

从含铀硼镁铁矿酸浸液中 分离、富集铀的研究*

樊耀亭 吕秉玲

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

周正民

(郑州大学化学化工学院, 郑州 450052)

用吸附共沉淀法研究了从含铀硼镁铁矿的酸浸液中分离、富集铀的方法。讨论了吸附温度、pH值、吸附时间及空气流量等因素对分离富集铀的影响。实验结果表明, 溶液中的铀可从20 mg/L降至1 mg/L以下。

关键词 铀 分离 吸附 共沉淀 含铀硼镁铁矿

铀作为核工业的基本核燃料, 从含铀硼镁铁矿中分离、富集铀是综合开发利用的一项重要内容。含铀硼镁铁矿在铁阻溶剂的存在下, 硼、镁、铀及微量铁(2%—3%)经硫酸浸出后进入溶液。为了从酸浸液中分离提纯硼、镁产品, 需将溶液中的铀预先进行分离和富集, 以达到净化回收铀的目的。

从酸浸液中分离、富集铀的工业方法有离子交换法、溶剂萃取法、化学沉淀法和吸附共沉淀法^[1]等。由于吸附共沉淀法简便, 分离富集效果较好等优点, 在处理低浓度铀溶液时, 迄今仍得到广泛应用。为了使除铀工艺更好地与酸浸工艺衔接, 并从铀含量不高(20—200 mg/L)且体系中含有微量铁的酸浸液中回收和富集铀, 本文采用二氧化锰和体系自身所含的三氧化二铁作共同吸附剂, 以聚丙烯酰胺作絮凝剂, 研究用吸附共沉淀法分离、富集铀。

1 实验部分

1.1 原料及分析方法

混合精矿, 铀硼镁铁矿原矿石经选矿工艺所得的含铀、硼、镁、铁的混合精矿, 其组成(w)为: 8.10% B₂O₃, 49.76% Fe, 0.007%—0.008% U, 14.66% MgO, 2.17% SiO₂, 0.077%

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-11-29 收到修改稿日期: 1997-01-16

CaO, 0.62% Al₂O₃, 0.92% S₂

软锰矿粉,原矿石粉碎至粒径约为 0.125 mm, MnO₂ 质量分数为 60%; 其它试剂均为分析纯或化学纯

以偶氮胂(III)为显色剂,用分光光度法测定铀含量;以甘露醇为配位剂,用酸碱滴定法测定 B₂O₃ 含量; pH 值用 PHS-2 型酸度计测定。

1.2 实验方法

1.2.1 硫酸浸出液的制备 混合精矿(粒径约 0.08 mm) 100 g, 按液固质量比等于 3 计量加入 13%—15% 硫酸, 按精矿粉质量的 2% 计量, 分批加入 NaClO₃ 阻溶剂, 并在 90—95 °C 下搅拌 70 min, 热过滤, 洗涤, 滤液为含有硼、镁、铁、铀的混合液, 滤渣为铁精矿。将滤液冷却、过滤, 除去析出的硼酸后得酸浸液。

1.2.2 铀的分离、富集工艺 以混合精矿质量的 2% 计量, 在酸浸液中加入 NaClO₃ 或 1.5%—2.0% 的 MnO₂, 搅拌, 加热至 90—95 °C, 用 MgO 调节溶液 pH = 6, 使铁沉淀完全, 恒温下通入空气(空气流量/溶液体积 = 2—3), 反应 50—60 min, 降温至 70—80 °C 后, 计量加入 0.5%、分子量 *M* 为 400 万的聚丙烯酰胺作絮凝剂, 继续搅拌 5—10 min, 热过滤, 洗涤。滤渣为含富铀的氧化铁、氧化锰和氧化镁沉淀可集中处理。滤液为含有硼酸和硫酸镁的混合液, 可与硼酸和硫酸镁的分离工艺衔接。

1.2.3 铀的分离、富集流程 铀的分离、富集流程示于图 1。

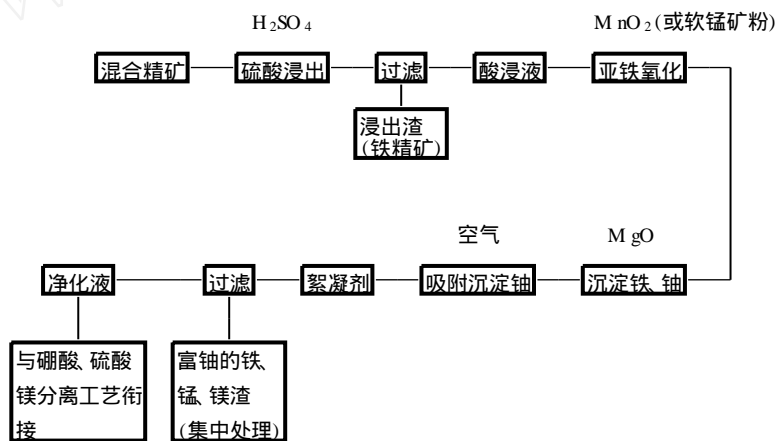
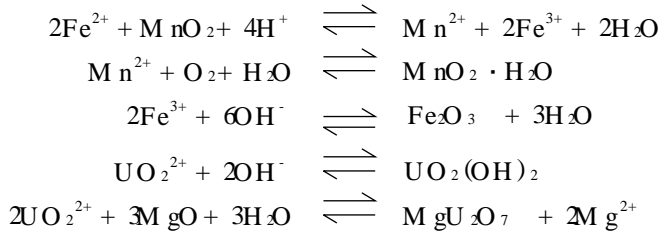


图 1 铀的分离、富集流程简图

2 结果和讨论

2.1 从酸浸液中分离铀、铁的主要反应

酸浸液中除含有硼、镁离子外, 还含有 2%—3% Fe²⁺ 和 15—20 mg/L 铀, 以 MnO₂ 为氧化剂, 在中性介质中及氧气存在下, 主要发生如下反应:



2.2 吸附温度的影响

在酸浸液中铀浓度、氧化剂及沉淀剂用量、溶液 pH 值及搅拌时间一定的条件下, 改变吸附反应温度。反应结束后, 趁热过滤、洗涤、分析净化液中铀含量并按下式计算铀的吸附率 Y_U :

$$Y_U = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中, m_0 、 m_1 分别为酸浸液和净化液中的铀含量。温度对吸附铀的影响示于图 2。由图 2 可知, 铀的吸附率随反应温度的升高而增加, 85 以后增加缓慢, 其最佳温度为 95。说明提高吸附温度有利于铀和铁的沉淀和吸附。

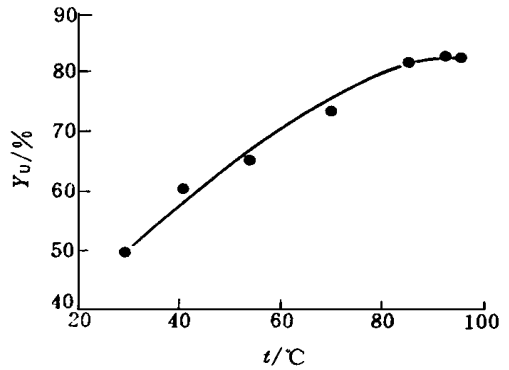


图 2 温度对铀吸附率的影响

$\beta_U = 15.08 \text{ mg/L}$,

$\rho_{\text{Fe}} = 24.3 \text{ mg/L}$, pH = 6, 搅拌 30 min

2.3 pH 值的影响

当酸浸液中其它条件一定时, 通过改变沉淀剂用量调节溶液 pH 值。反应结束后, 按前述方法分别测定净化液中铀和铁的含量。pH 值对铀、铁吸附率的影响示于图 3。由图 3 可知, 在该实

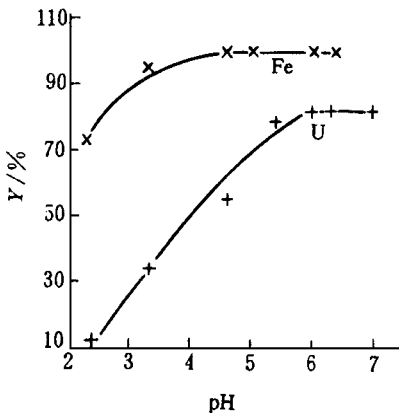


图 3 pH 值对 Y_U 和 Y_{Fe} 的影响

$\beta_U = 14.25 \text{ mg/L}$, $\rho_{\text{Fe}} = 22.7 \text{ g/L}$,

沉淀剂: MgO, 反应温度: 90—95, 时间: 30 min

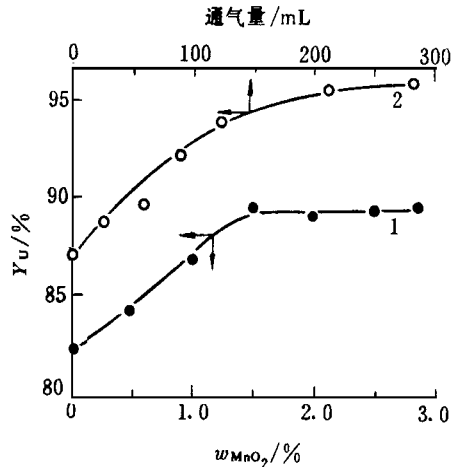


图 4 MnO_2 用量和空气流量对铀吸附率的影响

$\beta_U = 17.83 \text{ mg/L}$, $\rho_{\text{Fe}} = 25.3 \text{ g/L}$,

温度: 90—95, pH = 6, 反应时间: 50 min;

1——不通空气量, 2——通空气

验条件下,在 $\text{pH} = 7$ 时, Y_U 和 Y_{Fe} 随着 pH 值的升高而增加,当 pH 在 6 附近时,铀吸附率最佳。

2.4 MnO_2 和空气流量的影响

在酸浸液中,用 MnO_2 作为氧化剂,然后分别在通空气和不通空气下反应一定时间,过滤,洗涤,分析净化液中铀含量并计算铀吸附率,结果示于图 4。图 4(1)结果表明,加入氧化剂 MnO_2 以后,溶液中的 Fe^{2+} 可全部转化为 Fe^{3+} ,铀吸附率也明显提高。 MnO_2 (含量 85%) 的适宜加入量为 1.5%—2.0% (以混合精矿计),继续增加 MnO_2 用量,铀的吸附率无明显提高。在该体系中通入空气, (如图 4(2) 所示) 铀的吸附率可进一步提高。铀吸附率随空气流量的增加而增加,当溶液体积/空气流量 = 1—2—3 (V/V) 时,铀吸附率达最佳值 (95% 以上)。

在该体系中加入 MnO_2 后,溶液中 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , Mn^{4+} 则被还原为 Mn^{2+} 。在通空气条件下,随着沉淀剂的加入, pH 值的升高,溶液中部分 Mn^{2+} 被氧化为 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2], 新生成的 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可能对铀具有更好的吸附活性。由于 Fe_2O_3 、 MnO_2 和 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对铀的沉淀产物吸附共沉淀的结果,使得铀的吸附率显著提高,其净化程度较为完全。

2.5 搅拌时间的影响

搅拌时间主要影响铀的水解反应,以及 Fe_2O_3 和 MnO_2 对铀的水解产物吸附共沉淀的完全程度,其影响示于图 5。由图 5 可知,铀吸附率随搅拌时间增加而提高,45 min 后,铀吸附率增加缓慢,60 min 后趋于稳定,说明在该条件下,铀的水解反应、 Fe_2O_3 和 MnO_2 对铀的吸附共沉淀已进行得比较完全。

2.6 絮凝剂的影响

由于 Fe_2O_3 为胶状沉淀,使得该体系的固液分离过程变得相当困难,如果在该体系中加入适量聚丙烯酰胺作为絮凝剂,可有效解决上述问题。但絮凝剂加入过多,胶体粒子上的吸附点会被迅速占领,减少了架桥的可能性,絮凝效果反而降低 [4]。另外,适当提高絮凝操作温度,有利于粒子彼此间的碰撞、絮体的生成和长大,有利于絮凝;但温度过高,将引起聚合物分子链断裂,影响絮凝效果。

实验分别加入的分子量为 100 万、200 万、400 万和 500 万的聚丙烯酰胺,观察它对过滤性能的影响。实验结果表明,当 Fe_2O_3 对铀的水解产物吸附共沉淀完成之后,用 0.01% (以溶液体积计) 分子量为 400 万或 0.01%—0.05%、分子量为 500 万的粉状聚丙烯酰胺时, Fe_2O_3 沉淀迅速,絮凝快,较易过滤。但加入不同浓度的低分子量 ($M = 200$ 万) 的胶状聚丙烯酰胺时,絮凝效果欠佳。絮凝操作的最佳条件为: 选用分子量为 400 万的聚丙烯酰胺,加入量 (以溶液体积计) 为 0.25%—0.5%,絮凝温度 70—80,搅拌时间 5—10 min,在上述条件下,铀的浓度可从 15.89 mg/L 降至 1.83 mg/L ,铀吸附率达 88.48%。

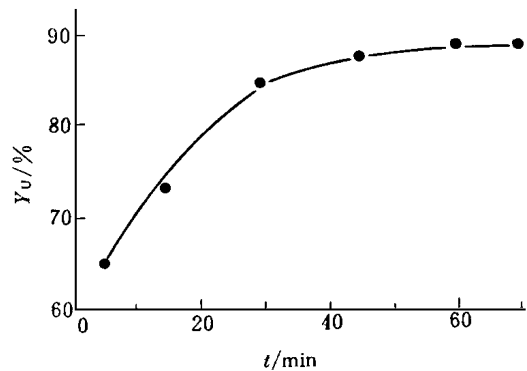


图 5 搅拌时间对铀吸附率的影响

$$\rho_U^0 = 15.28 \text{ mg/L}, \rho_{\text{Fe}} = 23.1 \text{ g/L},$$

沉淀剂: MgO , 反应温度: 90—95, $\text{pH} = 6$

2.7 正交试验

为进一步考察 MnO_2 和聚丙烯酰胺对除铀效果和絮凝效果的影响, 在单因素试验的基础上进行了四因素 (MnO_2 用量、空气流量、搅拌时间和聚丙烯酰胺用量) 四水平正交试验。固定实验条件为: 酸浸液 70 mL, 铀质量浓度为 17.89 mg/L , 铁质量浓度为 2.91 g/L , 反应温度 $90\text{—}95$; 氧化剂 MnO_2 , 沉淀剂 MgO , 溶液 $pH = 6$, 絮凝剂: 分子量为 400 万的聚丙烯酰胺, 絮凝时间 $5\text{—}10 \text{ min}$, 絮凝温度 $70\text{—}80$ 。

根据正交试验结果, 将铀吸收率随各因素的变化关系示于图 6。根据极差值大小确定影响铀吸附率的因素依次是搅拌时间、 MnO_2 用量、空气流量及絮凝剂用量。影响过滤性能的唯一因素是絮凝剂用量。由图 6 可知, 在本文条件下分离除铀的适宜条件为: MnO_2 (含量 85%) 用量 $1.5\% \text{—}2.0\%$, 空气流量 $150\text{—}200 \text{ mL/min}$, 反应时间 $50\text{—}60 \text{ min}$, 絮凝剂用量 $0.25\% \text{—}0.5\%$, 在该实验条件下, 铀吸附率可达 97%。

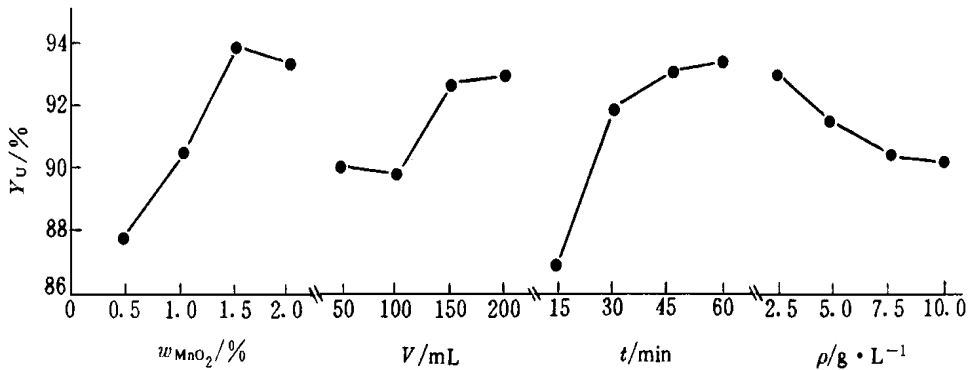


图 6 铀吸附率与各因素关系图

2.8 正交试验结果的应用

取酸浸液 350 mL, 溶液中铁的质量浓度为 24.5 g/L , 铀为 17.89 mg/L , 加入 7.45 g 软锰矿粉 (粒径 0.076 mm , MnO_2 含量 60%) 代替试剂级 MnO_2 , 搅拌, 加热至 $90\text{—}95$, 使 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} , 用 MgO 调节溶液 $pH = 6$, 使 Fe^{3+} 沉淀完全。通空气并搅拌 50 min , 空气流量 550 mL/min 。然后降温至 $70\text{—}80$, 加入 0.85 g 分子量为 400 万的聚丙烯酰胺 (2.5% 水溶液), 搅拌 10 min , 趁热过滤, 洗涤, 得到除铀的净化液及富铀的铁、锰、镁渣。净化液中铀含量 0.887 mg/L , 铀吸附率 95.04%。将除铀后的净化液进一步与硼酸和硫酸镁的分离工艺衔接, 可分别制备工业纯的硼酸和硫酸镁产品。

3 小 结

(1) 从含铀硼镁铁矿的硫酸浸出液中分离富集铀时, 利用体系自身所形成的 Fe_2O_3 , 用吸附共沉淀法可使铀从 15.08 mg/L 降至 2.67 mg/L , 铀吸附率达 82.28%。

(2) 在该体系中, 加入适量 MnO_2 , 并在通空气条件下, 用 Fe_2O_3 和 MnO_2 对铀的水解产物吸附共沉淀, 可使溶液中的铀含量从 20 mg/L 降至 1 mg/L 以下, 铀吸附率达 95% 以上。用软

锰矿代替试剂级 MnO_2 , 也可获得良好的除铀效果。

(3) 除铀工艺完成后, 在该体系中加入适量絮凝剂聚丙烯酰胺, 可使富铀的铁、锰、镁渣迅速沉降, 过滤性能得到显著改善。

参 考 文 献

- 1 复旦大学放射化学专业三结合编写组. 铀钍工艺过程化学. 上海: 上海人民出版社, 1976. 204
- 2 武汉大学, 吉林大学等校编. 无机化学(下册), 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1983. 440
- 3 尾方. 关于海水提铀的基础研究. 日本海水学会志. 1971, 24(5): 197—212
- 4 尹瑞, 陈振兴, 等. 水溶性聚合物. 第一版. 北京: 化学工业出版社. 1988. 213

STUDY ON SEPARATION AND RECOVERY OF TRACE URANIUM FROM ACIDIC EXTRACTIVE SOLUTION OF URANIFEROUS BORON MAGNESIOFERRITE

Fan Yao ting Lu Bing ling

(School of Chemical and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Zhou Zhongmin

(School of Chemical and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

ABSTRACT

The separation and recovery of trace uranium from the acidic extractive solution of uranium ferrous boron magnesioferrite has been studied by the adsorption coprecipitation. The effects of the reaction temperature, pH, reaction time, flow ratio of air, stirring speed and other factors have been discussed. The results show that uranium in the acidic extractive solution is reduced from 20 mg/L to less 1 mg/L.

Key words Uranium Separation Coprecipitation Uraniferous boron magnesioferrite