

CN9101691

CNIC-00426
(BRIUOP-0011)

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

提取铀过程中树脂的钼中毒

ION EXCHANGE RESIN FOULING OF
MOLYBDENUM IN RECOVERY
URANIUM PROCESSES

(In Chinese)



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre

CNIC-00426
(BRIUOP-0011)

提取铀过程中树脂的钼中毒

ION EXCHANGE RESIN FOULING OF
MOLYBDENUM IN RECOVERY

URANIUM PROCESSES

(In Chinese)

张国维 赵桂荣

(北京铀矿选冶研究所)

中国核情报中心

原子能出版社

北京·1990

目 录

	引言.....	(5)
1	实验方法.....	(5)
2	结果与讨论.....	(5)
3	结论.....	(12)
	参考文献.....	(13)

CONTENTS

	INTRODUCTION.....	(5)
1	EXPERIMENTAL METHOD	(5)
2	RESULTS AND DISCUSSION.....	(5)
3	CONCLUSION	(12)
	REFERENCES.....	(13)

提取铀过程中树脂的钼中毒

张国维 赵桂荣

(北京铀矿选冶研究所)

摘 要

研究了树脂钼中毒与钼酸聚合的关系。用电位滴定、激光喇曼光谱法研究了钼酸聚合与溶液pH值和浓度的关系。当钼浓度由0.2mol/L降至0.5mmol/L时,开始聚合的pH值由6.5降至4.5。研究表明,201×7树脂在酸性溶液中主要是吸附 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 离子,并在树脂上占有交换基而引起树脂中毒。铀矿浸出液中的钼和磷在铀矿浸出的条件下能生成12-磷钼杂多酸,该杂多酸也能引起树脂中毒。钼中毒树脂上的钼均能用氢氧化钠和硫酸铵混合解吸剂协同解吸再生。解吸后的树脂可直接返回用于吸附铀,解吸下来的钼可用离子交换法回收。

ION EXCHANGE RESIN FOULING OF MOLYBDENUM IN RECOVERY URANIUM PROCESSES

(In Chinese)

Zhang Guowei Zhao Guirong

(BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF URANIUM
ORE PROCESSING)

ABSTRACT

The relationship between anion exchange resin fouling and molybdic acid polymerization was studied. By using potentiometer titration and laser-Raman spectroscopy the relationship of molybdic acid polymerization and the pH value of solution or the molybdenum concentration was determined. It was shown that as the concentration of initial molybdenum in solution decreases from 0.2 mol/L to 0.5mmol/L, the pH value of starting polymerization decreased from 6.5 to 4.5. The experimental results show that the fouling of 201×7 resin in the acidic solution is mainly caused by the adsorbing of $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}$ ion and occupying the exchange radical site of the resin. Under the leaching conditions the molybdenum and phosphate existing in the leaching liquor can form 12-molybdo-phosphate ion. It also leads to resin fouling. The molybdenum on the fouled resin can synergically be desorbed by mixed desorbents containing ammonium hydroxide and ammonium sulfate. The desorbed resin can be used for uranium adsorption and the desorbed molybdenum can be recovered by ion exchange method.

引言

在从铀矿石中浸出铀时,矿石中的钼也溶解在铀浸出液中。当用强碱性阴离子交换树脂吸附铀时,钼将引起树脂中毒。树脂钼中毒不仅降低铀的吸附容量和淋洗速度,而且还会影响产品质量。因此,对树脂钼中毒机理和钼在铀水冶过程中的行为研究是十分必要的。

关于树脂钼中毒的情况及其对提取铀的影响早已为人们所了解,但是关于树脂钼中毒机理的研究报道较少,而且还存在不同的看法。J. W. Clegg^[1]认为,在酸性溶液中,钼、铀的形态相似,与硫酸根生成一种阴离子络合物而被树脂吸附,并在树脂上占有交换基。D. A. Everst^[2]认为,为还原形的低聚钼酸占有交换基,而高氧化态的高聚物不占有交换基。C. Heitner-Wirguin^[3]提出强碱性阴离子交换树脂在pH为4~2范围内,可能是以 $Mo_7O_{42}^{7-}$ 离子被吸附。

本文研究了钼在铀水冶过程中的聚合行为与离子交换树脂钼中毒的关系。不仅研究了钼的同多酸对树脂钼中毒的影响,而且还研究了钼的杂多酸对树脂中毒的影响,同时还研究了再生钼中毒树脂的方法和回收钼的途径。

1 实验方法

(1) 钼溶液配制:用氢型阳离子交换树脂制备不含其他阴离子的钼酸溶液,然后用氢氧化钠调节成不同pH值的钼酸溶液。

(2) 磷钼杂多酸($H_2P_2Mo_{12}O_{42}$)的制备:将钼酸钠和磷酸氢二钠按一定摩尔比配制溶液,然后加酸到pH=1,加热60℃1小时。冷却后用正丁醇萃取^[4],用蒸馏水进行反萃取制备成12-磷钼杂多酸水溶液。

(3) 吸附及解吸试验方法:取201×7树脂5mL(湿)置于三角瓶内,注入100mL吸附原液或解吸剂,避光在振荡器上振荡一定时间,然后将树脂与溶液分离,分别测定树脂和溶液中钼的含量,或者用φ6mm玻璃管装入10mL含钼的树脂通入解吸剂进行解吸。

2 结果与讨论

2.1 树脂吸附钼的同多酸的机理

2.1.1 树脂吸附钼与溶液中钼形态的关系

为了探讨树脂吸附钼的机理,我们首先研究了钼在水溶液中的形态变化。我们对钼酸钠溶液进行了电位滴定试验。结果如图1所示。由图上的曲线可以求出 $n/m=z$ 值(z 为每摩尔原子钼在聚合时所消耗的氢离子的摩尔数),由图求出钼浓度为0.2mol/L时, $z=1.13$ 。根据钼酸七聚反应:



z 的理论值为1.14,因此可以认为在浓度为0.2mol/L时钼酸的聚合反应为七聚反应。随着钼浓度的降低 z 值也在变,如表1所示,钼酸的八聚反应:



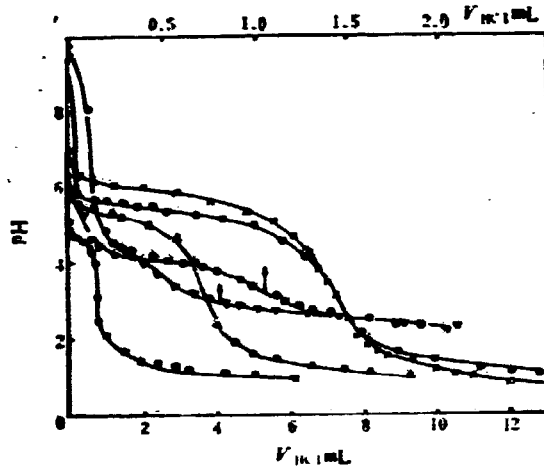


图1 不同浓度钼酸钼的电位滴定曲线

- | | | | |
|---|--------------------|---|---------------------|
| x | 0.2MMo (HCl2N) | Δ | 0.05MMo (HCl1N) |
| O | 0.1MMo (HCl1N) | □ | 0.01MMo (HCl1N) |
| ● | 0.001MMo (HCl0.1N) | ▽ | 0.0005MMo (HCl0.1N) |

表1 钼酸浓度对钼酸聚合的影响

钼酸度, mmol/L	开始聚合的pH值	α 值
0.2	6.5	1.13
0.1	6.2	1.08
0.05	5.9	1.16
0.01	5.2	1.20
0.001	4.5	1.60
0.0005	4.5	1.40

该反应 α 的理论值为1.5。因此可以认为，在钼浓度较低时(1~0.5mmol/L)主要是八聚反应。钼酸的聚合不仅与溶液的pH值有关，而且与溶液中钼的浓度有关，如图1所示。当钼浓度不同时，开始发生聚合反应的pH值不同，聚合反应也不同，即 α 值不同，如表1所示。

为了进一步了解钼酸的聚合情况，我们用激光喇曼光谱法测定了不同pH值的0.2mmol/L钼酸溶液^[5]，结果示于图2。当pH=9.0时只有 MoO_4^{2-} 的897 cm^{-1} 和837 cm^{-1} 两条谱带。在pH=6.4，在940 cm^{-1} 处出现了 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 的新谱带。随着pH的降低， $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 谱带强度也增加。在pH值2.0~4.5范围内，971 cm^{-1} 和846 cm^{-1} 附近出现了两条由 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 离子提供的新谱带。当溶液的pH值进一步降低时，聚钼酸将解聚，生成带正电荷的钼的聚合物和钼氧离子。从用离子交换树脂吸附钼的试验结果看，用强碱性阴离子交换树脂吸附钼时，随着酸度的增加，吸附钼量也减少，而用强酸性阳离子交换树脂吸附钼时，则随酸度增加吸附量增加。在pH=1时，吸附钼的量最高。如图3所示。这说明在pH较低时钼酸将生成带正电荷的聚合物和钼氧离子。

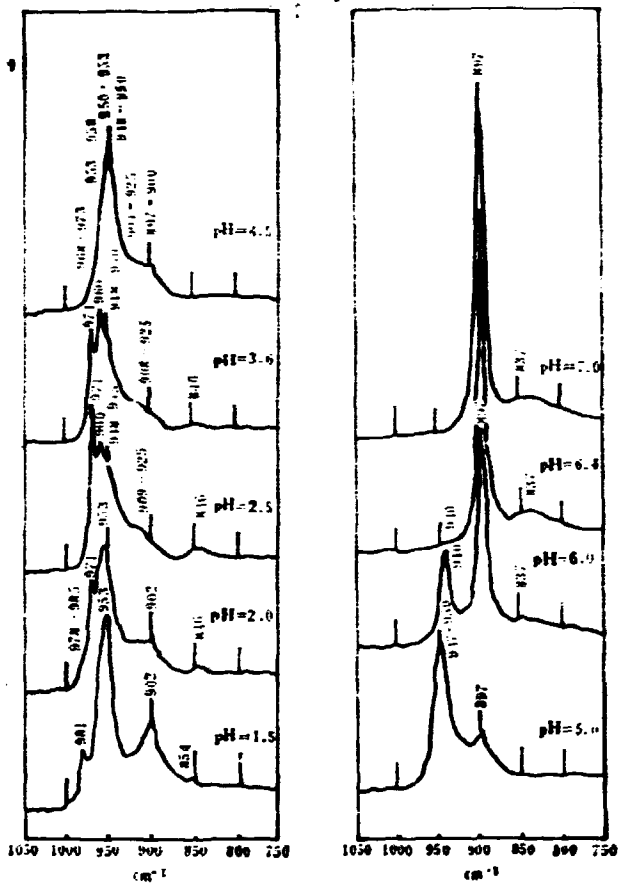


图2 不同PH值的钨酸溶液的喇曼光谱

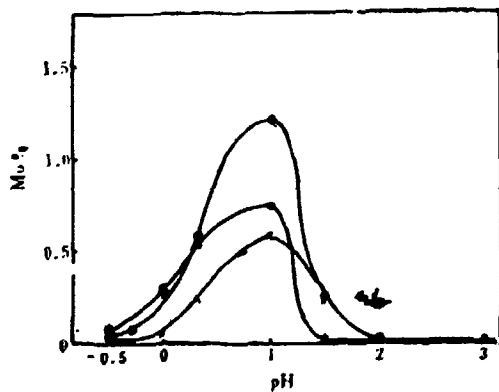


图3 732树脂吸附钨量与PH值的关系

x—H₂SO₄ o—HNO₃
 □—HClO₄

2.1.2 树脂吸附钨的R值与溶液中钨形态的关系

在研究了钼酸在水溶液中的形态之后,我们用羧型阴离子交换树脂,从不含其他阴离子的钼酸溶液中吸附钼。结果列在表2。表2的结果表明,在试验的pH值范围内,吸附余液中均含有被交换下来的氯离子。由此可见,被吸附在树脂上的钼是占有交换基的。表中列出了由试验结果计算得出的树脂吸附钼酸离子的R值^[6]。(R值的定义是树脂上每mol的交换基吸附钼的mol原子数)。

表2 溶液pH值与钼酸离子R值的关系

钼酸溶液		吸附余液		树脂(干)		R
pH	Mo mol/L	Mo $\times 10^{-3}$ mol/L	Cl ⁻ mol/L	Mo mol原子 $\times 10^{-3}$ /g	Cl mol原子 $\times 10^{-3}$ /g	
2.1	0.0520	11.8	0.0194	1.72	1.87	2.07
2.6	0.0497	7.16	0.0214	1.84	1.64	1.99
3.6	0.0503	0.0521	0.0262	1.92	1.48	1.92
5.0	0.0528	2.67	0.0406	1.86	1.03	1.24
6.1	0.0526	3.02	0.0469	1.03	0.95	0.50
7.0	0.0522	3.06	0.0451	1.00	0.92	0.48

如前所述,不同pH值的钼酸溶液钼以不同形态存在,其R值也应不同。当pH>6.1时,R为0.5,也就是一个钼原子占有两个交换基。这与原钼酸盐离子被树脂吸附的机理相一致。pH值为5左右时,R为1.24。此时钼酸发生聚合生成 $Mo_7O_{21}^{4-}$ 离子。树脂吸附 $Mo_7O_{21}^{4-}$ 离子的R值为1.17,所以可以认为在pH为5左右时,树脂主要吸附的是 $Mo_7O_{21}^{4-}$ 及部分质子化的七聚钼酸离子。由喇曼光谱的结果得知,pH值进一步降低到3.5~2.5时,在 $971cm^{-1}$ 和 $846cm^{-1}$ 附近出现了 $Mo_8O_{26}^{4-}$ 离子的两条新谱带。由表看出pH=3.6~2.1时,R值为1.9~2.07。因为树脂吸附 $Mo_8O_{26}^{4-}$ 离子的R值为2.0,所以可以认为,在此pH范围内树脂主要是吸附 $Mo_8O_{26}^{4-}$ 离子。由于聚钼酸离子与树脂的亲合力较大^[1],所以在常规淋洗轴时,只有部分的钼被淋洗,而大部分的钼在树脂上不断积累引起树脂钼中毒。

另外,聚钼酸的氧化能力较强,所以聚钼酸易被还原成一般称之为“钼蓝”的低氧化态钼的聚合物。其组分为 $[Mo_8O_{26}^{4-}]^{2-}$ 。吸附在树脂上的聚钼酸离子也能被还原成低氧化态钼酸聚合物,该钼酸聚合物在树脂上更难解吸。

2.2 钼的杂多酸对树脂钼中毒的影响

在轴的水冶过程中不仅钼的同多酸能引起树脂中毒而且钼的杂多酸也能引起树脂中毒。轴矿石中的磷酸盐、硅酸盐在浸出轴时也可以溶解在浸出液中。在适宜的条件下钼都可以和这些阴离子生成杂多酸。从某轴水冶厂的浸出液组成(表3)看,浸出液中不仅含有钼而且还含有磷酸根和硅酸。轴矿浸出时的酸度和温度正是生成杂多酸的适宜条件。因此,轴矿浸出液中可能含有钼的杂多酸。当用树脂吸附轴时,这种杂多酸也能被树脂吸附引起树脂中毒。某轴水冶厂的钼中毒树脂经电子探针测定,结果表明(图4)钼中毒树脂内的钼和磷的分布几乎是同步的,这说明树脂在吸附轴时也吸附了磷钼杂多酸。通过对钼中毒树脂解吸液化学测定结果看(表4),其中钼和磷的摩尔比基本为12。这说明钼的杂多酸和钼的同多酸一样均可

引起树脂中毒。而且引起中毒的磷钼杂多酸为12-磷钼杂多酸。

表3 某物水冶厂浸出液组成

元 素	U	Fe	PO ₄ ³⁻	SiO ₂	F	SO ₄ ²⁻	Al ₂ O ₃	Mo
含 量	0.430	5.6	2.72	1.77	1.33	48.6	3.70	0.032
g/L	0.576	7.18	2.12	1.83	2.08	62.3	5.50	0.042

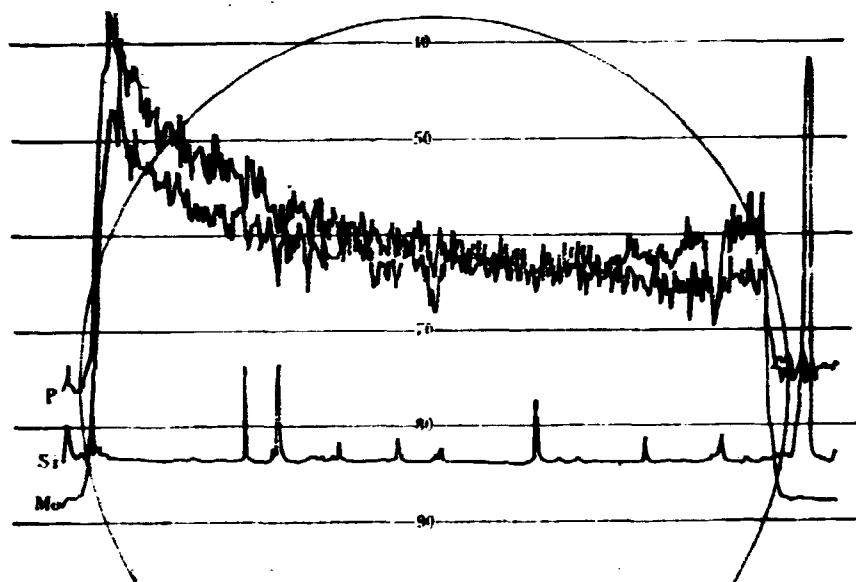


图4 721厂钼中毒树脂电子探针图

表4 钼中毒树脂解吸液中Mo和P含量

解 吸 时 间 (分)	解 吸 液 组 成		
	Mo g/L	P mg/L	[Mo] / [P]
10	0.57	14.3	12.9
20	0.85	21.6	12.7
60	1.36	36.4	12.1

为了研究磷钼杂多酸引起树脂中毒的情况和机理，我们进行了用氯型树脂吸附磷钼杂多酸的试验，结果如表5所示。树脂吸附磷钼杂多酸和吸附钼的同多酸机理相同，是磷钼杂多酸离子和树脂上的氯离子进行交换并占有交换基。当溶液pH值为1~3时，磷钼杂多酸主要以 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}$ 离子存在^[4]，所以树脂上的氯离子被交换到溶液中。由表5的结果看出氯型树脂在吸附了磷钼杂多酸离子后在吸附余液中有氯离子存在。这说明树脂吸附磷钼杂多酸主要是属于交换吸附。还可以看出树脂上的钼磷的摩尔比基本为12，这说明被树脂吸附的杂多酸为12-

表5 树脂吸附磷、钼与pH值的关系

吸附原液			金 液	树 脂		
pH	Mo g/L	P g/L	Cl ⁻ g/L	Mo mg/g	Pmg/g	[Mo] / [P]
2.2	3.68	0.104	0.105	40	0.97	13.3
2.6	3.68	0.104	0.210	54	1.30	12.6
3.0	3.68	0.104	0.250	50	1.12	14.4
4.0	3.68	0.104	0.250	73.8	2.04	11.7

磷钼杂多酸。另外由电子探针测定的结果(图5)看出钼和磷在树脂上的分布也是同步的,而且多集中在树脂的表层。因为12-磷钼杂多酸的离子较大,在树脂内较难扩散,所以多集中在树脂表层。

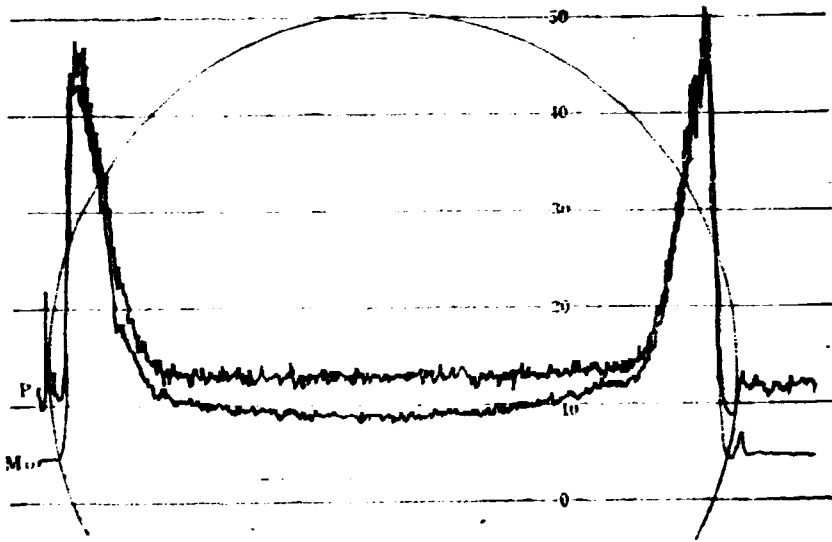


图5 含磷钼杂多酸的树脂电子探针图

2.3 从钼中毒树脂上解吸钼

对硫酸体系的吸附和淋洗钼的流程应尽量选用硫酸盐作为解吸剂。我们用碱性硫酸盐体系进行了解吸试验其结果示于图6。由图6看出氢氧化铵和硫酸铵混合解吸剂由树脂上解吸钼有明显的协同效应^[7]。所以我们选用0.3mol/L NH₄OH和1.2mol/L (NH₄)₂SO₄混合解吸剂对钼中毒树脂进行了解吸试验。结果示于图7。由图7看出用NH₄OH和(NH₄)₂SO₄混合解吸剂解吸钼是有效的。在解吸剂通过7个床体积之后流出液中还含有少量的钼,这是由于钼中毒树脂放置较久,树脂上的钼被还原成低氧化态的钼聚合物所致。

2.4 由含钼解吸液中回收钼

为了从钼的解吸液中回收钼,我们选用了84-304A树脂进行了料液pH值对树脂吸附钼的影响试验。结果列在表6。由表6看出在pH范围为2.0~4.0时,pH值对树脂吸附钼的影响不大。因此,我们选用将钼的解吸液酸化至pH为2.5,并进行吸附试验结果如图8所示,我们

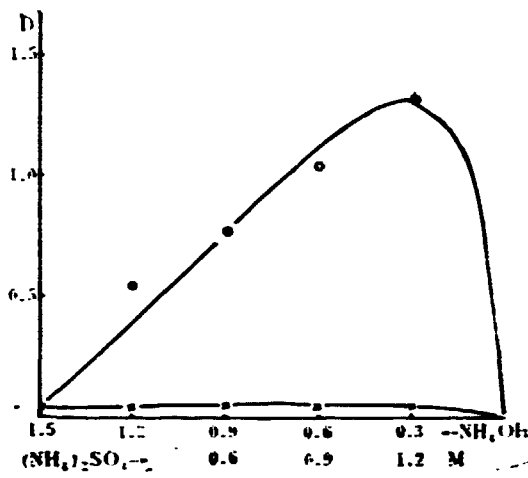


图6 1.5M混合解吸剂解吸钼的协同效应

x— $D_{NH_4OH + (NH_4)_2SO_4}$

o— $D_{NH_4OH + (NH_4)_2SO_4}$

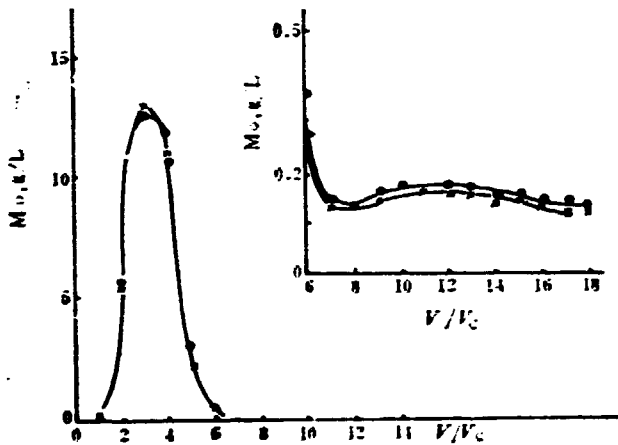


图7 钼解吸曲线

x—1.5MNH₄OH + (NH₄)₂SO₄

o—30g/L NaOH + 10g/L NaCl

表6 pH值对84-304A树脂吸附钼的影响

pH	吸附原液 Mo g/L	吸附余液 Mo g/L	吸附率 %
2.0	2.34	1.13	51.7
2.5	2.44	1.13	53.7
3.0	2.44	1.21	50.4
4.0	2.58	1.23	50.3

选用了5.6%的氨水由树脂上解吸钼，结果示于图9。由试验结果看，这种树脂由酸化的钼解吸液中吸附钼是可行的，用5.6%的氨水由树脂上解吸钼性能很好，解吸液中的钼浓度较高，

可以用于酸化沉淀仲钼酸铵产品。

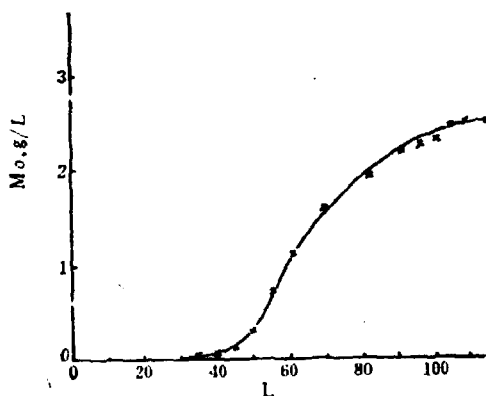


图8 84-304A树脂吸附钼的吸附曲线

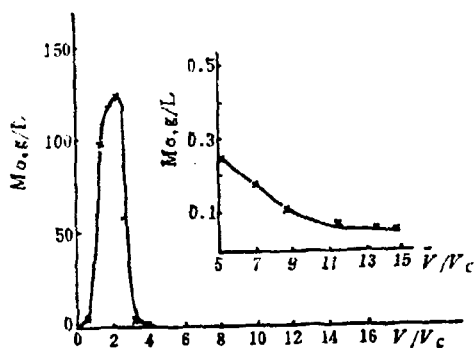


图9 84-304A树脂钼的解吸曲线

3 结 论

(1) 钼吸附液中的钼在酸性介质中，钼酸发生聚合生成 $Mo_3O_{11}^{4-}$ 、 $Mo_8O_{26}^{4-}$ 及其质子化的聚钼酸离子和带正电荷的钼化合物。随着钼浓度的降低，开始发生聚合的pH值降低。当钼浓度由 0.2mol/L 降至 0.5mmol/L 时，钼开始聚合的pH值由6.5降至4.5。

(2) 201×7树脂由酸性溶液中 ($\text{pH} \approx 2$) 主要吸附 $Mo_3O_{11}^{4-}$ 离子，并在树脂上占有交换基。这种离子较大而且和树脂的亲合力也较大，因此在常规淋洗铀时，大部分的钼不能被淋洗而在树脂上不断积累造成树脂中毒。如果树脂上的钼被还原成“钼蓝”就更难解吸。

(3) 存在于铀矿浸出液中的钼和磷在浸出时的条件下能生成钼的杂多酸。在树脂吸附铀时，磷钼杂多酸以很慢的速度被树脂吸附。该杂多酸在树脂上占有交换基并主要分布在树脂的表层。由于杂多酸离子较大与树脂的亲合力也较大，所以也可引起树脂中毒。

(4) 钼中毒树脂上的钼均能用氢氧化铵和硫酸铵混合解吸剂解吸再生。再生后的树脂能直接用于吸附铀。由钼中毒树脂上解吸下来的钼可以用离子交换法进行回收制备仲钼酸铵产品。

致 谢

白刚、郭寿海、刘荅参加了部分试验工作。高良才高级工程师测定了钼溶液的喇曼光谱，李资澄高级工程师测定了含磷钼杂多酸树脂的电子探针结果，特表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J.W.Clegg, et al., Uranium Ore Processing, Prepared Under Contract with U.S.Atomic Energy Commission, Reading, Mass.Addison-Wesley, p223, 1958
- [2] D.A.Everest et al., Resin Poison in Ion Exchange Recovery Processes, Proc.2 United Nation International Conference On the Peaceful Uses of Atomic Energy, Held in Geneva, Vol. 3.p101, 1958
- [3] C.Heitner-Wirguin et.al., J. Inorg Nucl. Chem.26 (1) , 161~166, 1964
- [4] Katsuo Murata et al., J.Inorg.Nucl.Chem.32 (5) , 1667~1678, 1970
- [5] 高良才等, 铀矿冶, 6 (3) 38~42, 1987
- [6] M.K.Cooper et al., J.Chem.Soc.May 2309 1962
- [7] 张园维等, 铀矿冶, 7 (1) 9~13, 1988

提取铀过程中树脂的钍中毒

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

河北省香河谭庄印刷厂印刷

☆

开本787×1092 1/16·印张1·字数9千字

1990年9月北京第1版·1990年9月北京第1次印刷

ISBN7-5022-0307-9

·TJ·128

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



ISBN 7-5022-0307-9
TL · 128

P.O.Box 2103

Beijing, China

China Nuclear Information Centre