

文章编号:1673-0062(2008)04-0054-03

中国的铀矿冶水冶的工艺与设备的分析与讨论

詹 劲,雷泽勇*

(南华大学 机械工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:介绍了我国的铀矿冶水冶的工艺及其设备.相对详细地介绍了吸附法提取铀的工艺及设备在国内外的研究现状及发展趋势,展望了我国铀矿冶水冶的发展前景.

关键词:水冶;吸附法;离子交换设备

中图分类号:TL212 **文献标识码:**A

Analyzing and Discussing about the Techniques and Equipments of the Extractive Metallurgy of Uranium in China

ZHAN Jin, LEI Ze-yong*

(School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: In this paper, the techniques and equipments of the extractive metallurgy of Uranium in our country are both introduced. The current research situation and development trend at home and abroad of the techniques and equipments with the adsorption method to extract uranium are introduced in detail relatively. And the development vista of the extractive metallurgy in China is expected.

Key words: extractive metallurgy of uranium; adsorption method; iron - change equipments

现代社会的能源消耗量日益增大,而石化燃料却在日益减少,为了找到一种新型能源,世界各国都在开发清洁、卫生的新型能源.核能是一种清洁、经济、安全、可靠的能源.在一些石化燃料能源短缺的国家,已选定核能作为国家解决能源需求的主能源.例如:1994年核电在电力总供电量中所占百分数.法国为75.29%,比利时为55.77%,瑞典为51.13%,韩国为35.48%,日本为27.2%,美国为21.98%.世界各国都在加大对天然铀的

开采,研究天然铀的提取技术和设备.

从铀矿石中提取铀的工艺过程,是天然铀生产的重要步骤.主要产品有重铀酸铵(俗称黄饼)和三碳酸铀酰铵等.常规的铀提取工艺一般须经下述单元操作:铀矿石的破碎、磨细;矿石浸取、矿浆的固液分离;铀浓缩物的提取与纯化;铀的沉淀.在这个流程中,最关键的环节是铀浓缩物的提取与纯化.文中主要阐述了铀矿石的溶浸提取的工艺及设备,并介绍了吸附法提取铀的工艺及设

收稿日期:2008-09-16

作者简介:詹 劲(1985-),女,湖北红安人,南华大学机械工程学院硕士研究生.主要研究方向:现代设计理论与技术.*通讯作者.

备在国内外的研究现状和发展趋势。

1 铀矿石的浸取

铀矿石的浸取指用溶剂将矿石中的铀选择性溶解。铀矿石经浸取后,铀与大部分脉石分离,浸取液中铀与杂质的比例比原矿石中约提高10~30倍,浸取过程也是铀与杂质初步分离的过程。

铀矿石浸取方法一般有酸法和碱法。多数铀水冶厂采用酸法,少数用碱法,个别厂同时采用酸、碱两种流程。酸浸取法一般用硫酸作浸取剂,矿石中的铀和硫酸反应,生成可溶的铀酰离子(UO_2)²⁺和硫酸铀酰离子 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$;浸取时常加入氧化剂(常用二氧化锰、氯酸钠),以保持适宜的氧化还原电势(约450 mV),使四价铀氧化成六价,以提高铀的浸出率。含碳酸盐的铀矿石主要用碱法浸取,常用的浸取剂为碳酸钠和碳酸氢钠的水溶液,在鼓入空气的条件下,矿石中的铀与碳酸钠生成碳酸铀酰钠 $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$,溶于浸取液。

2 铀浓缩物的提取

浸出液中,不仅铀的含量低,而且杂质的种类多、含量高,必须将这些杂质去除才能达到要求。这一过程就叫铀浓缩物的提取。从水相中提取铀,有两大主要方法:离子交换法和溶剂萃取法。

2.1 离子交换法提取铀

离子交换法,是指用离子交换剂将铀吸附,当树脂吸附饱和达到和后,经水洗,再用淋洗剂将铀从树脂上淋洗下来的提取方法。离子交换法是一种独特有效的化学分离方法,它具有分离选择性强、浓缩倍数高、操作方便等特点,它的关键技术因素有两个:离子交换剂和离子交换设备。

2.1.1 离子交换剂

一般用离子交换树脂作为离子交换剂。离子交换树脂一般呈现多孔状或颗粒状,其大小约为0.1~1 mm,根据离子性质可分为两大类:阳离子型和阴离子型。在铀矿冶水冶工艺流程中,通常采用阴离子交换树脂。但是,当浸出液中 $Q(\text{Cl}^-) > 2 \text{ g/L}$ 时,对生成硫酸铀酰阴离子配合物产生不利影响,并且随着 $Q(\text{Cl}^-)$ 的增加,树脂对铀的吸附量成比例下降^[1]。即,当浸出液中氯离子浓度较高时,常用阴离子交换剂不能有效浓缩分离铀。国内外的研究者企图用阳离子交换树脂从氯离子浓度较高的浸出液中回收铀。因此在树脂的合成及应用方面作了大量的研究工作,特别是前苏联取

得很大进展,并有了工业应用^[2]。核工业北京化工冶金研究院研究了用SL2406阳离子交换树脂从含氯化物较高的铀矿硫酸浸出液中提取铀^[3]。由于在酸性介质中,SL2406树脂吸附铀和 Fe^{3+} ,而不吸附 Fe^{2+} ,所以吸附前必须将浸出液中 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ;此外,负载铀的SL2406树脂只能用碱性溶液淋洗。这样就使得工艺流程较长,操作复杂,而且树脂周期性地酸碱性介质中吸附淋洗,增加了树脂的损耗。同时,碱性淋洗合格液后处理工序又较复杂。为了克服上述不足,核工业北京化工冶金研究院铀工艺所、有机所的科研工作者以抗氯离子干扰为目的,在对树脂的结构官能团以及它们的空间位置进行了大量研究工作的基础上,成功合成了SLD-225b新型阴离子交换树脂,用于含氯离子较高的硫酸浸出液中回收铀。

2.1.2 离子交换设备

离子交换法的工业应用是通过以离子交换设备为主体组合配套而成的离子交换装置来实现的^[4]。因此,离子交换设备是该技术的关键因素之一。离子交换设备的种类繁多、特点各异^[5],但是,根据吸附时树脂床的状态和设备的操作特点,从广义上可分为两大类:流化床离子交换设备和密实床离子交换设备。流化床离子交换设备就是指吸附树脂需要转移的离子交换设备,密实床离子交换设备是指吸附树脂相对固定,不需转移的离子交换设备。上世纪50年代初,密实床离子交换设备用于铀的回收首先在南非获得成功,随后在澳大利亚和加拿大等国得到应用。早期的这类设备由于采用循环操作,树脂利用率低;流速受到限制,处理量低;通常是多塔串联操作,因此阀门多,管线复杂,辅助设备多,占地面积大。从上世纪60年代开始,连续逆流离子交换技术得到应用,这被认为是离子交换技术发展史上的一个里程碑。连续逆流离子交换设备的主要特点是能处理稀矿浆或浑浊液,在60、70年代是研究的热门课题,包括美国、加拿大、南非、前苏联等国家都研制了不同特点的这类设备。但自80年代以后,这方面的研究工作投入不多,也未见报道有重大进展或有变革意义的设备出现和应用。80年代以后,随着低成本的地浸、原地爆破浸出和堆浸提铀工艺的广泛应用,适合处理清液、结构简单、操作稳定、传质效率更高的固定床设备重新受到重视,并且有了新的发展。在美国的铀地浸矿山,普遍使用一种改进型的固定床吸附设备,吸附流速可达35 m/h,负载树脂槽罐车运输转移到专用淋洗设

备,采用传统的三段淋洗工艺淋洗。

目前,在我国从矿石提取铀的企业中应用的离子交换设备主要有两种:密闭式多塔串联离子交换设备和密实移动床离子交换设备。这两种设备的相同之处是,吸附操作时树脂床层保持相对固定,即树脂床处于“固定(或轻微悬浮)”或“密实”状态,而且,两者均要求所处理的浸出液为清液。但是,它们在结构、运行方式和所需配套设施等方面则有较大差别。

密闭式多塔串联离子交换设备属于固定床离子交换设备,由原核工业第六研究所设计,采用的工艺是:多塔连续串联吸附和多塔串联淋洗。它能处理铀浓度变化较大的浸出液。在使淋洗合格液浓度达到较高水平的基础上,取消了传统固定床工艺中的一次贫和二次贫淋洗液。工作时,吸附、淋洗在同一设备内进行,树脂不需要转移。具有设备结构简单、操作管理方便、树脂磨损少等优点。但是,由于操作方式和进、出液系统的结构的原因,该设备存在一些缺点:1)树脂床层容易堵塞,影响正常运行;2)上进料布液器容易堵塞,影响设备的单位处理能力;3)存在设备管线复杂、阀门多、树脂利用率相对较低等弊端;4)多塔串联使用,增加了设备的投资,还使操作复杂化。

由于这些限制,密闭式多塔串联离子交换设备目前主要用于部分堆浸矿山。

密实移动床离子交换设备是由核工业北京化工冶金研究院于20世纪90年代通过消化吸收与自行开发相结合的方式研制开发的。该设备结合了固定床和流化床的一些特点,如吸附在单塔设备中进行,吸附流速大而吸附过程中树脂床层又能保持相对固定,适合处理大流量、低浓度的浸出液,如地浸矿山或原地爆破浸出的浸出液。普遍认为,密实移动床的最大优点是,该设备及其配套设备组成一套完整的系统,兼有树脂转型、淋洗剂返回利用和饱和再吸附等功能,使得在浸出液浓度和树脂容量都不高的情况下,通过该工艺仍然获得较高浓度的淋洗合格液和高质量的产品。但是,该设备的使用也有局限性:

- 1)只能处理较低浓度的浸出液,否则树脂的排、加频繁,运行不够稳定;
- 2)需要有配套的树脂转型和饱和再吸附设施,这样就增加了树脂投入量和投资,并使流程延长;
- 3)树脂需要在设备间转移,损耗较高。

这两种设备都有明显的局限性。针对这种情况,借鉴美国地浸矿山离子交换设备的吸附操作模

式,南华大学与核工业北京化工冶金研究院共同研制出了ZLX型离子交换设备。ZLX型离子交换设备为塔式,它的塔顶进液系统在机械结构上有液流缓冲设计,可缓解进料液对树脂床层的冲击;塔底排液装置采用穿孔筛板和粗、中、细三层砂子过滤,在保证有足够过滤排液面积的前提下,不堵塞,不漏树脂。塔顶设置压力表、排空口、进空口、反冲液出口、浸出液、淋洗剂进口,塔底设置吸附尾液、淋洗液出口,反冲水进口和树脂排放口。该设备既能用于吸附又能用于淋洗。工作时树脂不转移,多塔串联、密闭操作。ZLX型离子交换设备兼有密闭式多塔串联离子交换设备和密实移动床离子交换塔这两种设备的优点,它既能应用于地浸和原地爆破浸出,也能应用于堆浸,可适用于不同 $\rho(U)$ 的浸出液处理。此外,该设备吸附流速高、处理量大,在低流速下也能稳定运行。而且,它结构简单,操作方便,制造成本和运行费用都较低。

2.2 溶剂萃取法取铀

溶剂萃取法,即用有机溶剂把浸出液中的铀通过溶解分离出来的方法。萃取法提取处理的溶液是体积大、铀浓度低、杂质含量高的稀溶液。在铀的萃取工艺中常用的溶剂为有机磷与烷基胺类萃取剂有磷酸三丁酯(TBP)、二(2-乙基己基)磷酸,三辛胺等。我国大多应用淋萃流程。我国某铀矿的铀提取工艺就是溶剂萃取法。

3 结语

目前我国从矿石提取铀的全部企业中(不含碱法水冶厂),采用离子交换法生产的铀矿山占一半以上(其中尚有部分企业是采用离子交换、萃取联合法)。并且,由于今后所处理矿石的品位的日益下降,离子交换法所占比例将日益上升。因此,离子交换剂与离子交换设备的发展对我国的铀矿冶工业的发展有着重要影响。现今应用得最多的离子交换设备是固定床设备。它具有设备结构简单、操作管理方便、树脂磨损少等优点,同时存在设备管线复杂、阀门多、树脂利用率相对较低等弊端^[7]。使用单一交换柱虽然操作简单,但是不能连续生产;使用多柱串联虽然可实现连续生产,但必然会增加设备的投资,而且还会使操作复杂化。固定床设备的弊病限制了它的发展,必然面临新型设备的严酷挑战。为适应现代化生产的要求,离子交换设备将会发展成一类集交换再生于一体,变间歇操作为连续运行,改手动运作为自动控制的新型复合设备,这是产业变革与高新技术

(下转第59页)

表3 不同剂量,不同包装方式对鲜黄花菜保鲜效果的影响

Table 3 The influence of different dosage and different packing methods on keeping fresh for the fresh day lily

剂量/kGy	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0
真空包装贮存天数/d	7	5	5	4	4	3	2	2	2
扎口包装贮存天数/d	5	5	4	4	4	4	2	2	2

2.4 不同剂量率对鲜黄花菜保鲜效果的影响

通过对同一辐照剂量不同剂量率对鲜黄花菜保鲜效果的研究表明:同一辐照剂量不同剂量率对鲜黄花菜保鲜效果没有明显的差别。

3 小结

鲜黄花菜采用不同包装材料、不同包装方式包装后,然后进行不同剂量、同一吸收剂量不同剂量率辐照,在不同储存条件下研究这些因素与保鲜效果的关系表明:1)鲜黄花菜保鲜效果与储存温度有关,低温储存更有利于鲜黄花菜保鲜;2)鲜黄花菜保鲜效果与辐照剂量有关,低剂量优于高剂量;3)不同包装材料对鲜黄花菜保鲜也有关系,聚乙烯材料包装鲜黄花菜比较有利于保鲜,真空复合膜袋不适合鲜黄花菜的包装;4)真空包装与扎口包装在室温条件下对鲜黄花菜的保鲜效果

基本相同;5)同一剂量,不同剂量率辐照鲜黄花菜对其保鲜效果没有显著差异。

参考文献:

- [1] 王树元. 黄花菜的药膳兼用[J]. 中国烹饪, 1990(8): 47-48.
- [2] 潘 焱. 黄花菜保鲜与保健功能的研究[D]. 杭州:浙江大学博士学位论文, 2006.
- [3] Ding Chang - Kui, Chachin Kazuo, Hamauzu Yasunori, et al. Effects of storage temperatures on physiology and quality of loquat fruit[J]. Postharvest Biology and Technology, 1998, 14(3): 309-315.
- [4] 关学雨. 辐照莱阳梨贮藏期生理生化指标的研究[J]. 核农学通报, 1993, 14(3): 120-123.
- [5] 许金芳, 孙立荣, 郭玉秋, 等. ^{60}Co - γ 射线辐照糯米贮藏保鲜研究[J]. 山东农业科学, 2003(4): 45-46.

(上接第56页)

发展的必然结果^[7]. ZLX型离子交换设备有望成为这种新型复合设备. 离子交换设备的发展必然会推动我国的铀矿冶工业的发展.

我国的铀矿冶工业是从上世纪50年代末期开始建设和发展起来的. 在不长的时间内, 形成了完整的铀矿采冶体系. 到目前为止, 我国铀矿冶生产已经形成了以地浸、堆浸等加工工艺为主, 常规搅拌浸出工艺为辅的新格局^[8]. 21世纪, 我国铀矿冶面临新的挑战, 但是挑战之中也蕴含着机遇, 把握机遇, 实现经济与环境的协调发展, 才能让我国铀矿冶技术水平步入世界先进之林.

参考文献:

- [1] 梅里特 R C. 铀的提取冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 1978.
- [2] Batulin J, Cardenas G, Maturana H, 等. 几种对铀有特效的磷酸化树脂的合成和吸附性能[J]. 尚殿英, 译.

湿法冶金, 1983, 2(3): 66-71.

- [3] 胡 军, 王肇国, 迟仁清, 等. 用 SL-406 阳离子交换树脂从氯化物含量较高的硫酸浸出液中提取铀[J]. 铀矿冶, 1994, 13(4): 228-234.
- [4] 官传文. 离子交换设备在我国铀提取工艺中的应用(待续)[J]. 铀矿冶, 2004, 23(1): 31-34.
- [5] 姜志新, 谌竞清, 宋正孝. 离子交换分离工程[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992.
- [6] 钟平汝, 雷泽勇, 曾毅君. ZLX-1600型离子交换设备的研制[J]. 铀矿冶, 2006, 25(3): 144-147.
- [7] 张永珍, 孙 燕, 马海燕, 等. 新型离子交换设备及其发展趋势[J]. 环境科学研究, 1996, 9(6): 38-40.
- [8] 曾毅君, 牛玉清, 张飞凤, 等. 中国铀矿冶生产技术的发展综述[J]. 铀矿冶, 2003, 22(1): 24-28.
- [9] 张晓文, 周耀辉, 刘耀池, 等. 我国铀矿冶工业与技术进步[J]. 中国矿业, 2003, 12(12): 4-6.
- [10] 阙为民, 王海峰, 牛玉清, 等. 中国铀矿采冶技术发展与展望[J]. 中国工程科学, 2008, 10(3): 44-53.