

文章编号:1000-582X(2009)12-1398-05

离子交换吸附回收地浸采铀浸出液中的铀

许春富, 谢刚, 贺韬, 俞小花, 李荣兴

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘要:根据中国某地浸采铀矿山铀矿石浸出液的成分特点,采用离子交换吸附工艺对浸出液中的铀进行回收试验研究。通过对多种条件试验,对离子交换树脂的选择、吸附、淋洗工艺参数等进行研究,结果表明 201×7 强碱性阴离子交换树脂和 TSF-2 阴离子交换树脂吸附和淋洗效果比较理想,确认采用固定床离子交换吸附工艺比较合适。六种淋洗剂的淋洗对比试验结果表明 $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ 适合作为本工艺的淋洗剂。

关键词:铀;离子交换树脂;吸附;地浸采铀;浸出液

中图分类号:X703;TF804

文献标志码:A

Uranium recovery from leach solution in in-situ leaching of uranium with ion-exchange absorption

XU Chun-fu, XIE Gang, HE Tao, YU Xiao-hua, LI Rong-xing

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, P. R. China)

Abstract: The absorption of uranium by ion-exchange resin is studied based on the characters of pregnant solution for a new uranium in-situ leaching mine. The resin types, the absorption parameters and the eluting parameters are chosen in the experiments. The results showd that the 201×7 strong alkaline anion exchange resin and TSF-2 anion exchange resin had good absorption and eluting effects. The fixed bed anion exchange absorption is a suitable technology and $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ mixed solution is an appropriate eluting reagent for this technology.

Key words: uranium; anion exchange resin; absorption; in-situ leaching of uranium; pregnant solution

铀的浸出和提取工艺在近几十年得到了迅猛发展^[1-9],地浸采铀浸出液处理工艺大多采用离子交换吸附→硝酸盐或氯化钠淋洗→碱或过氧化氢沉淀,最终获得铀浓缩物产品。美国的地浸采铀矿山均采用碱法浸出,浸出液处理工艺流程为:分散吸附→集中淋洗→氢氧化钠和过氧化氢沉淀→产品。前苏联的地浸企业一般在主矿区的中心部位建有永久性的浸出液中央处理厂,处理厂区附近采区输送来的浸出液和淋洗吸附站送来的饱和树脂,最终产品为黄

饼。我国云南和新疆均为酸法浸出,浸出液处理工艺流程基本相同,其回收铀的工艺为:浸出液→离子交换树脂吸附→硝酸盐淋洗→氢氧化钠沉淀→重铀酸钠产品。

本试验旨在针对我国某新建地浸采铀矿山铀矿石浸出液铀回收工艺进行研究,通过离子交换树脂的选择、吸附、淋洗工艺参数的确定,为下一步地浸采铀工业试验的浸出液处理提供工艺参数。目前,已开始现场地浸采铀工业试验,浸出液回收工艺参

收稿日期:2009-06-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50574045);教育部博士点基金资助项目(20050674003)

作者简介:许春富(1972-),男,昆明理工大学博士研究生,研究方向为湿法冶金,(Tel)0871-5186166;

(E-mail)ynxuchunfu@126.com.

数与室内试验参数基本吻合。

1 离子交换树脂的选择

1.1 试验内容

离子交换树脂能从酸性介质中选择性地吸附铀。用适宜的淋洗剂又可使交换逆向进行,得到纯化而浓缩的铀溶液,再进行沉淀、过滤,得到最终的铀浓缩物产品。离子交换树脂选择的依据主要有两点:第一,树脂饱和吸附容量大;第二,树脂吸附曲线呈理想的“S”型、淋洗曲线铀浓度峰值高,淋洗所需淋洗剂体积小,无拖尾现象。

根据某地浸采铀矿山浸出液特点以及实验室矿石浸出情况,确定采用酸法浸出工艺。试验中选用三种阴离子交换树脂,分别为:201×7 强碱性阴离子交换树脂、D263 大孔树脂、TSF-3 阴离子交换树脂,取相同体积的树脂装入同样规格的离子交换柱

中,采用相同充分的吸附原液,吸附原液成分见表,控制相同的吸附和淋洗流速,进行吸附、淋洗对比试验,将 3 种树脂的饱和吸附容量、树脂残余容量、吸附曲线和淋洗曲线等进行对比,综合上述几个条件,选择合适的离子交换树脂。

1.2 试验结果及讨论

模拟配置吸附原液,成分见表 1,在相同条件下对 3 种树脂进行吸附、淋洗对比试验,根据试验结果作吸附、淋洗曲线见图 1-2,通过计算得到树脂饱和吸附容量和树脂残余容量见表 2。

表 1 吸附原液成分

成分	$U/(mg \cdot L^{-1})$	pH	$H_2SO_4/(g \cdot L^{-1})$	$SO_4^{2-}/(g \cdot L^{-1})$
含量	179.0	1.62	2.5	4.8

表 2 树脂吸附、淋洗试验结果

树脂型号	饱和体积 $/V_R$	穿透体积 $/V_R$	饱和容量 $/(mgU \cdot mL^{-1}, 湿 R)$	穿透容量 $/(mgU \cdot mL^{-1}, 湿 R)$	树脂残余铀容量 $(mgU \cdot mL^{-1}, 湿 R)$	淋洗体积 $/V_R$	合格液最高铀浓度 $/(g \cdot L^{-1})$
201×7	219	160	34.7	28.5	0.5	6.5	19.9
D263	166	72	22.8	12.8	0.6	6.5	14.6
TSF-2	222	160	34.4	28.0	0.5	6.0	19.4

注: V_R 表示树脂床体积。

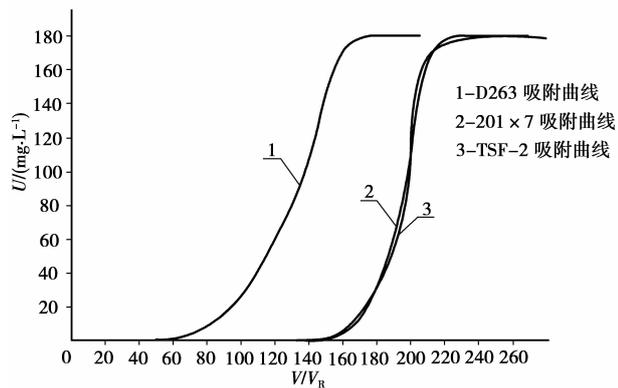


图 1 吸附曲线

从图 1-2 和表 2 可知:

1)201×7 树脂和 TSF-2 树脂的吸附曲线都呈“S”型,吸附正常,D263 的吸附曲线偏离“S”型,吸附状况不理想,所以从吸附曲线来看,201×7 树脂和 TSF-2 树脂比较合适。

2)3 种树脂的淋洗曲线形状基本相同,即淋洗所需的淋洗剂体积基本相同,但从合格液铀浓度峰值对比来看,以 D263 树脂淋洗所得合格液铀浓度峰值最低,201×7 树脂和 TSF-2 树脂淋洗所得合格液铀浓度峰值基本相同,且均高于 D263 树脂,所以,从淋洗情况来看,也是 201×7 树脂和 TSF-2 树脂比较合适。

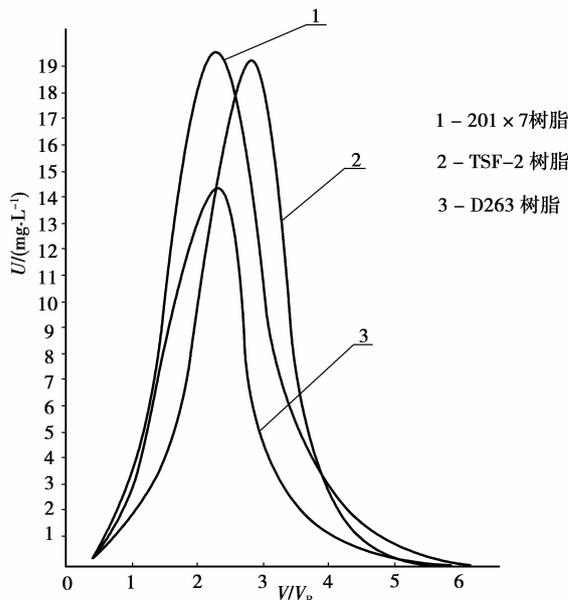


图 2 淋洗曲线

3)表 2 中所列 3 种树脂的穿透体积、饱和体积、吸附容量、穿透容量以及淋洗体积、合格液铀浓度各项参数中,所选的 3 种树脂以 201×7 树脂和 TSF-2 树脂性能较好,且相差不大,D263 不论吸附效果还是淋洗效果都比不上其它两种树脂。其中 201×7

树脂在生产矿山广泛应用,其树脂各项性能已得到很好的验证,是一种常用树脂;而 TSF-2 是一种较新型树脂,其性能需要在生产中进一步加以验证。根据上述情况,认为 201×7 强碱性阴离子交换树脂较为合适。

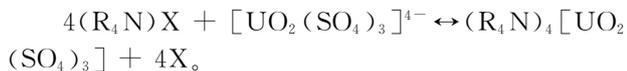
2 吸附试验

2.1 工艺流程及试验装置

利用离子交换树脂从溶液中除去可溶性离子的过程,在铀工业中通常称为吸附。离子交换吸附近年有一些新的发展^[10-13],地浸采铀中常用的离子交换吸附工艺有固定床吸附和流化床吸附两种。所谓固定床吸附,是指彼此相接触的树脂颗粒之间以及床层与器壁之间,在理论上不存在位置移动的离子交换过程。固定床离子交换的特点是设备结构简单,操作方便,树脂磨损小,适宜于澄清料液的处理。

本试验选择固定床离子交换吸附:先用转型剂给树脂转型,然后用清水对树脂进行清洗,此时,树脂转入吸附,吸附原液从上步进入底部流出,最后当树脂达到饱和时,用清水冲洗树脂中夹带的泥砂,送去淋洗。

采用 201×7 强碱性阴离子交换树脂吸附铀的化学反应如下:



采用试验选定的 201×7 强碱性阴离子交换树脂,进行吸附试验,吸附工艺流程见图 3,吸附试验装置见图 4。

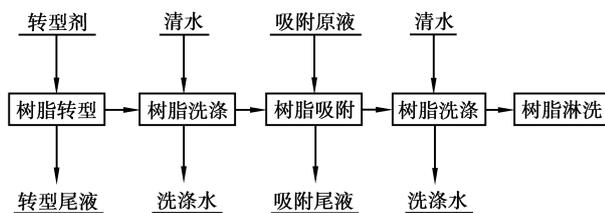


图 3 吸附工艺流程

2.2 试验条件

所用树脂为 201×7 强碱性阴离子交换树脂,树脂体积 25 mL,吸附原液成分分析见表 1。离子交换柱为 $\phi 10 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ 的玻璃管,床层高度为 310 mm,接触时间为 8 min,常温吸附。

2.3 操作步骤

1) 将贫树脂装入离子交换柱中,按图 4 所示连接吸附装置,检查装置是否漏水。

2) 配制转型剂,将树脂转型,转型结束后用清水洗涤。

3) 将吸附原液放入高位槽,分析吸附原液成分,调节适当流速,进行吸附试验,吸附原液从离子交换柱上部流进,底部流出,吸附尾液进入量筒,按一定体积取样计量,分析吸附尾液中的铀浓度等。

4) 试验过程中当吸附尾液铀浓度等于吸附原液

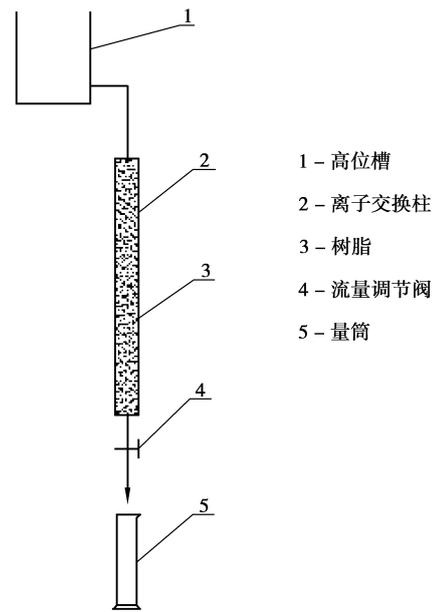


图 4 吸附试验装置

铀浓度的 2% 时,树脂穿透,当吸附尾液铀浓度等于吸附原液铀浓度时,树脂饱和,计算树脂饱和容量,并取树脂分析其饱和容量。

2.4 结果与讨论

根据试验数据作吸附曲线见图 5。

从图 5 可知:

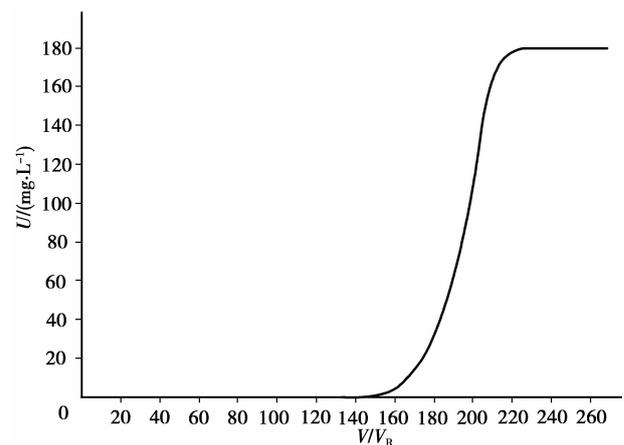


图 5 吸附曲线

1) 201×7 强碱性阴离子交换树脂吸附曲线为“S”型,吸附正常;

2) 吸附时树脂穿透体积为 $160V_R$ 穿透容量为 28.7 mgU/mL 湿 R ;

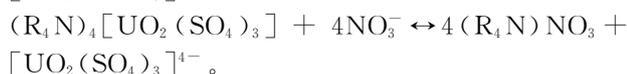
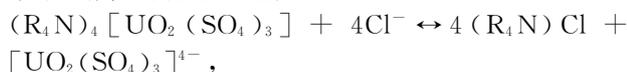
3) 吸附时树脂饱和体积为 $220V_R$ 饱和容量为 35.1 mgU/mL 湿 R 。

由以上结果可知,采用固定床离子交换吸附,吸附曲线为“S”型,有较好的吸附效果。

3 淋洗试验

3.1 工艺流程及试验装置

从饱和树脂上除去铀叫做淋洗,淋洗是吸附的逆过程。根据质量作用定律,吸附在树脂上的离子由溶液中另一种离子取代,通过提高取代离子的浓度来完成。典型的淋洗体系是稀的硝酸盐或氯化物溶液,淋洗时化学反应如下:



用选定的 201×7 阴离子交换树脂,选择合适的参数,进行淋洗试验,淋洗试验工艺流程见图 6,淋洗试验装置与吸附试验装置相同(见图 4)。

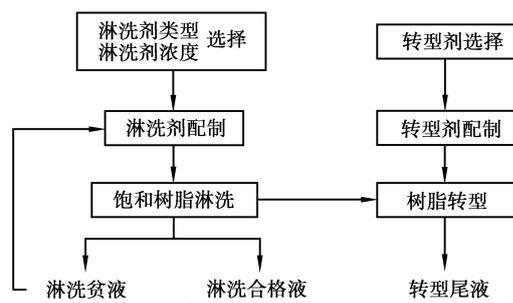


图 6 淋洗工艺流程

3.2 试验条件

采用 0.9N $NH_4NO_3 + 0.1N HNO_3$ 作为淋洗剂,树脂体积 23 mL,树脂床层高 29 cm,淋洗接触时间为 30 min。

3.3 操作步骤

- 1) 配制淋洗剂,放入高位槽;
- 2) 调节淋洗流量,用量筒计量合格液并按一定体积取样,分析合格液中铀浓度;
- 3) 当淋洗流出液中铀浓度低于 100 mg/L 时停止淋洗试验。

3.4 结果及讨论

根据试验结果作淋洗曲线,见图 7。

从图 7 可知:

- 1) 淋洗曲线合格液铀浓度峰值高,曲线狭窄,为理想的淋洗曲线;
- 2) 淋洗合格液体积 $3.0 V_R$,平均铀浓度约为 10 g/L;
- 3) 贫树脂残余铀量 0.5 mg U/mL 湿 R;由树脂残余铀量可见淋洗效果较好;
- 4) 淋洗开始阶段流出液和淋洗结束阶段流出液铀含量低、淋洗剂成分含量高,返回淋洗工序用作配制淋洗剂。

4 淋洗剂的选择

4.1 试验条件

树脂选择性吸附浸出液中的铀达到饱和之后,

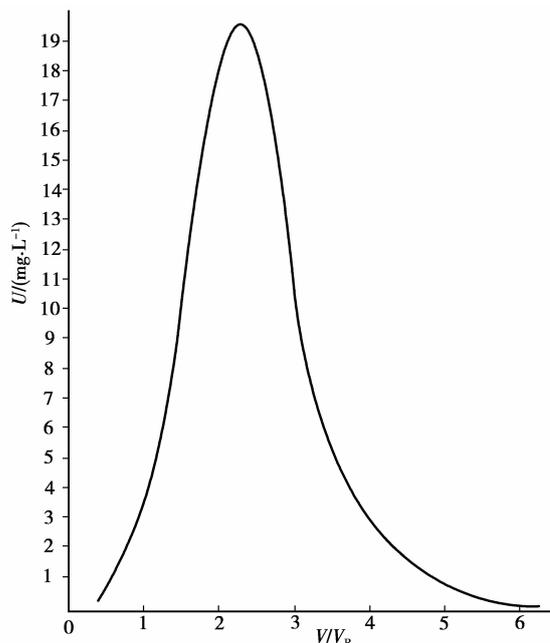


图 7 淋洗曲线

饱和树脂经洗涤进入淋洗工序。一种好淋洗剂的重要指标是价廉,除此之外是淋洗效果等。而且不同的树脂类型也需要不同的淋洗剂,对类似试验中所选用的 201×7 强碱性阴离子交换树脂而言,国内外使用较多的淋洗剂是硝酸盐和氯化物,但由于树脂中含有的硫酸铀酰阴离子络合物容易水解而沉淀,淋洗时需要在淋洗剂中加酸。通常,0.1 N 浓度的酸就足够了,酸度太高会使成本增加,因为此种酸需要在沉淀工序中加以中和。

试验中选用 0.9N $NH_4NO_3 + 0.1N HNO_3$ 、1N $NH_4NO_3 + 0.1N H_2SO_4$ 、1.2N NH_4NO_3 、0.9N $NaNO_3 + 0.1N HNO_3$ 、1N $NaNO_3 + 0.1N H_2SO_4$ 、1N $NaCl + 0.1N H_2SO_4$ 六种淋洗剂进行淋洗对比试验。

4.2 操作步骤

- 1) 选择六根相同规格的离子交换柱,装入相同体积的同一种饱和树脂;
- 2) 配制淋洗剂,放入高位槽;
- 3) 调节相同淋洗剂流量,开始淋洗试验;
- 4) 取样分析淋洗流出液中铀浓度,直到流出液铀浓度小于 100 mg/L 时淋洗结束。

4.3 试验结果及讨论

根据淋洗试验结果作淋洗曲线如图 8 所示。从图 8 可以看出,采用硝酸盐淋洗比氯化钠淋洗效果好,淋洗曲线峰值高,曲线陡,淋洗合格液铀浓度高,所需淋洗剂体积小,而且用氯化钠淋洗会带入 Cl^- ,并不断积累,最终影响产品质量;另外,用硝酸盐加硫酸淋洗也会带入 SO_4^{2-} ,并会不断积累,最终也会影响产品质量。所用硝酸盐加硝酸作淋洗剂具有较多优点,考虑地浸采铀工艺特点,选用 0.9N $NH_4NO_3 + 0.1N HNO_3$ 作淋洗剂。

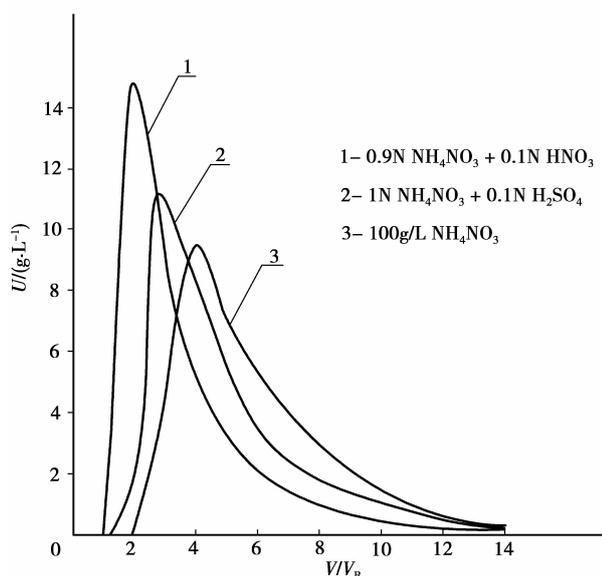


图 8 淋洗曲线

5 结 论

通过对多种条件试验,对离子交换树脂的选择、吸附、淋洗工艺参数等进行了选定,得到了初步结论如下:

1) 经过 3 种离子交换树脂的吸附、淋洗对比试验,从树脂的吸附容量、吸附曲线、淋洗曲线等多方面进行对比、分析,认为 201×7 强碱性阴离子交换树脂和 TSF-2 阴离子交换树脂的吸附容量相差不多,且都比较大,吸附曲线、淋洗曲线都比较理想,综合上述这些参数,认为两种树脂都适合,但考虑到 TSF-2 是一种较新型树脂,某些性能需要进一步证实;而 201×7 则已应用于矿山多年,其各项性能已得到证实,所以确定了浸出液处理工艺中选用 201×7 强碱性阴离子交换树脂;

2) 通过对选定的树脂进行的吸附、淋洗试验,认为采用固定床离子交换吸附工艺比较合适。推荐的吸附、淋洗工艺参数如下为①吸附工艺参数:吸附原液空塔线速度 3 m/h;接触时间 8 min;树脂饱和和吸附容量 > 32 mgU/mL;常温;②淋洗工艺参数:淋洗剂 0.9N NH₄NO₃ + 0.1N HNO₃;淋洗剂空塔线速度 0.5 m/h;接触时间 30 min;常温。

3) 6 种淋洗剂的淋洗对比试验结果表明,与其它五种淋洗剂比,0.9N NH₄NO₃ + 0.1N HNO₃ 用作淋洗剂时淋洗合格液铀浓度峰值高,所需淋洗剂体积小,选择作为本工艺的淋洗剂。

参考文献

[1] 胡凯光, 陈祥标, 谢水波, 等. 地浸采铀工艺中氯离子的作用及其影响[J]. 矿业研究与开发, 2006, 26(3):43-45.
HU KAI-GUANG, CHEN XIANG-BIAO, XIE SHUI-BO, et al. The action of chlorine ion and its influence on lixiviation in in-situ leaching of uranium[J]. Mining Research & Development, 2006, 26(3):43-45.

[2] 张建国, 王海峰, 姜岩, 等. 美国碱法地浸采铀工艺技

术概况[J]. 铀矿冶, 2005, 24(1):6-13.

ZHANG JIAN-GUO, WANG HAI-FENG, JIANG YAN, et al. Introduction to the development of alkaline in-situ leaching of uranium in America [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2005, 24(1):6-13.

[3] 阙为民, 王海峰, 田时丰 等. 我国地浸采铀研究现状与发展[J]. 铀矿冶, 2005, 24(3):113-117

QUE WEI-MIN, WANG HAI-FENG, TIAN SHI-FENG, et al. Research status and development of in-situ leaching uranium techniques in China [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2005, 24(3):113-117.

[4] 王海峰. 原地浸出采铀技术与实践[M]. 北京:原子能出版社, 2001.

[5] 斯托弗 D E. 斯密斯兰奇矿的地浸采铀技术[J]. 世界采矿快报, 1998, 34(14):35-39.

STOVER D E. In-situ leaching in Smith Ranch uranium mine [J]. World Mining Express, 1998, 34(14):35-39.

[6] ZIELINSKI R A, MEIER A L. The association of uranium with organic matter in Holocene peat: An experimental leaching study [J]. Applied geochemistry, 1988, 3(6): 631-643.

[7] ANAND RAO K, NATARAJAN R, PADMANABHAN N P H. Studies on recovery of copper, nickel, cobalt and molybdenum values from a bulk sulphide concentrate of an Indian uranium ore [J]. Hydrometallurgy, 2001, 62(2): 115-124.

[8] PRABHAKARAN D, SUBRAMANIAN M S. Selective extraction of U(VI), Th(IV), and La(III) from acidic matrix solutions and environmental samples using chemically modified Amberlite XAD-16 resin [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 379(3): 519-525.

[9] 赵伯毅. 反向流化床连续逆流离子交换技术(一) [J]. 铀矿冶, 2001, 20(2):85-92.

ZHAO BO-YI. The reverse flow fluidized bed technology for continuous counter-current ion exchange (I) [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2001, 20(2):85-92.

[10] SMIRNOV I P, MATVEEV A A. Scientific principles, technology, and equipment for hydrometallurgical processing of uranium and complex ores [J]. Atomic Energy, 2001, 91(4): 815-823.

[11] ALTAS Y, TEL H, ERAL M. Anion-exchange separation and determination of thorium and uranium in Eski?ehir-Beylikahir ore in Turkey [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999, 241(3): 697-641.

[12] EL-NADI Y A, DAOUD J A. sorption of uranium and thorium from sulphuric acid using TVEX-PHOR resin [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2005, 265(3):447-454.

[13] EL-NADI Y A, DAOUD J A, ALY H F. Modified leaching and extraction of uranium from hydrous oxide cake of Egyptian monazite [J]. International Journal of mineral processing, 2005, (76):101-110.

(编辑 张小强)