硝酸100 mL,在反应温度80℃、搅拌转速400 r/min条件下,浸出时间2 h,分析浸出液中的铀,计算铀浸出率;对滤渣进行分光光度分析,测定滤渣铀残余率。硝酸浓度对铀浸出率的影响见表3。

表3 硝酸浓度对铀浸出率的影响

Table 3 Influence of nitric acid concentration on uranium leaching rate

硝酸浓度/(mol/L)	铀浸出率/%	滤渣铀残余率/%
3	91.82	7.63
4	92.57	6.55
5	94.36	5.31
6	96.11	3.44
7	96.15	3.38
8	96.21	3.33

由表3可知,随着硝酸浓度增加,铀的浸出率逐渐增加;而当硝酸浓度高于6 mol/L后,浸出率基本不变,且在酸性条件下过量的硝酸会生成较多的NO_x气体,给生产带来不利影响。所以,浸出硝酸浓度以6 mol/L为宜。将含铀沉淀物经过硝酸浸出后的滤渣烘干,其质量为2~3 g,因此含铀沉淀物经浸出处理后,其质量减少了85%~90%。

2.2.2 搅拌速度对铀浸出率的影响

取4份含铀沉淀物(每份20 g)置于4个烧杯中,分别加入硝酸100 mL(6 mol/L),在反应温度80℃、浸出时间2 h条件下,研究搅拌速度对铀浸出率的影响,结果见表4。

表4 搅拌速度对铀浸出率的影响

Table 4 Influence of stirring rate on uranium leaching rate

搅拌转速/(r/min)	铀浸出率/%	滤渣铀残余率/%
200	95.56	3.85
400	96.11	3.44
600	96.16	3.42
800	96.15	3.40

试验表明,搅拌转速对铀浸出率的影响不大,仅加速铀的浸出过程。所以从节能角度考虑,搅拌转速以400 r/min为宜。

2.2.3 浸出温度对铀浸出率的影响

取5份含铀沉淀物(每份20 g)置于5个烧杯中,分别加入硝酸100 mL(6 mol/L),在浸出时间2 h、搅拌转速400 r/min条件下,研究浸出温度对铀浸出率的影响,结果见表5。

表5 浸出温度对铀浸出率的影响

Table 5 Influence of temperature on uranium leaching rate

温度/℃	铀浸出率/%	滤渣铀残余率/%
20	90.82	8.76
40	92.25	7.15
60	94.26	5.23
80	96.11	3.44
100	96.32	3.41

由表4可知,在20~80℃试验范围内,随着温度的增加,铀浸出率明显增加;继续升温,浸出率提高不明显。因此,浸出温度以80℃为宜。

2.2.4 液固体积质量比对铀浸出率的影响

取6份含铀沉淀物(每份20 g)置于6个烧杯中,分别加入不同体积的硝酸100 mL(6 mol/L),在反应温度80℃、浸出时间2 h、搅拌转速400 r/min的条件下,研究液固体积质量比对铀浸出率的影响,结果见表6。

表6 液固体积质量比对铀浸出率的影响

Table 6 Influence of liquid to solid ratio on uranium leaching rate

液固体积质量比/(mL/g)	铀浸出率/%	滤渣铀残余率/%
3:1	90.62	8.89
4:1	93.25	6.02
5:1	96.11	3.44
6:1	96.34	3.20
7:1	96.41	3.12
8:1	96.66	3.04

试验发现,随着液固体积质量比的增大,铀浸出率增大;但增大液固体积质量比,滤液中的铀含

量有下降趋势,对后续的铀回收工艺不利。所以液固体积质量比以 5:1 为宜。

2.2.5 浸出时间对铀浸出率的影响

取 6 份含铀沉淀物(每份 20 g)置于 6 个烧杯中,分别加入 100 mL 硝酸(6 mol/L),在反应温度 80℃、搅拌转速 400 r/min 条件下,研究浸出时间对铀浸出率的影响,结果见表 7。

表 7 浸出时间对铀浸出率的影响

Table 7 Influence of leaching time on leaching rate of uranium

浸出时间/min	铀浸出率/%	滤渣铀残余率/%
30	90.82	8.64
60	92.25	6.53
90	94.26	4.76
120	96.11	3.44
150	96.12	3.46
180	96.21	2.38

从表 7 可看出,铀的浸出率随着浸出时间的延长而增加。但浸出时间过长会影响生产效率,因此,浸出时间以 2 h 为宜,此时的浸出率为 96.11%。

3 结论

对铀纯化转化工艺所产生的含铀沉淀物进行了硝酸浸出研究,得到了最佳工艺条件:硝酸浓度 6 mol/L,液固体积质量比 5:1,浸出温度 80℃,搅拌转速 400 r/min,浸出时间 2 h。在该条件下,可使 96.11% 的金属铀得到浸出;而含铀沉淀物经浸出后,其质量减少了 85%~90%。

对含铀沉淀物进行煅烧,对浸出液中的杂质含量没有显著影响,但可使铀的回收率增加 2% 左右。用硝酸浸出工艺能从含铀沉淀物中高效提取铀。

参考文献:

[1] 王维娜.中核集团放射性废物管理体系研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2014.
[2] 周湘文.陶瓷二氧化铀粉末的制备[C]//中国颗粒学会,中国科学院地球环境研究所,西安建筑科技大学.中国颗粒学会第七届学术年会暨海峡两岸颗

粒技术研讨会.西安:[出版社不祥],2010.
[3] Б.Б.格罗莫夫.铀化学工艺概论[M].中国:原子能出版社,1989.
[4] 许娜.高品位含铀碱渣铀的浸出工艺试验研究[D].衡阳:南华大学,2018.
[5] 蔡萍莉,史文革,梁建龙,等.某铀矿石碱法浸出及回收工艺试验研究[J].南华大学学报(自然科学版),2006(2):50-53.
CAI Pingli, SHI Wenge, LIANG Jianlong, et al. Laboratory study of uranium ore from a deposit by alkaline leaching and extraction[J]. Journal of University of South China(Science and Technology), 2006(2):50-53(in Chinese).
[6] 张建国,葛加明,陈绍强,等.新疆某砂岩铀矿碱法地浸加压溶解氧浸出试验[J].铀矿冶,2004,23(3):138-142.
ZHANG Jianguo, GE Jiaming, CHEN Shaoqiang, et al. Test on alkaline in-situ leaching of sand stone uranium ore from Xinjiang under pressure dissolved oxygen[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2004, 23(3):138-142(in Chinese).
[7] 刘迎九,周泉,谢水波,等.某铀矿床碱法地浸溶浸液配方探讨[J].株洲工学院学报,2006(6):39-40+123.
LIU Yingjiu, ZHOU Quan, XIE Shuibao, et al. Study on direction for solvent solution to alkaline leaching of uranium deposit[J]. Journal of Zhuzhou Institute of Technology, 2006(6):39-40+123(in Chinese).
[8] 张晓文,徐伟箭.碱法堆浸提铀新工艺的研究[J].矿冶工程,2004(5):53-56.
ZHANG Xiaowen, XU Weijian. A new process of extracting uranium by alkaline heap leaching[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004(5):53-56(in Chinese).
[9] 王清良.铀提取工艺学[M].哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2010.
[10] 胡凯光,王清良,谭亚辉,等.新疆某铀矿石浸出试验[J].金属矿山,2003(8):23-24+50.
HU Kaiguang, WANG Qingliang, TAN Yahui, et al. Leaching test of a Xingjiang uranium ore[J]. Metal Mine, 2003(8):23-24+50(in Chinese).
[11] 马民理,谢访友.从煤灰中强化浸出铀、锗的研究[J].铀矿冶,2003,22(1):40-44.
MA Minli, XIE Fangyou. Study on intensified leaching of germanium and uranium in coal ash[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2003, 22(1):40-44(in Chinese).

- [12] 闻振乾,姚益轩,牛玉清,等.酸法地浸采铀过程中杂质离子的沉淀及对铀沉淀的影响[J].铀矿冶,2015,34(3):171-177.
WEN Zhenqian, YAO Yixuan, NIU Yuqing, et al. Formation of precipitation and its effect on uranium in-situ leaching process by acid[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2015, 34(3): 171-177 (in Chinese).
- [13] 雷云霞,郑越,屈晓刚.含铀渣液混合物中铀的硝酸浸出工艺研究[J].湿法冶金,2015,34(2):120-122.
LEI Yunxia, ZHENG Yue, QU Xiaogang, et al. Leaching uranium from uraniferous residual using nitric acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(2): 120-122 (in Chinese).
- [14] 叶开凯,苏学斌,梁耕宇,等.从铀铍浮选尾矿中回收铀的工艺研究[J].铀矿冶,2023,42(2):34-38+45.
YE Kaikai, SU Xuebin, LIANG Gengyu, et al. Study on recovery uranium from uranium-beryllium flotation tailings[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2023, 42(2): 34-38+45 (in Chinese).
- [15] 丁印权,段柏山,陈立,等.新疆某地浸采铀现场试验浸出液铀浓度变化[J].铀矿冶,2022,41(S1):33-42.
DING Yinquan, DUAN Boshan, CHEN Li, et al. Change of uranium concentration of in-situ leaching uranium field test in a deposit in Xinjiang[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2022, 41(S1): 33-42 (in Chinese).
- [16] 程浩,苏学斌,刘康,等.某独居石优溶渣二段逆流浸出试验研究[J].湿法冶金,2024,43(4):395-400.
CHENG Hao, SU Xuebin, LIU Kang, et al. Two-stage countercurrent leaching of monazite selective solution residue[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(4): 395-400 (in Chinese).
- [17] 廖德攀,沈博文,王坚朴.某铀矿石添加 MnO_2 高温氧化焙烧预处理及其浸出回收试验[J].铀矿冶,2015,34(1):17-20+24.
LIAO Depan, SHEN Bowen, WANG Jianpu, et al. Addition of MnO_2 under high temperature oxidizing roasting pretreatment of one uranium ore and its leaching recovery uranium experiment[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2015, 34(1): 17-20+24 (in Chinese).

Study on Leaching Technology of Uranium from Uranium-containing Precipitates

XU Qinglin, LIU Guangliang, HOU Yanlong, ZHANG Xinye
(The 404 Company Limited, CNNC, Lanzhou 732850, China)

Abstract: The uranium purification and conversion line will produce sodium diuranate precipitation and impurity residue. In order to recover the metallic uranium and reduce the waste mass, the uranium metal was recovered from these uranium-containing precipitates by nitric acid direct leaching and calcination-nitric acid leaching method. The content of impurity ions in the leaching solution were analyzed, and the main factors affecting the leaching rate of uranium were determined. Under the optimum conditions, the leaching rates of uranium by calcination-nitric acid leaching and direct nitric acid leaching are 98.14% and 96.11% respectively, and the mass of uranium-containing precipitates can be reduced by about 85%~90%.

Key words: uranium-containing precipitates; uranium recovery; nitric acid; calcination; acid leaching; impurity ions