

含铀灰渣的多级逆流浸出工艺技术

王 孟^{1,2}, 王清良³, 邓 话², 黄永春², 于 涛¹

1. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 中核建中核燃料元件有限公司, 四川 宜宾 644000;

3. 南华大学 核资源工程学院, 湖南 衡阳 421001

摘要:在铀产品及核燃料元件制造过程中,各种可燃性废物经裂解焚烧减容处理而产生大量含铀灰渣。通过对含铀灰渣进行多级逆流浸出,考察灰渣预处理方式、灰渣粒度、浸出级数以及超声作用对溶解浸出效率的影响,结果表明:(1)含铀灰渣的预处理方式对溶解浸出过程有明显的影响,120℃烘干预处理灰渣比800℃煅烧预处理灰渣更易于浸出;(2)灰渣粒度对浸出过程无明显影响;(3)含铀灰渣经一级浸出后,铀质量分数从20%左右降至1.5%以下,二级浸出渣铀质量分数降至0.8%左右,三级浸出灰渣铀质量分数变化不大;(4)超声能明显强化含铀灰渣的溶解浸出过程,使一级浸出渣铀质量分数从1.26%降至0.34%,超声强化二级浸出渣铀质量分数可降至0.12%。

关键词:含铀灰渣;浸出;工艺技术;超声

中图分类号:TL212 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2019)03-0260-04

doi:10.7538/hhx.2018.YX.2018019

Multi-Stage Countercurrent Leaching Process of Uraniferous Ash

WANG Meng^{1,2}, WANG Qing-liang³, DENG Hua², HUANG Yong-chun², YU Tao¹

1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. China National Nuclear Corporation Jianzhong Nuclear Fuel Co. Ltd., Yibin 644000, China;

3. School of Nuclear Resource Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: During the manufacture of uranium products and nuclear fuel elements, a large amount of uraniferous ash was produced due to pyrolysis incineration of various combustible wastes. In this paper, multi-stage leaching process of uraniferous ash was researched and the effects of ash pretreatment, particle size, leaching times and ultrasonic on the leaching ratio were investigated. The following results are found: (1) the pretreatment method of uraniferous ash has obvious effect on leaching process and drying (120℃) pretreatment is superior to the calcination pretreatment ash (800℃), (2) the particle size of uraniferous ash has no obvious effect on the leaching process, (3) after first leaching of uraniferous ash, the mass fraction of uranium decreases from about 20% to below 1.5%, reaches to about 0.8% after secondary leaching, and almost remains the same after tertiary leaching, (4) ultrasonic can

收稿日期:2018-03-05;修订日期:2018-07-26

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ2322,2017JJ4010);四川省博士后科研项目特别资助项目(178203)

作者简介:王 孟(1979—),男,山西芮城人,博士,副教授,核燃料循环与材料专业,E-mail: wmeng020321@163.com

网络出版时间:2018-11-27;网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20181127.0932.010.html

significantly enhance the leaching of uraniferous ash to reduce the mass fraction of residual uranium from 1.26% to 0.34% after first leaching, and further reduces the value to 0.12% after secondary leaching.

Key words: uraniferous ash; leaching; process engineering; ultrasonic

铀产品及核燃料元件制造过程会产生各种可燃性废物,如废弃的劳保用品、清洁用品、纸张、包装容器、手套等,对这些可燃性废物通过裂解焚烧进行减容处理时,会产生大量含铀灰渣。研究含铀灰渣减容和铀的回收工艺技术,不仅能降低核废料库存,减小环保和安全压力,还会带来可观的经济效益,具有十分重要的实际意义^[1-4]。对含铀灰渣处理目前主要有硫酸熟化和硝酸浸取两种方法^[5-7]。采用硫酸熟化法浸后渣铀含量最低可达0.08%,但采用硫酸熟化法需要加氧化剂,易产生新的废水^[8];硝酸浸取法适用于含铀灰渣的浸出,而且其本身也具有氧化性,得到的浸出液可以直接进入 TBP 萃取工艺对铀进行回收提取,但其浸出效率较低^[5]。为解决残渣中铀含量偏高和溶解浸取过程产生大量工艺废水等问题,本工作拟采用一种多级逆流硝酸浸取工艺方法,通过多次浸出过程以提高含铀灰渣中铀的浸出效率,由于该工艺所得每一级浸出液以及洗涤液最终都能返回到上一级的溶解和浸出过程,所以过程中无工艺废水产生。最近有报道^[9-10]通过超声的方法能有效提高铀矿石的浸出效率。例如 AU 2011201975 A1^[9]通过在 10~90 W 超声功率范围内,能使铀的浸出效率从 0.76×10^{-6} /min 增至 1.12×10^{-6} /min。采用超声协助含铀灰渣的多级逆流浸出工艺,可提高灰渣中铀的浸出效率,最终实现含铀灰渣中铀的高效回收利用,减少放射性含铀灰渣存放的危险。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

含铀灰渣取自某核燃料元件制造企业仓库,其主要组成列入表 1。由表 1 可知,灰渣中铀质量分数为 20.72%,主要杂质是 Pb、Si、Mg、Ca、Al、Fe、P、C,其次是 Zn、Cu、Mn、Ti 等元素。浓硝酸,分析纯,重庆无机化学试剂厂;其他试剂均为市售分析纯。

对灰渣分别采用 120 ℃烘干和 800 ℃煅烧两种预处理方式,然后过筛并分析铀及水的质量分数,结果列入表 2。

AK-124 内置式超声波发生器,深圳钰洁清洗设备有限公司;TD5M 台式离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司。

表 1 灰渣主要元素组成
Table 1 Main component of uraniferous ash

元素	w/%	元素	w/%
U	20.72	P	1.48
Pb	2.45	C	1.32
Si	2.62	Zn	0.33
Mg	2.72	Cu	0.22
Ca	8.26	Mo	0.21
Al	2.51	Mn	0.06
Fe	1.32	Ti	0.05

表 2 不同预处理方式的灰渣实验结果对比
Table 2 Properties of uraniferous ash with different pretreatments

预处理	粒度	w(U)/%	w(H ₂ O)/%
120 ℃烘干 5 h	≤0.58 mm	20.42	4.05
	≤0.25 mm	20.54	4.07
	≤0.093 mm	20.24	4.05
800 ℃煅烧 2 h	≤0.58 mm	20.35	3.12
	≤0.25 mm	20.25	3.15
	≤0.093 mm	20.17	3.11

1.2 含铀灰渣的三级逆流浸出工艺

(1) 一级浸出过程:取 20 g 经预处理的灰渣于 250 mL 烧杯中,加一定比例的水和浓硝酸,搅拌使体系不粘稠,放入 80 ℃水浴中,烧杯盖上表面皿,磁力搅拌反应 3 h 后,将样品取出并离心 3 min,倒出上清液,继续用稀硝酸(pH=2)离心洗涤 3 次,取适量灰渣放入烧杯烘干,研磨,分析一级浸出渣铀含量。

(2) 二级浸出过程:经一级浸出洗涤的灰渣,加水和浓硝酸($m(\text{灰渣}):m(\text{水}):m(\text{浓硝酸})=1:1.5:1.8$,下同),继续在 80 ℃水浴中磁力搅拌浸出 3 h 后,将样品取出并离心 3 min,倒出上清液,取适量二级浸出灰渣放入烧杯烘干,研磨,分析渣铀含量。

(3) 三级浸出过程:二级浸出湿渣不需洗涤,继续加水 and 浓硝酸,在 80 ℃水浴中磁力搅拌进行

三级浸出,3 h后取出离心 3 min,三级浸出渣用稀硝酸(pH=2)离心洗涤灰渣 3 次后,用清水把三级浸出渣洗涤全部倒入烧杯中烘干,得尾渣称重并测其铀含量。

整个工艺过程,得到的一级浸出液和洗涤液进入 TBP 萃取工序,二级浸出液返回配制一级浸出液,三级浸出液返回配制二级浸出液,三级洗涤液可返回配制二级浸出液,从而实现整个过程无工艺废水产生。

1.3 含铀灰渣的超声强化溶解浸出工艺

取粒径小于 0.58 mm 的 20 ℃烘干灰渣于锥形瓶中,加水 and 浓硝酸,然后放入 80 ℃水浴中,反应器上架内置式超声波发生器(20 kHz,100 W),加磁力搅拌,每隔 30 min 取样 1 次,离心 3 min 后,倒出上清液,继续用稀硝酸(pH=2)离心洗涤灰渣 2 次后,用清水把浸出渣洗涤全部倒入烧杯中烘干,分析尾渣中铀含量。

1.4 含铀灰渣中铀含量的分析

按文献[11]测定灰渣中铀含量。分析过程主要包括溶样、过滤、滴定三步骤,大致过程如下:首先取研磨后的灰渣 0.1~1.0 g 于干净小烧杯中,分别加入 10 mL 盐酸、3 mL 过氧化氢、1 mL 氢氟酸后盖上表面皿,待大量气泡消失后置于电阻炉上煮沸溶样,待溶剂蒸发约为 2 mL 左右时,接着用滤纸快速过滤,并用热的稀盐酸(w=2%)洗涤表面皿、烧杯、滤纸各 3 次,使得滤液的体积约为 20 mL,接着向滤液中加入 12 mL 磷酸,在不断摇动下滴加三氯化钛溶液,使溶液呈稳定的紫红色,接着加亚硝酸钠至棕褐色消失后立即加入 5 mL 尿素,静止 5 min,滴加 3 滴二苯胺磺酸钠,用适当浓度的钒酸铵溶液滴定,至溶液呈为紫色,静止 30 s 不变即为滴定终点。

灰渣中铀的浸出效率按公式(1)计算求得。

浸出效率 = (1 -

$$\frac{\text{不溶渣质量} \times \text{不溶渣铀质量分数}}{\text{灰渣质量} \times \text{灰渣铀质量分数}}) \times 100\%$$

(1)

2 结果和讨论

2.1 含铀灰渣的多级逆流浸出工艺影响因素

采用三级逆流浸出工艺,分别对烘干和煅烧两种预处理后的灰渣进行溶解浸出处理,结果列入表 3。观察到如下几个现象。

(1) 在一级溶解过程中,相对于 120 ℃烘干预处理,800 ℃煅烧灰渣溶解过程需要更多的浸出剂,否则体系会很粘稠。这可能是由于在煅烧过程中灰渣因高温氧化而形成富含亲水性晶体结构,从而增加了其体系粘稠性。此外,120 ℃烘干灰渣在溶解过程产生大量气泡,可能是由于灰渣中存在有机质成分、在强氧化剂作用下分解成气体所致。而从总的溶解浸出过程来看,对灰渣 800 ℃煅烧并未明显提高其溶解浸出效率,却在一级溶解浸出过程因需要更多的浸出剂而增加了成本。

(2) 粒度对溶解浸出过程影响并不明显,对每一级浸出过程,得到的渣铀含量都相似。对三种粒度的烘干灰渣经三级浸出后渣中铀质量分数分别达到 0.71%、0.74%、0.72%;而煅烧灰渣经三级浸出后渣中铀质量分数分别达到 0.75%、0.83%、0.78%。

(3) 浸出级数能明显提高浸出效率,经一级浸出后,灰渣中铀质量分数已从起始的 20%左右降至 1.5%以下,接着的二级浸出渣铀质量分数降至 0.8%左右,三级浸出灰渣铀质量分数变化已经非常小。

表 3 不同粒度和不同预处理后的灰渣三级浸出实验结果对比

Table 3 Test compare of three-stage leaching with different particle size and pretreatment method

预处理	粒度	V(渣):V(水): V(硝酸)	一级浸出 现象	w(U)/%			不溶渣 残余率/%	浸出 效率/%
				一级浸出	二级浸出	三级浸出		
120 ℃	≤0.58 mm	1:1.5:1.8	有泡,不粘	1.24	0.77	0.71	16.52	99.59
烘干 5h	≤0.25 mm	1:1.5:1.8	有泡,不粘	1.39	0.79	0.74	17.55	99.37
	≤0.093 mm	1:1.5:1.8	有泡,不粘	1.22	0.77	0.72	18.06	99.43
800 ℃	≤0.58 mm	1:2:2.4	无泡,粘稠	1.32	0.86	0.75	17.52	99.49
煅烧 2 h	≤0.25 mm	1:2:2.4	无泡,粘稠	1.36	0.76	0.83	16.52	99.32
	≤0.093 mm	1:2:2.4	无泡,粘稠	1.25	0.82	0.78	16.58	99.27

2.2 超声对灰渣铀的浸出效果影响

超声强化一级浸出与未超声强化一级浸出实验结果示于图1。由图1可知:(1) 不管是否超声强化一级浸出过程,在1 h内灰渣中铀含量下降明显,但在随后的长时间范围内,铀含量下降趋于缓和;(2) 超声作用明显强化了一级浸出效率,使一级浸出渣铀质量分数从1.26%降至0.34%,而且浸出速率也明显加快。这种强化作用可能是由于超声使难溶的灰渣颗粒表面产生裂纹,提高了硝酸与其反应的扩散速率与化学反应速率,从而提高了铀的浸出效率。

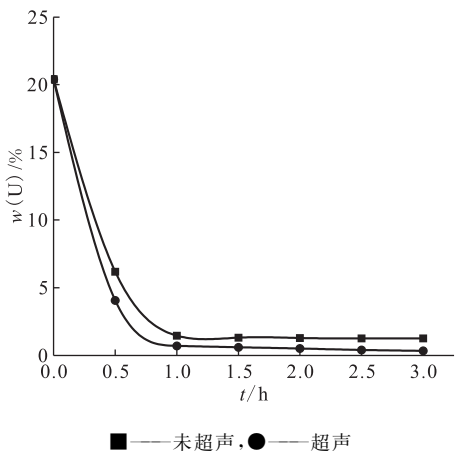


图1 超声与未超声强化一级浸出实验对比
Fig.1 Comparison of first leaching with ultrasonic and non-ultrasonic enhancement

对超声一级浸出产生的尾渣进行二级浸出实验,结果示于图2。由图2可知,未超声对随后的

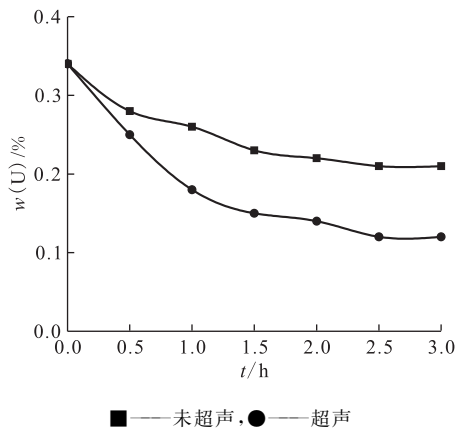


图2 超声与未超声强化二级浸出实验对比
Fig.2 Comparison of secondary leaching with ultrasonic and non-ultrasonic enhancement

二级浸出效果影响并不明显,而通过超声二级浸出能使铀质量分数从0.34%降至0.12%。

3 结 论

研究了含铀灰渣的多级逆流浸出工艺过程,结果表明:

- (1) 含铀灰渣的预处理方式对溶解浸出效果有明显的影 响,120 ℃烘干预处理灰渣比800 ℃煅烧预处理灰渣更易于浸出;
- (2) 灰渣粒度对浸出过程无明显影响;
- (3) 含铀灰渣经一级浸出后,铀质量分数从20%左右降至1.5%以下,接着的二级浸出渣铀质量分数降至0.8%左右,三级浸出灰渣铀含量变化不大;
- (4) 超声能明显强化含铀灰渣的溶解浸出过程,使一级浸出渣铀质量分数从1.26%降至0.34%,进一步超声强化二级浸出渣铀质量分数可降至0.12%。

参考文献:

[1] 孙自福,郭翔. 一种含铀灰渣中铀的提取方法:CN 103834821[P]. 2014-06-04.

[2] 王清良,胡鄂明,于涛,等. 放射性碱渣中铀的浸出方法:CN 105969987[P]. 2016-09-28.

[3] 曹莲. 核燃料元件生产线含铀废物源头控制实践[J]. 四川环境,2014,33(6):1-6.

[4] 王建卫. 铀废料回收线自动控制系统的改进研究[J]. 自动化与仪器仪表,2015(11):6-8.

[5] 赵宁. 含铀碱渣浸取及其浸出液的过氧化氢沉淀[D]. 北京:清华大学,2008.

[6] 孙自福. 可燃放射性废物中铀的回收[D]. 北京:清华大学,2007.

[7] 许娜,胡鄂明,王俊,等. 高品位铀废渣处理工艺试验研究[J]. 矿冶工程,2017,37(5):85-87.

[8] 马民理,谢访友. 从煤灰中强化浸出铀、锆的研究[J]. 铀矿冶,2003,22(1):40-44.

[9] Chung K W, Kim C J, Yoon H S. Highly efficient uranium leaching method using ultrasound; AU 2011201975[P]. 2012-06-14.

[10] Chung K W, Kim C J, Yoon H S. Uranium ion exchange adsorption method using ultrasound; AU 2011201977[P]. 2012-06-14.

[11] 李寿光,李清贞. GB/T 13070-91 铀矿石中铀的测定 电位滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,1992.