

文章编号:1673-0062(2016)04-0028-04

某火山岩型铀矿石微波预处理搅拌浸出实验研究

杨雨山,丁德馨,胡 南,喻 清,李 峰

(南华大学 核资源工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:选用富含铁的火山岩型铀矿石,对其进行微波预处理,然后,在常温常压下进行搅拌浸出.考察微波预处理浸出铀的效果,并比较微波预处理前后矿物粒度、硫酸浓度、液固比、搅拌时间对浸出率的影响.结果表明:微波预处理后,硫酸的消耗量未增加,浸出所需时间缩短,矿物粒度较大时仍能获得相对较好的浸出率;与对照组相比,铀浸出率有所提高,微波预处理该铀矿石可行.微波预处理后,该铀矿石最佳的浸出工艺条件为矿物粒度-150 μm 、硫酸浓度 20 g/L、液固比 3L/kg、搅拌时间 9 h.

关键词:微波预处理;含铁铀矿石;搅拌浸出;工艺参数

中图分类号:TD953

文献标志码:B

Experimental Study on Sulfuric Acid Leaching of a Volcanic Uranium Ore Employing Microwave Pretreatment

YANG Yu-shan, DING De-xin, HU Nan, YU Qing, LI Feng

(1. School of Nuclear Resources Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: An iron-rich volcanic uranium ore which was prepared for agitation leaching at ambient temperature and pressure was pretreated by microwave heating. The effect of microwave extraction from uranium ore was investigated, and after microwave pretreatment, the influence factors including mineral particle size, sulfuric acid concentration, liquid-solid ratio, leaching time were compared with untreated. The results showed that the sulfuric acid consumption didn't increase but the needed leaching time did shorten after microwave pretreatment, as the mineral particle size which could gain relatively superior leaching rate although it was large; Compared with control group, the leaching rate of uranium increased, therefore, it was feasible to use microwave pre-treat this uranium ore. The optimal leaching process parameters were 150 μm particle size, 20 g/L acid concentration, 3 L/kg liquid-solid ratio, and 9 hour agitation time.

key words: microwave pretreatment; uranium ore containing iron; agitation leaching;

收稿日期:2016-03-29

基金项目:核能开发科研项目;国家自然科学基金重点基金资助项目(U1401231);湖南省教育厅项目(10C1137)

作者简介:杨雨山(1982-),男,湖南常德人,南华大学核资源工程学院讲师,博士研究生.主要研究方向:微波冶金、铀资源开发与利用.

process parameters

近年来,利用微波辐射技术从矿石中提取有价金属是冶金领域的研究热点,采用微波加热来预处理矿石,微波选择性加热的特性会使矿石内部产生热应力,导致颗粒间边界断裂,促使矿物颗粒单体解离,并改善矿石的可磨性,有利于浸出率的提高^[1-9].

我国铀矿资源矿石种类繁多,铀矿石中除了沥青铀矿、品质铀矿等铀矿外,经常含有磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿等热活性矿物^[10-11].这些含铁矿物具有良好的吸收微波特性,国内外研究结果表明含铁矿石经微波辐射后内部缺陷和裂纹明显增多^[12-14].因此,选用含铁铀矿石来进行微波加热预处理最可能达到优化浸出的效果.现阶段,国内外采用微波技术辅助提取铀金属的试验研究还比较少,除几篇零星的研究报道外,仅有少数学者根据

微波加热的特点展望了其在提铀应用中的前景^[15-16].因此,在大规模开展铀矿石的微波辅助破磨、辅助浸出研究之前,有必要初步了解微波预处理铀矿石的浸出效果.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验矿石为富含铁矿物的铀矿石,取自我国南方某矿场堆场,为火山岩型铀矿石.该矿石的矿物成分复杂,主要脉石矿物有石英、绿泥石、蒙脱石、方解石和高岭石,主要铀矿物为沥青铀矿,赤铁矿含量达 3%.为分析该铀矿石化学成分,将缩分后的矿石磨至-74 μm,取样在南华大学铀矿冶重点实验室进行化学分析,结果见表 1.

表 1 矿石中各化学组成的质量分数
Table 1 Main chemical composition of granite uranium ore

(%)								
U	U(VI)	Fe	SiO ₂	Al	Mg	Ca	S	F
0.171	0.092	3.84	62.33	8.54	2.52	2.71	0.085	0.74

另外经化学方法测试,该铀矿石铀含量达 0.171%,U(VI)的比例为 54%,属于高品位铀矿.通过对该铀矿石铀金属品位,铀矿物及脉石矿物种类等分析,该矿石中碳酸盐等酸耗大的矿物成分较少,适合开展酸法浸出.

1.2 实验方法

1.2.1 微波预处理

采用频率为 2.45 GHz 的工业微波(连续波)对 5 kg 铀矿石进行辐照,辐照微波功率 10 kW,时长 15 s.辐照完成后矿石经均匀缩分后破磨至-250 μm、-150 μm、-106 μm、-74 μm.此外,按相同磨矿工序处理未经微波预处理的对照组.

1.2.2 搅拌浸出

称取一定量的铀矿石粉末若干份置于 250 mL 的三角烧瓶中,以不同的矿物粒度、液固比、硫酸浓度、浸出时间开展单因素试验,浸出在常温常压下进行.浸出结束后过滤,用 5 g/L 的稀硫酸洗涤滤渣两次.滤渣烘干后分析铀含量.

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度

硫酸浓度分别为 5、10、15、20、25 g/L,不添加

氧化剂,浸出 12 h,考察硫酸浓度量对浸出率的影响,结果见图 1.由图 1 可知,当溶浸剂浓度为 5 g/L 时,原矿浸出率只有 52.4%,此时由于硫酸浓度过低,未能使铀矿物完全溶解,浸出反应不充分.当硫酸浓度为 10 g/L,浸出率达到 84.1%,硫酸浓度超过 10 g/L 后,酸度对浸出率的影响减小,当硫酸浓度为 20 g/L 和 25 g/L 时,浸出率均达到 86.7%,因此,最合适的硫酸浓度为 20 g/L.经过微波加热预处理后,不同硫酸浓度时,实验组矿石浸出率都有所提高,硫酸浓度为 20 g/L,浸出率提高了 1.4%,达到 88.1%,而硫酸浓度为 5 g/L 时,浸出率提高了 4.3%,达到 56.7%,说明在浸出反应不充分的条件下,经过微波预处理后的矿石浸出率提高幅度较大,而当硫酸量充足,矿物完全溶解后浸出率之间差距变小.为正确反映微波预处理的效果,硫酸浓度不宜过低,此前确定的 20 g/L 硫酸浓度是合理的.郑瑛等对含粘土矿物较高的铀矿进行了微波加热酸浸研究,与常规浸出相比,微波强化浸出时铀矿中杂质 Al³⁺的浓度成倍增加,酸的消耗量也成倍的增加^[17].与对照组相比,本次实验中经微波辐射后硫酸的消耗量并未显著增加,可见对选用的含铁铀矿石进行微波预处理是可取的.

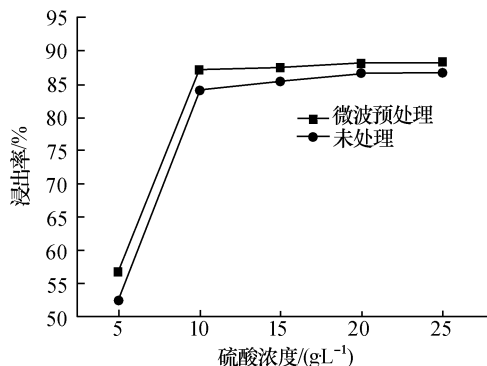


图1 硫酸浓度与浸出率的关系曲线

Fig.1 Relation curves of sulfuric acid concentration and leaching rate

2.2 矿物粒度

矿物粒度分别为 $-250\ \mu\text{m}$ 、 $-150\ \mu\text{m}$ 、 $-106\ \mu\text{m}$ 、 $-74\ \mu\text{m}$, 硫酸浓度为 $20\ \text{g/L}$, 浸出 $12\ \text{h}$, 考察矿物粒度对浸出率的影响, 结果见图 2。

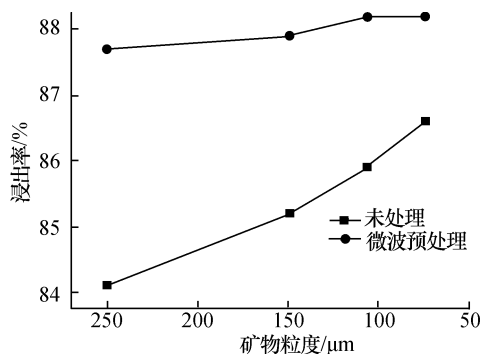


图2 矿物粒度与浸出率的关系曲线

Fig.2 Relation curves of mineral particle size and leaching rate

由图 2 可知, 矿物粒度从 $-250\ \mu\text{m}$ 下降为 $-74\ \mu\text{m}$, 对照组的浸出率随之提高。矿物粒度为 $-250\ \mu\text{m}$ 时, 浸出率为 84.1% , 矿物粒度为 $-74\ \mu\text{m}$ 时, 浸出率为 86.6% , 可见, 将矿物从 $-250\ \mu\text{m}$ 磨至 $-74\ \mu\text{m}$, 可提高浸出率 2.5% 。经过微波加热预处理后, 实验组浸出率都得到提高, 矿物粒度 $-250\ \mu\text{m}$ 时, 浸出率达到 87.7% , 较原矿提高了 3.6% , $-150\ \mu\text{m}$ 和 $-250\ \mu\text{m}$ 浸出率均达到 88.6% , 较对照组分别提高了 2.3% 和 1.6% 。但微波预处理后, 矿石进一步磨细, 浸出率提高程度不如对照组, 磨矿是为了使矿石中与脉石共生的有用矿物全部或大部分单体分离, 而微波加热矿石同样可以促使矿物的单体解离度提高, 粒度为 $-150\ \mu\text{m}$ 的浸出率只比粒度 $-250\ \mu\text{m}$ 高 0.9% , 说

明经微波预处理后, 矿物粒度对浸出率的影响程度减弱。这是因为微波辐射能使矿粒间产生热应力裂纹和孔隙与浸出剂反应, 从而优化了浸出效果。粒度越大, 反应界面越小, 该效应可能会越明显, 但矿物磨得很细, 反应界面增多后, 该效应会相应减弱。因此, 在达到工业生产的浸出率后, 不需要再将矿物磨得更细, 因为更细的粒度需要投入的磨矿设备和能耗, 相应的成本随之提高, 因此, 最佳的矿物粒度为 $-150\ \mu\text{m}$ 。

2.3 液固体积质量比

液固体积质量比分别为 1 、 2 、 3 、 4 、 $5\ \text{L/kg}$, 矿物粒度 $-150\ \mu\text{m}$, 硫酸浓度 $20\ \text{g/L}$, 浸出 $12\ \text{h}$, 考察液固体积质量比对浸出率的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 对照组液固体积质量比为 $1\ \text{L/kg}$ 时浸出率偏低, 增加到 $2\ \text{L/kg}$ 后浸出率明显提高, $3\ \text{L/kg}$ 时的浸出率最高, 达到 87.4% , 之后再增大液固体积质量比浸出率反而有下降趋势。考虑到液固体积质量比增大会使浸出剂的酸度变小, 从而影响浸出率, 其值不宜过大。经微波预处理后, 实验组的浸出率都得到小幅提高, 变化规律与对照组相似, 因此, 最佳的液固体积质量比为 $3\ \text{L/kg}$ 。

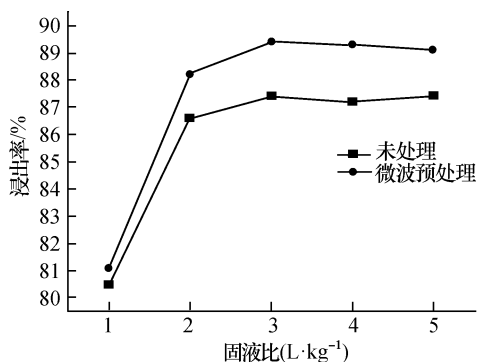


图3 液固比与浸出率的关系曲线

Fig.3 Relation curves of liquid-solid ratio and leaching rate

2.4 浸出时间

液固比为 $3\ \text{L/kg}$, 矿物粒度 $-150\ \mu\text{m}$, 硫酸浓度 $20\ \text{g/L}$, 分别浸出 $8\ \text{h}$ 、 $12\ \text{h}$ 、 $16\ \text{h}$ 、 $20\ \text{h}$ 、 $24\ \text{h}$, 考察浸出时间对浸出率的影响, 结果见图 4。由图 4 可知, 对照组在浸出反应开始前 $12\ \text{h}$, 浸出率随时间增加而增加, 浸出 $12\ \text{h}$, 浸出率达到 87.4% , 之后延长浸出时间, 浸出率几乎没有变化。经微波预处理后, 矿石浸出率在浸出反应前 $3\ \text{h}$ 达到 85.2% , 浸出反应 $9\ \text{h}$ 后, 浸出率可达 89.2% 。之后再延长浸出时间, 浸出率不再提高。可见, 微波加

热预处理矿石会明显影响浸出反应的时间,在浸出反应初期,浸出率上升的速度加快,铀矿石浸出率达到峰值的时间缩短了 3 h.赵云丰等采用微波辅助浸出方法,考察了微波加热 HNO_3 浸出 UO_2 颗粒,结果表明,与常规浸出方法相比,微波辅助浸出能提高铀的浸出率,缩短浸出时间^[18].采用微波预处理矿石,同样达到了缩短浸出时间的效果.对于经过微波预处理的矿石和未处理的矿石,最佳的浸出时间分别为 9 h 和 12 h.

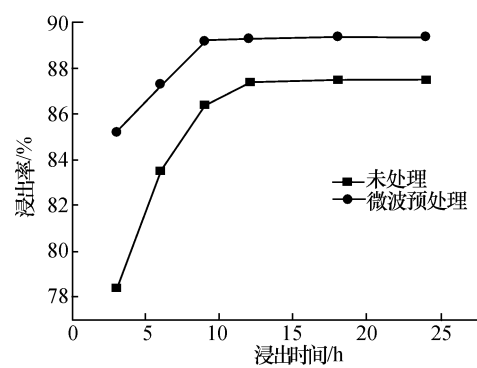


图 4 浸出时间与浸出率的关系曲线

Fig.4 Relation curves of leaching time and leaching rate

3 结 论

- 1) 对照试验结果证明,连续微波预处理可以提高该含铁铀矿石的浸出率.
- 2) 微波预处理对减少铀矿石磨矿工序,降低磨矿能量消耗,缩短浸出周期比较有利.微波预处理后,硫酸消耗量并未增加,微波预处理铀矿石可行;微波预处理后,粒度较大时仍然能获得相对较好的浸出率,矿石磨细后,微波预处理的浸出率的提升效果反而变得不明显;微波预处理后达到最终浸出率需要的时间明显减少,浸出周期缩短.
- 3) 未加入氧化剂情况下,微波预处理含铁铀矿石搅拌浸出的最佳工艺参数为:矿物粒度为 $-150\text{ }\mu\text{m}$ 、硫酸浓度为 20 g/L 、液固比为 3 L/kg 、搅拌时间 9 h .鉴于我国大部分铀矿山采用堆浸方法提取铀,为契合生产实际,仍需要开展微波预处理含铁铀矿石的堆浸试验,其工艺条件可参考搅拌试验工艺参数.

参考文献:

[1] 崔维,王仕兴,彭金辉,等.微波能技术在贵金属领域的应用与发展[J].稀有金属,2015,39(7):652-659.

[2] PENG Z, HWANG J Y. Microwave-assisted metallurgy [J]. International Materials Reviews, 2015, 60 (1): 30-63.

[3] PICKLES C A. Microwaves in extractive metallurgy: Part 2-A review of applications [J]. Minerals Engineering, 2009, 22(13): 1112-1118.

[4] VORSTER W, ROWSON N A, KINGMAN S W. The effect of microwave radiation upon the processing of Neves Corvo copper ore [J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 63(1): 29-44.

[5] KINGMAN S W, JACKSON K, BRADSHAW S M, et al. An investigation into the influence of microwave treatment on mineral ore comminution [J]. Powder Technology, 2004, 146(3): 176-184.

[6] SCOTT G, BRADSHAW S M, EKSTEEN J J. The effect of microwave pretreatment on the liberation of a copper carbonatite ore after milling [J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 85(4): 121-128.

[7] OLUBAMBI P A. Influence of microwave pretreatment on the bioleaching behaviour of low-grade complex sulphide ores [J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(1): 159-165.

[8] SCHMUHL R, SMIT J T, MARSH J H. The influence of microwave pre-treatment of the leach behaviour of disseminated sulphide ore [J]. Hydrometallurgy, 2011, 108 (3/4): 157-164.

[9] 陈伟,丁德馨,胡南,等.微波焙烧预处理难浸含金硫精矿[J].中国有色金属学报,2015,25(7):2000-2005.

[10] 姚振凯,郑大瑜,刘翔.多因复成铀矿床及其成矿演化[M].北京:地质出版社,1998.

[11] 覃慕陶,刘师光.南岭花岗岩型和火山岩型铀矿床[M].北京:地质出版社,1998.

[12] KUMAR P, SAHOO B K, DE S, et al. Iron ore grindability improvement by microwave pre-treatment [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2010, 16(5): 805-812.

[13] JAVAD KOLEINI S M, BARANI K, REZAEI B. The effect of microwave treatment on Dry Grinding Kinetics of Iron Ore [J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 2012, 33(3): 159-169.

[14] 付润泽,朱红波,彭金辉,等.采用微波助磨技术处理惠民铁矿的研究[J].矿产综合利用,2012(2):24-27.

[15] 郑大中,郑若峰,刘红英.微波辐射在提取铀金及环境保护中的应用[J].湿法冶金,2002,21(2):62-65.

[16] 刘秉国,彭金辉,张利波,等.微波加热技术在核工业中的应用[J].中国稀土学报,2008,26(8):948-953.

[17] 郑英,牛玉清,牛学军,等.粘土矿物在微波辐照下的酸溶性试验[J].铀矿冶,2001,20(3):209-211.

[18] Zhao Y, Chen J. Studies on the dissolution kinetics of ceramic uranium dioxide particles in nitric acid by microwave heating [J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 373(1-3): 53-58.