

湖山铀矿离子交换工艺的改进优化研究

高君丽, 韩雪涛, 张剑勇, 陈森才

(中广核铀业发展有限公司, 北京 100000)

[摘要] 本文针对纳米比亚湖山铀矿离子交换区域吸附尾液铀浓度高、贫树脂铀浓度高的问题, 采用强碱性阴离子树脂 LXA800, 开展室内离子交换吸附条件试验, 研究了吸附原液 pH 值对树脂吸附的影响、吸附进料线速度的影响、吸附原液共存 Fe^{3+} 、 Cl^- 的影响, 随后进行了扩大试验, 研究了树脂流化膨胀, 并通过多轮次的吸附循环扩大试验, 验证了当前树脂的可用性。

[关键词] LXA800 型树脂; 离子交换; 吸附

[中图分类号] TL22.31

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2023)02-0065-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.02.013

铀是核能开发利用的基本原料^[1], 通过湿法工艺将铀从矿石中溶出, 经离子交换等工艺进行浓缩, 再进一步纯化获得^[2-4]。从浸出液中进行铀的浓缩主要包括离子交换法、溶剂萃取法、沉淀法三种工艺, 最常用的是离子交换法与溶剂萃取法, 其中离子交换法具有效益高、通用性强、操作简单、不造成有机污染物等特点, 相比溶剂萃取法一定优势^[5-6]。采用硫酸浸出的酸法浸铀工艺, 溶解铀主要以 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ 阴离子络合物形式存在, 采用阴离子吸附剂(如强碱性阴离子树脂)对硫酸铀酰络阴离子的选择性吸附, 从浸出液中回收铀^[7]。

纳米比亚湖山铀矿是全球超大型铀矿床之一, 于 2012 年由中广核集团公司收购。该矿采用酸法搅拌浸出工艺, 实现年产 6 500 吨八氧化三铀, 以产能计, 为世界第二大铀矿^[8]。投产运行以来, 逐渐出现离子交换区域吸附尾液铀浓度高、贫树脂铀浓度高等问题, 生产受到影响^[8-9]。为此, 采用湖山铀

矿石在实验室浸出后获得的含铀溶液作为吸附原液, 开展 LXA800 离子交换树脂的室内条件试验和扩大试验, 研究了 pH 值、吸附线速度, 初始铀浓度、杂质铁离子 (Fe^{3+}) 和氯离子 (Cl^-) 影响等参数, 并进行了多轮次的吸附循环扩大试验, 以获取一定试验数据对相关实际生产工艺进行改进优化, 降低吸附尾液和贫树脂中铀浓度。

1 材料与方法

1.1 树脂

采用湖山铀矿生产使用的 LXA800 型离子交换树脂, 是一种具有季铵活性基团的凝胶强碱阴离子树脂, 总交换容量为 1.6 eq/L, 对铁和硅具有好的耐受性。

1.2 吸附原液的制备

在实验室采用取自湖山铀矿的矿石进行酸法浸出获得含铀原液, 主要化学成分如表 1 所示。

表 1 吸附原液化学分析结果

pH	U/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Al^{3+} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ca^{2+} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cl^- / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Si/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1.58	249	396	581	174	1 834	1 624	296

1.3 试验方法

试验分为小柱吸附和大柱吸附两部分。小柱吸附试验主要研究吸附原液 pH 值、吸附线速度、初始铀浓度、杂质铁离子 (Fe^{3+}) 和氯离子 (Cl^-) 影响等参数。大柱吸附试验用于扩大试验, 研究树脂流化

[收稿日期] 2022-11-09

[第一作者] 高君丽(1981—), 男, 山西万荣人, 工程师, 硕士, 主要从事矿山管理工作, 现任中广核湖山铀矿总经理助理。

[引用格式] 高君丽, 韩雪涛, 张剑勇, 等. 湖山铀矿离子交换工艺的改进优化研究[J]. 有色设备, 2023, 37(2): 65-69.

和多轮循环下树脂稳定性等参数。

1.3.1 小柱吸附试验

柱吸附试验取一定量 LXA800 型号树脂,在离子交换柱中进行,如图 1 所示。吸附柱直径 15 mm,高度 1.5 m。取新鲜树脂用去离子水转入玻璃交换柱内。用蠕动泵控制吸附原液流量,原液从玻璃交换柱底部进入,自下而上流经树脂层,尾液收集在集液桶中。试验过程中采用自动取样器定期采集吸附尾液进行化学分析监测。

1.3.2 大柱吸附试验

扩大试验也是在离子交换柱中进行,如图 2 所示。吸附柱直径 50 mm,高度 1.5 m,试验方式同上。

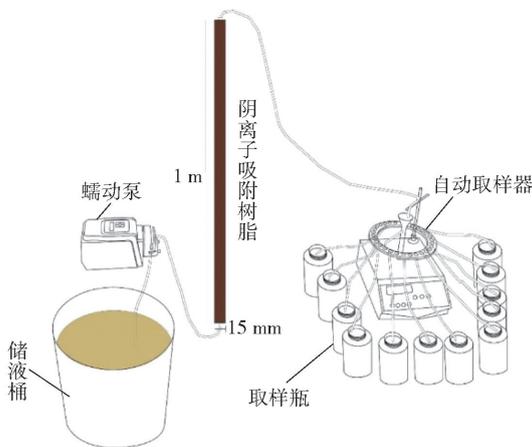


图 1 动态吸附柱



图 2 扩大试验柱

1.4 分析方法

采用 pH 计测定样品的 pH 值,钒酸铵滴定法和电感耦合等离子体-光发射光谱仪 ICP-OES (Prodi-gy High Dission ICP, TELEDYNELEeman Labs, USA) 测定样品铀浓度。

2 结果与讨论

2.1 小柱吸附试验

2.1.1 原液 pH 值对穿透曲线的影响

在初始铀浓度为 210 mg/L、进液线速度为 1.50 m/h 的条件下进行 2 个吸附柱试验,原液 pH 值分别为 1.50、1.80。尾液铀浓度穿透曲线如图 3 所示。

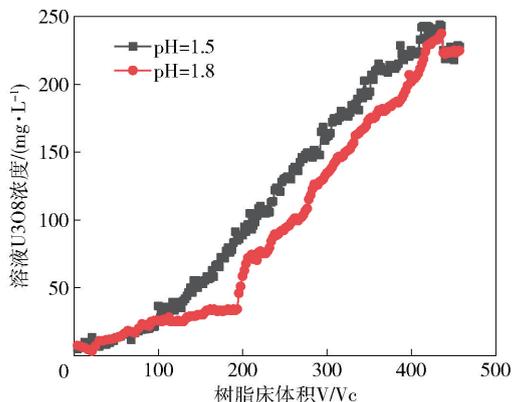


图 3 不同 pH 值原液吸附穿透曲线

在同样的进液线速度下, pH = 1.50 吸附柱比 pH = 1.80 更快穿透,前者在约 100 个床体积时尾液铀浓度开始快速上升,后者则近 200 个床体积。pH = 1.50 和 pH = 1.80 的吸附柱树脂铀含量分别为 31.5 g/L 和 38.3 g/L。吸附效果与 pH 值正相关。

2.1.2 进液线速度对铀吸附的影响

在初始铀浓度为 210 mg/L, pH = 1.80 的条件下,分别开展进液线速度为 1.50 m/h、4.02 m/h、5.21 m/h 的吸附试验,结果如图 4 所示。

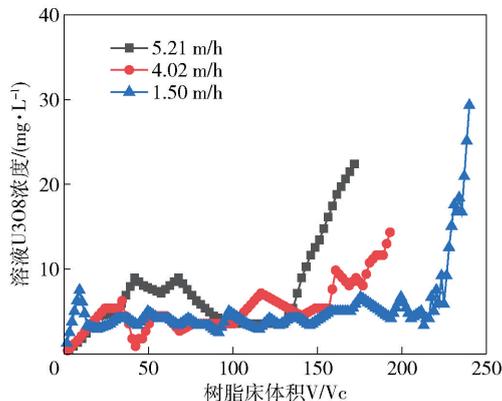


图 4 不同线速度吸附尾液铀浓度穿透曲线

线速度在 1.50 m/h、4.02 m/h、5.21 m/h 条件

下的树脂床体积分别为 220、160 和 130。随着进液线流速增大,溶液中吸附质离子与吸附剂表面的接触时间减少,吸附柱穿透所需时间明显减小,穿透床体积与进液线速度大致成线性反相关关系。

2.1.3 初始铀浓度对穿透曲线的影响

在 $\text{pH} = 1.80$, 进液线速度为 1.50 m/h 的条件下,分别进行原液铀浓度为 211 mg/L 、 249 mg/L 、 301 mg/L 的吸附试验,尾液铀浓度穿透曲线如图 5 所示。

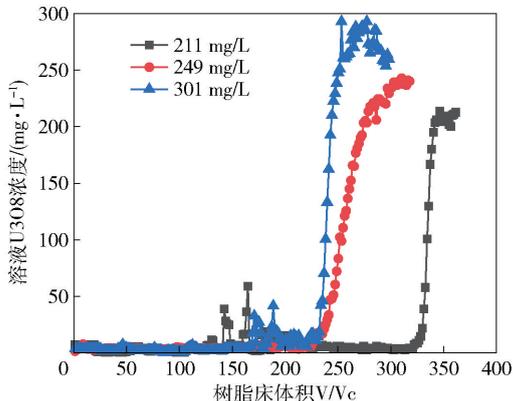


图 5 不同初始铀浓度原液吸附穿透曲线

原液铀浓度为 249 mg/L 和 301 mg/L 吸附柱穿透床体积在 $230 \sim 240$ 之间,两者基本相当,铀浓度为 211 mg/L 穿透则显著大于前两者,床体积约为 330,表明原液铀浓度 $210 \sim 250 \text{ mg/L}$ 的区间可显著影响吸附柱的穿透速度。

2.1.4 共存离子铁离子 (Fe^{3+}) 和氯离子 (Cl^-) 的影响

在初始铀浓度为 210 mg/L , $\text{pH} = 1.80$, 进液线速度为 1.50 m/h 的条件下,开展吸附原液、吸附原液含 $+1 \text{ g/L Cl}^-$ 、吸附原液含 $+5 \text{ g/L Fe}^{3+}$ 的吸附对比试验,结果如图 6、图 7 所示。

原液中过多的 Fe^{3+} 和 Cl^- 均会导致穿透床体积减小, 1 g/L Cl^- 影响相对较小,与未添加 Cl^- 的原液吸附结果相比,穿透床体积减小了约 40; 5 g/L Fe^{3+} 影响相对较大,穿透床体积减小约 80。因此,湖山铀矿需要关注 Fe^{3+} 的累积对离子交换工艺的影响。

2.2 扩大试验

2.2.1 树脂流化膨胀试验

在进液线速度为 12.40 m/h 和 14.00 m/h 的条件下,开展流化床树脂膨胀试验,试验结果如表 2 所示。

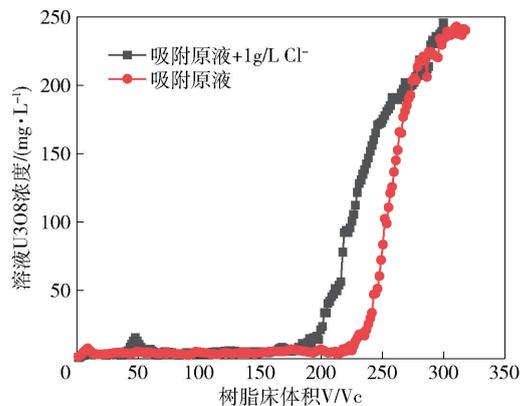


图 6 树脂吸附曲线-共存 Cl^-

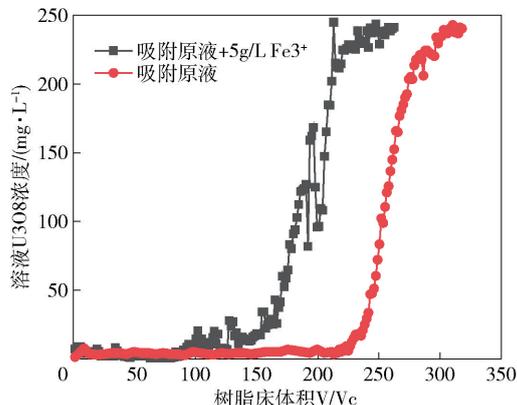


图 7 树脂吸附曲线-共存 Fe^{3+}

表 2 树脂吸附流化膨胀试验结果

吸附进料线速度/ $(\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	流化前高度/cm	流化后高度/cm	床层膨胀率/%
12.40	64.2	120	87
14.00	58.4	129	121

树脂流化塔设计中,一般吸附段的床层膨胀率不宜超过 100% 。

根据表 2 可知,吸附时线速度越大,树脂床层膨胀率越大,吸附进料线速度控制在 14.00 m/h 以下。

2.2.2 树脂循环扩大试验

模拟实际生产中离子交换塔 12 级吸附过程,开展四轮循环试验,考察实际生产过程中树脂多次循环使用下的吸附能力,树脂循环扩大试验的吸附时间为 3.5 h ,吸附进料线速度为 12.40 m/h ,树脂样品皆取自首柱。树脂中铀 (U_3O_8) 含量、总铁 (Fe) 含量和总硅 (Si) 含量的吸附循环曲线如图 8、图 9 和图 10 所示。

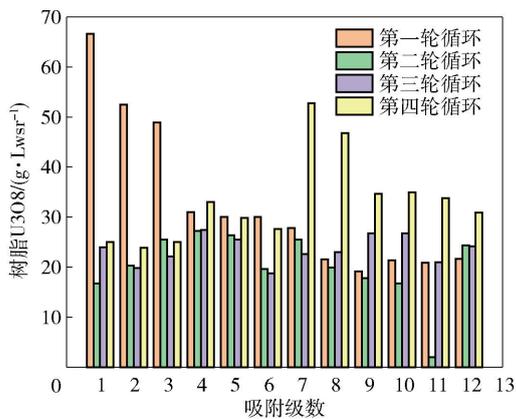


图 8 树脂吸附 U 循环曲线

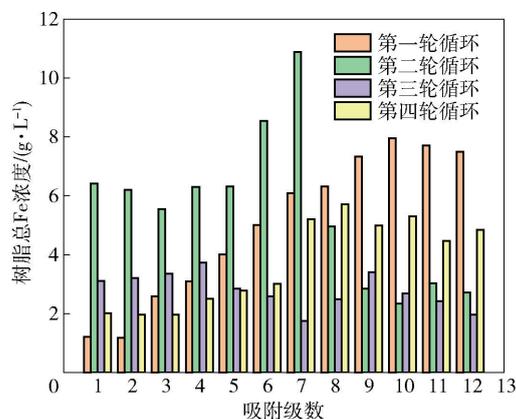


图 9 树脂吸附 Fe 循环曲线

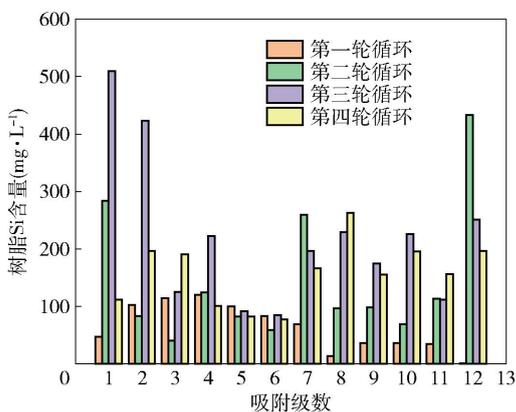


图 10 树脂吸附 Si 循环曲线

循环试验首次吸附循环不控制吸附时间,直至首级树脂达到饱和(出料浓度约等于进料浓度),末级浓度低于 10 mg/L。

从图 8 可知,第 1 轮的 1~3 级,饱和树脂含量高是因为新树脂吸附时间较长导致。经过多轮次的循环,饱和树脂的 U_3O_8 浓度位于 20~35 g/Lwsr,符

合正常要求。

从图 9 可知,饱和树脂中总 Fe 含量并无明显规律,介于 2~8 g/L 之间。

从图 10 可知,饱和树脂中 Si 含量并无明显规律,介于 100~400 mg/L 之间。

3 结论

(1)本试验中,吸附原液 pH 值升高,则树脂吸附能力加强,pH 值 > 1.80 后吸附效果较好。同样条件下,pH = 1.50 时比 pH = 1.80 时,树脂更早达到穿透点。

(2)线速度在 1.50~5.23 m/h 范围内,线速度越大,树脂吸附越早穿透,所需的穿透体积越低。

(3)原液铀浓度对饱和树脂容量影响不大。原液铀浓度升高,穿透体积减少,饱和体积减少。

(4)原液中过多的 Fe^{3+} 和 Cl^- 会导致过早穿透,同时影响了穿透和饱和的体积倍数。因此原液中应尽量降低 Fe^{3+} 和 Cl^- 的浓度。同时,1 g/L Cl^- 对吸附树脂容量影响较小,但 5 g/L Fe^{3+} 影响较大。

(5)经过多轮树脂循环扩大试验,饱和树脂的 U_3O_8 浓度介于 20~35 g/Lwsr,总 Fe 含量介于 2~8 g/L 之间,Si 含量介于 100~400 mg/L 之间。

(6)通过对 pH 值、吸附线速度、初始铀浓度、杂质铁离子(Fe^{3+})和氯离子(Cl^-)影响等参数的考察,得到在一定范围内提高 pH、减小线速度、降低 Fe^{3+} 和 Cl^- 的浓度,可以增强离子交换树脂的吸附能力,对操作条件范围提供了一定参考;对多轮次吸附循环扩大试验的研究得出:型号 LXA800 树脂在多次循环中吸附能力稳定。综上所述,型号 LXA800 的树脂可以应用在湖山铀矿离子交换工序中,以达到降低生产尾液和贫树脂中铀浓度的目的。

[参考文献]

[1] Choi J, Ju Y L, Yang J S. Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and *Pseudomonas putida* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1):157-162.

[2] Anderson R T, Vrionis H A, Ortizbernad I, et al. Stimulating the in situ Activity of Geobacter Species to Remove Uranium from the Groundwater of a Uranium-Contaminated Aquifer,2003.

[3] Curtis G P, Davis J A, Naftz D L. Simulation of reactive transport of uranium (VI) in groundwater with variable chemical conditions [J]. Water Resources Research, 2006, 42(4):336-336.

- [4] A M R, A O S, A R H, et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3):70-80.
- [5] Merritt R C. *The Extractive Metallurgy of Uranium*. Colorado School of Mines Research Institute, 1971.
- [6] Bhatnagar A, Kumar E, Sillanp M. Fluoride removal from water by adsorption—A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3):811-840.
- [7] 马红梅,朱志良,张荣华,等. 弱碱性环氧阴离子交换树脂去除水中铜的动力学研究[J]. *离子交换与吸附*,2006(6):519-526.
- [8] Cheira M F,Atia B M,Kouraim M N. Uranium(VI) recovery from acidic leach liquor by Ambersep 920U SO₄ resin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies-Science Direct[J]. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2017, 10(4):307-319.
- [9] 刘金辉,陈功新,田娟. 阴离子交换树脂法回收细菌浸出液中的铀[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2008(1):43-46.

Improvement and Optimization of ion Exchange Process in Husab Uranium Mine

GAO Jun-li, HAN Xue-tao, ZHANG Jian-yong, CHEN Sen-cai

Abstract: Aiming at the high tenor of uranium in the adsorption barren liquor and eluted resin in the ion exchange area of Husab uranium mine in Namibia, laboratory experiments were carried out using strong basic anion resin LXA800. The influence of pH value of the pregnant leach solution on resin adsorption, the influence of adsorption upflow velocity, the influence of uranium tenor of the pregnant leach solution on resin adsorption, the influence of the impurities Fe and Cl in the pregnant leach solution on resin adsorption were studied. Subsequently, a pilot test was carried out to study the resin adsorption fluidization and the availability of the current resin was verified by several cycles of adsorption and elution tests.

Key words: LXA800; Ion exchange; Adsorption

