

CNIC-00984

BICM-0014

CN9600981

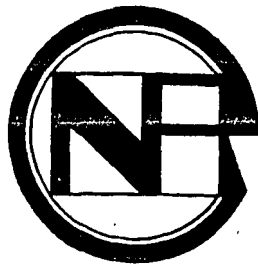
# 中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE  
AND TECHNOLOGY REPORT

从铀矿石浸出液中沉淀过氧化铀

PRECIPITATION OF URANIUM PEROXIDE FROM  
THE LEACH LIQUOR OF URANIUM ORES

*(In Chinese)*



中国核情报中心  
原子能出版社

China Nuclear Information Centre  
Atomic Energy Press

VOL 27 第 1 1



高锡珍:核工业北京化工冶金研究院高级工程师。1965年毕业于成都工学院无机化学系稀有元素工学专业。

Gao Xizhen:Senior engineer of Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC. Graduated from Department of Inorganic Chemistry, Chengdu Institute of Technology in 1965, majoring in rare element technology.

CNIC-00984

BICM-0014

## 从铀矿石浸出液中沉淀过氧化铀

高锡珍 林嗣荣 郭尔华 陆诗洁

(核工业北京化工冶金研究院)

### 摘 要

研究了从铀矿石浸出液中回收铀的化学沉淀法。该法主要包括石灰沉淀铁、氢氧化铁浆体预处理和  $H_2O_2$  沉淀铀。浸出液用石灰乳中和至 pH3.7, 沉淀氢氧化铁, 此沉淀物经絮凝、沉降之后, 在高压釜内于  $170^\circ C$  温度下预处理。用  $H_2O_2$  从除铁浸出液中沉淀铀, 用  $MgO$  浆体调节铀沉淀过程的 pH 值至 3.5, 沉铀尾液可用于洗涤浸出尾渣的滤饼。氢氧化铁沉淀浆体, 预处理后返回浸出工序回收铀, 这不仅省去了氢氧化铁浆体的过滤工序, 而且还使铁沉淀物不再溶解, 因而浸出液中铁浓度不增加。研究结果表明: 用石灰、 $H_2O_2$  和  $MgO$  三种主要试剂就能从浸出液中获得铀含量高于 65% 的过氧化铀产品, 上述化学试剂均不污染环境, 按浸出液中铀含量计, 化学试剂  $H_2O_2$  (30%) 和  $MgO$  的耗量分别为 0.95 kg/kgU 和 0.169 kg/kgU。

# PRECIPITATION OF URANIUM PEROXIDE FROM THE LEACH LIQUOR OF URANIUM ORES

*(In Chinese)*

Gao Xizhen Lin Sirong Guo Erhua Lu Shijie  
(BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL  
ENGINEERING AND METALLURGY)

## ABSTRACT

A chemical precipitation process of recovering uranium from the leach liquor of uranium ores was investigated. The process primarily includes the precipitation of iron with lime, the preprocessing of the slurry of iron hydroxides and the precipitation of uranium with  $H_2O_2$ . The leach liquor is neutralized by lime milk to pH 3.7 to precipitate the iron hydroxides which after flocculation and settle is separated out and preprocessed at 170°C in an autoclave.  $H_2O_2$  is then used to precipitate uranium in the leach liquor free of iron, and the pH of process for uranium precipitation adjusted by adding MgO slurry to 3.5. The barren solution can be used to wash the filter cakes of leach tailing. The precipitated slurry of iron hydroxides after being preprocessed is recycled to leaching processes for recovering uranium in it. This treatment can not only avoid the filtering of the slurry of iron hydroxides, but also prevent the iron precipitate from redissolving and consequently the increase of iron concentration in the leach liquor. The results of the investigation indicate that lime,  $H_2O_2$  and MgO are the main chemical reagents used to obtain the uranium peroxide product containing over 65% uranium from the leach liquor, and they also do not cause environmental pollution. In accordance with the uranium content in the liquor, the consumption of chemical reagent for  $H_2O_2$  (30%) and MgO are 0.95 kg/kgU and 0.169 kg/kgU, respectively.

# 前 言

铀的地质品位为 0.5% 的含铀硅酸盐矿，其水冶加工的特点是：酸耗低，铀容易浸出，浸出矿浆过滤性能较好。

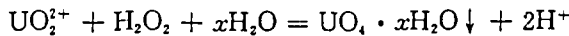
由于矿石品位较高，从现有工艺考虑，采用萃取法较离子交换法经济合理。但从保护环境考虑，萃取法因有机物污染问题不易解决，而离子交换法用于处理较高品位矿石时，解吸再生频繁，并且也存在废水污染以及氯根对产品质量影响等问题。因而开展了化学沉淀法从矿石浸出液中回收铀的研究。

从矿石浸出液中沉淀铀，曾是 60 年代以前法国铀工业中提取铀的主要方法之一<sup>[1,2]</sup>。两步石灰沉淀法，试剂费用低，废水量少，但所得浓缩物铀含量仅为 20%~30%，若采用先沉淀出钙盐浓缩物再用碳酸钠进行精制，虽然最终化学浓缩物含铀量可达 65%~67%，但试剂耗量高。

铀的过氧化氢沉淀法曾在铀工业的早期用于铀浓缩物的精制，从纯化的酸性溶液（淋洗液或反萃取液）中沉淀过氧化铀，在工业上也已得到了推广<sup>[3~5]</sup>，而从铀矿石的浸出液中沉淀过氧化铀，至今未见工业应用的报道。

## 1 原理与方法简介

在酸性铀溶液中加入  $H_2O_2$  溶液，可生成不溶性的水合过氧化铀沉淀，反应如下：



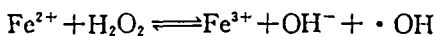
由反应式可知， $H_2O_2$  沉淀铀，沉淀产物不是通过碱性溶液对铀溶液进行中和生成的，加入  $H_2O_2$  会降低溶液的 pH 值。增加 pH 值会促使铀沉淀完全。

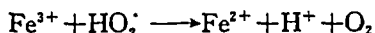
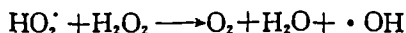
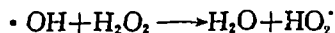
在通常沉淀过氧化铀的程序中，都是将含铀溶液预先调整到一定的 pH 值。然后缓慢地加入过氧化氢溶液。同时加入适量的碱以中和沉淀反应过程中所生成的酸，使 pH 值维持在所要求的最佳范围内。为使铀的回收率最高，杂质污染最小，沉淀的最终 pH 值应略低于初始的 pH 值。因而与氨水沉淀或氢氧化钠沉淀比较，过氧化氢沉淀铀的 pH 值低，选择性高。

表 1 主要金属氢氧化物沉淀的 pH 值

氢氧化物	沉淀的 pH 值
Fe (OH) <sub>3</sub>	2.5~3.5
Al (OH) <sub>3</sub>	4.0~6.0
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	3.8~6.0
Fe (OH) <sub>2</sub>	8.0~9.0
Mn (OH) <sub>2</sub>	8.6~10.0
Ca (OH) <sub>2</sub>	>10.0
Mg (OH) <sub>2</sub>	>10.0

矿石经酸浸之后所得的浸出液，除铀外还含有大量杂质（主要有 Fe, Al, Si, Mn, Ca 和 Mg 等）。但沉淀过氧化铀的最终 pH 值若为 3.5，则由金属氢氧化物沉淀的 pH 值（由表 1）可知，只有三价铁的氢氧化物能同过氧化铀一同沉淀。除此之外，铁的危害还表现在  $Fe^{2+}$  能很容易被  $H_2O_2$  氧化为  $Fe^{3+}$ ，以及  $Fe^{3+}$  又会对  $H_2O_2$  按下述反应起催化分解作用<sup>[6]</sup>。





因此,从浸出液中沉淀过氧化铀,铁离子是最有害的杂质,必须在沉淀铀之前预先充分除去。从酸性浸出液中沉淀过氧化铀的流程,可分为石灰沉淀铁和  $\text{H}_2\text{O}_2$  沉淀铀两步进行。

氢氧化铁沉淀法是除铁最有效的方法。但此法的缺点是,其沉淀产物体积量大,过滤与洗涤比较困难。为了克服这些缺点,我们对石灰沉淀出的氢氧化铁浆体进行絮凝沉降,并对浓浆体进行加压预处理,处理后的浆体同浸出矿浆一同浸出、过滤和洗涤。

为了避免浸出液中沉淀铀时试剂对环境的可能污染,沉淀过氧化铀时,用  $\text{MgO}$  浆体调节沉淀过程的 pH 值。为节约用水量,将过氧化铀沉淀母液用于浸出矿浆的滤饼洗涤,并考查了废水回用对产品质量的影响。

## 2 矿 样

矿石中的铀主要以沥青铀矿形式存在,伴生金属矿物有黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿。脉石矿物主要有石英、长石、绢云母、白云石、少量绿泥石和方解石等。试验矿样的化学分析结果列于表 2。

表 2 试验矿样的化学分析结果

组分	U	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	S	$\text{CO}_2$	P
含量/%	0.370	70.76	2.40	13.71	1.20	0.35	2.92	3.40	0.148	2.40	1.54	0.028

## 3 试验结果与讨论

从矿石浸出液中沉淀过氧化铀的流程主要由三部分组成(见图 1):(1)浸出-固液分离;(2)石灰沉淀铁-浆体预处理;(3)  $\text{H}_2\text{O}_2$  沉淀铀。

### 3.1 浸出-固液分离

磨细矿样在单槽内进行搅拌浸出,浸出液固比为 1:1,采用分次加酸浸出,温度  $35^\circ\text{C}$ ,时间 10 h。用软锰矿作氧化剂,其用量应使浸出过程中溶解的  $\text{Fe}^{2+}$  充分氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。最后将浸出矿浆进行过滤和淋洗,所得含铀溶液量为  $3\text{ m}^3/\text{t}$  矿石。

### 3.2 石灰沉淀铁-铁浆预处理

上述含铀溶液在室温下用石灰乳(10%)进行分段中和除铁:第一段 pH 为 2.4;第二段 pH 为 3.0;第三段 pH 为 3.7。总沉铁时间为 3 h,沉铁时间结束后加入除铁絮凝剂  $9\text{ g}/\text{t}$  矿石,氢氧化铁浆体即可快速絮凝沉降。由铁渣组成(见表 3)可知,铁渣中铀含量比矿石含铀量高得多,回收这部分铀,一般都需要将铁渣过滤出,并返回到原矿浸出工序处理。为了说明铁渣直接返回浸出所产生的影响,将石灰沉淀所得的氢氧化铁浆体,按当量(单位矿量所产生的铁浆量)同原矿一起浸出,所得结果列于表 4。

表 3 石灰沉淀铁的铁渣组成(%)

中和的最终 pH 值	组 分		
	U	Fe	$\text{SO}_4^{2-}$
3.7	0.68	12.1	55.7
4.0	0.82	10.9	44.7

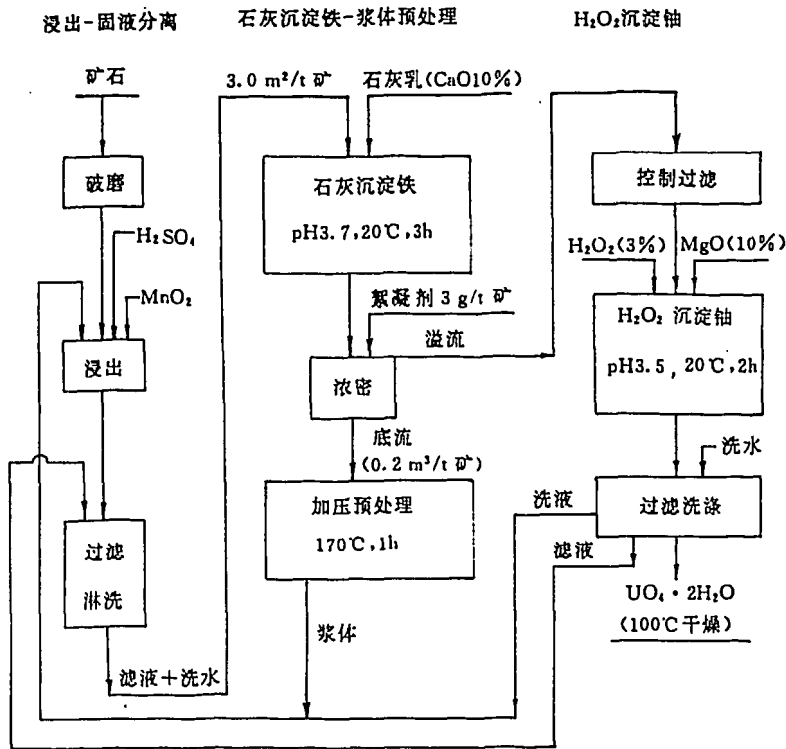


图1 从铀矿石浸出液中沉淀过氧化铀的流程

表4 氢氧化铁浆体直接返回对原矿浸出的影响

矿样重 g	浸出条件		浸出液			浸出渣含铀量 %
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 用量 %	浆体加入量 ml	pH值	Fe g/L	Al g/L	
100	4.5	未加	1.63	5.34	0.200	0.006
100	4.5	25	2.28	5.84	0.450	0.009
100	5.0	25	2.17	7.84	0.325	0.008
100	6.0	25	1.58	8.35	0.340	0.006

由表4可知,与原矿单独浸出结果比较,氢氧化铁浆体不经处理直接同原矿一起浸出,不仅会使浸出液铁浓度增高,而且还会增加浸出过程的酸耗,否则浸出尾渣含铀量升高。

根据含金黄铁矿在温度170°C以上进行加压氧化时,其铁的水解产物不溶于酸的事实<sup>[7]</sup>,将石灰沉淀所得的氢氧化铁浆体在高压釜内进行加压预处理,处理温度170°C,时间1h,不通氧气,也不外加化学试剂。经处理后的浆体为深红色。按当量同原矿一起浸出,浸出条件同前,所得结果列于表5。

表 5 预处理铁浆返回对原矿浸出的影响

浸出条件			浸出液		浸出渣含铀量 %
矿样重 g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 用量 %	预处理铁浆浸出时间 h	pH 值	Fe g/L	
100	5.5	未加	1.23	5.84	0.006
100	5.5	7	1.38	5.10	0.007
100	5.5	4	1.35	5.26	0.007
100	5.5	2	1.29	5.26	0.007
100	5.5	1	1.29	5.39	0.007

由表 5 结果可知，与原矿单独浸出结果比较，氢氧化铁浆体经加压预处理后，同原矿一同浸出时，不论浸出时间长短，均不增加浸出过程的酸耗和浸出液中铁的浓度。因此，对浸出渣含铀量影响极小。

综上所述，加压预处理是改变氢氧化铁沉淀酸溶性的有效方法。因而克服了石灰沉淀铁渣返回浸出工序处理时浸出液中铁的积累问题。试验结果表明，加压预处理温度不能低于 150℃，否则不能抑制铁的溶解。

除铁过程中虽然要消耗大量石灰（以 CaO 计，每吨矿约加 10 kg 石灰）。但采用萃取流程或离子交换流程时，萃余液或吸附尾液的中和，需要的石灰量还会更多。

### 3.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 沉淀铀

上述絮凝沉降（或浓密）后的上清液（除铁铀溶液），经控制过滤除去残留的悬浮物，然后在室温（20℃左右）条件下用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（3%）沉淀铀，用 MgO 浆体（10%）控制 pH 值。

过氧化铀沉淀经 100℃ 烘干后，变为稳定的二水合物（UO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O）。由表 6 可知，在沉铁 pH 值较高的条件下，产品含铀量高达 69.35% 以上，说明用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 从除铁浸出液中沉淀铀的选择性高。此外还可以看出，从铀浓度仅为 1.4 g/L 左右的溶液中进行沉淀时，其 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量较化学计算量过量约 1 倍时，铀的回收率可达 99.8% 左右。

表 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 沉淀铀的结果

序 号		1	2
沉淀 原液	体积/L	2.6	4.2
	U 浓度/g/L	1.38	1.48
	pH 值	4.26	4.05
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 过量/%		98.8	95.7
沉淀母液含铀量/mg/L		1.75	3.44
产品含铀量/%		69.80	69.35
铀回收率/%		99.82	99.77

### 3.4 闭路循环试验

为了考查杂质积累对浸出过程和产品质量的影响，按图 1 流程进行了闭路循环试验，即氢氧化铁浆体经预处理后返回浸出工序同原矿一同浸出，每批浸出矿样 1.5 kg，原矿浸出时间 10 h，预处理浆体浸出时间 2 h，然后过滤矿浆，滤饼用过氧化铀沉淀母液（预先用硫酸将 pH 调至 1.9 左右）进行盘上淋洗。所得浸出液和洗液合并为含铀溶液，接着进行除铁



和过氧化铀沉淀。循环试验进行过程中主要组分在含铀溶液中的积累以及对尾渣铀含量和产品质量的影响分别列于表 7 和表 8。

表 7 闭路循环试验中含铀溶液组成和尾渣铀含量的变化

循环 序号	含 铀 溶 液						尾渣含铀量 %
	pH 值	U g/L	Mn g/L	Fe g/L	Mg g/L	SO <sub>4</sub> g/L	
0	2.02	1.33	1.45	1.00	0.42	11.5	0.0052
1	1.82	1.45	2.10	1.13	0.45	16.7	0.0056
2	1.94	1.45	2.30	1.09	0.45	18.0	0.0049
3	1.65	1.49	3.00	1.22	0.42	21.5	0.0067
4	1.72	1.45	3.50	1.00	0.48	22.1	0.0077
5	1.74	1.47	3.50	1.08	0.70	23.0	0.0052

表 8 闭路循环试验中过氧化铀产品分析结果 (%)

循环 序号	Mn	Mg	Fe	Al	F	SiO <sub>2</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	U
0	0.006	0.013	0.056	0.24	0.02	0.19	<0.1	<0.1	67.2
1	0.095	0.010	0.038	0.32					66.8
2	0.004	0.028	0.082	0.35	0.02	0.45	0.11	<0.1	66.8
3	0.007	0.029	0.046	0.49					66.9
4	0.013	0.024	0.051	1.13	0.04	0.50	<0.1	<0.1	65.6
5	0.038		0.145	1.02					66.1

由表 7 结果可得, 预处理铁浆多次返回浸出, 并未使含铀溶液(或浸出液)中铁浓度增加, 从而解决了以往化学沉淀中铁渣返回原矿浸出时铁积累的问题。此外, 过氧化铀沉淀过程中虽然用 MgO 控制 pH 值, 但沉铀母液多次返回矿浆滤饼洗涤, 含铀溶液中镁的积累并不明显, 除与 MgO 实际用量较少(0.169 kg/kgU)外, 其他原因不详。

由表 8 结果可得, 用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 从除铁浸出液中沉淀铀, 所得产品铀含量高、纯度高。

过氧化铀沉淀过程中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量较化学计算量过量 1 倍\* (按浸出液中铀含量计为 0.95 kg/kgU), 沉淀母液中铀浓度变化为 1.6~8.6 mg/L, 曾发现滤液中有过氧化铀微粒穿滤, 将滤液重新过滤后铀浓度降低。未进行晶种返回试验。

## 4 结 论

(1) 从矿石浸出液中沉淀过氧化铀的工艺中, 铁是最有害的杂质。采用石灰沉淀铁, 对氢氧化铁浆体进行加压预处理, 克服了氢氧化铁沉淀返回浸出工序处理时酸耗增加和浸出液中铁积累的问题。加压预处理除供热外, 不需任何化学试剂, 操作简单。

(2) 采用石灰沉淀铁-过氧化氢沉淀铀的两步化学沉淀法, 可从矿石浸出液中直接制取铀含量高和纯度高的黄饼产品。与萃取流程和离子交换流程比较, 所用试剂材料主要为过氧化氢和氧化镁。并且做到了试剂用量少、不污染环境。

\* 按浸出液中铀含量计为 0.95 kg/kgU。

## 参 考 文 献

- [1] 杨承宗. 土法炼铀在各国 (11) ——论两步化学沉淀法取得铀. 核燃料, 1965, (3): 128
- [2] А П 泽菲罗夫等著, 王尧阿译. 资本主义国家铀矿加工厂, 中国工业出版社. 1965, 245
- [3] 卡罗里索. 阿特拉斯矿物公司铀工厂的过氧化氢沉淀法. 核原料, 1975, (2): 35~39
- [4] Edwards C R. Hydrogen Peroxide Precipitation of Uranium in the Rubbite Lake Mill. Crystallization and Precipitation, 1987, 149~157
- [5] [美] R C 梅里特著, 《核原料》编辑部译. 铀的提取冶金学, 科学出版社. 1978, 233
- [6] Rarb W G, et al. Trans Faraday Soc., 1951, 47: 462
- [7] 高锡珍等. 提高团结沟金矿浸出率的研究. 中国金属学会黄金学会首届全国选冶学术会议论文集. 1988, 207

(京) 新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

从铀矿石浸出液中沉淀过氧化铀=PRECIPITATION  
OF URANIUM PEROXIDE FROM THE LEACH  
LIQUOR OF URANIUM ORES/高锡珍等著. —北京:原  
子能出版社, 1995. 6

ISBN 7-5022-1358-9

I. 从… I. 高… II. 铀矿石-浸出液, 过氧化铀-沉  
淀 IV. TL212. 12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 06136 号



原子能出版社出版发行

责任编辑: 孙凤春

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷



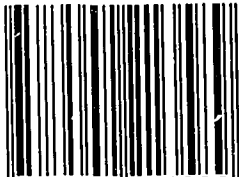
开本 787×1092 1/16 · 印张 1/2 · 字数 10 千字

1995 年 6 月北京第一版 · 1995 年 6 月北京第一次印刷

# CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1358-9



9 787502 213589 >