

高速渗流对浸铀周期的影响

袁嘉懋^{1,2}, 周仲魁^{1,2}, 史维浚^{1,2}, 王世俊^{1,2}, 胡中强^{1,2}

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013)

[摘 要] 铀矿堆浸作为我国目前主要的浸出手段之一,具有成本低、对环境无二次污染的优点,但堆浸也存在浸出周期较长、容易造成堵塞等缺点。为改善以往浸铀周期较长的问题,本文对铀矿柱浸过程进行研究,使用5 g/L硫酸、5 g/L Fe^{3+} 作为浸出剂,分别对酸化和加铁浸铀2个阶段考察不同粒径和不同渗流速率对pH值、 E_h 值、铁浓度、浸铀周期的影响。试验结果发现渗流速率对浸铀周期有显著影响,即渗流速率越快,酸化时间越短、浸铀周期越短,同时过高的渗流速率会使溶浸液与矿石无法充分反应,导致浸出率偏低;渗流速率为 $382.16 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $178.34 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $127.38 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 的体系(粒径为-8 mm)浸铀周期逐渐延长,分别为38 h、50 h、72 h,最终铀浸出率分别为81.14%、84.48%、85.02%;高速渗流的情况下,粒径越小,反应周期越长,浸出率越高;-5 mm、-8 mm粒径体系(5 g/L硫酸、5 g/L Fe^{3+} 、 $178.34 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 渗流速率)的铀浸出率分别为88.61%、84.48%,浸铀周期分别为60 h、54 h。本研究旨在为绿色高效浸铀提供参考。

[关键词] 铀;渗流;柱浸;渗流速率;铀矿;浸出率;粒径

[中图分类号] TL212

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2023)01-0146-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.019

0 引言

铀资源是我国重要的战略资源,随着科学技术的快速发展、国民生活水平的提高,其在医疗、航空、军事等领域的运用越来越广泛。堆浸是我国目前铀矿主要浸出手段之一,具有成本低、对环境无二次污染的优点,但也存在浸出周期较长、容易造成堵塞等缺点。

柱浸也是一种铀矿的重要浸出方式,一直是领域内科学家的研究重点。Ye等^[1]开展了稀硫酸堆浸铀矿柱氮析出行为的试验,发现在柱浸过程中,浸出率随时间的延长而显著增加,但增长速率趋于平缓。Nagar等^[2]对酸浸过程中铀矿石的形态变化进行了研究,结果表明,酸浸会导致矿石发生蚀变,

充填节理和裂隙的氧化体被溶解,导致矿石粒度减小,细颗粒发生溶胀,使矿石孔隙度发生变化,从而对金属浸出造成影响。

在柱浸的相关研究中,渗流速率受到了学者的重点关注,主要是关于其对金属浸出率的影响。Ghorbani等^[3]通过柱浸试验对铀钒矿浸出,发现渗流速率越大,铀、钒的浸出率越高。渗流速率对金属浸出的影响主要体现在以下几个方面。①高渗流速率会改变矿石体系的孔隙度。Shi等^[4]研究发现,在高速渗流的情况下,矿石中细小颗粒会发生迁移,从而使矿石孔隙度增大;同时,Li等^[5]通过使用核磁共振成像技术(MRI)发现,随着孔隙度的增大,渗流速率会进一步地增加,渗流速率与孔隙度相互影响,并表现为正相关性。矿石孔隙可分为有效孔隙与无效孔隙,高渗流速率会将无效孔隙贯通,使之转换为有效孔隙,有效孔隙能够保证溶浸剂更好渗透到矿石颗粒内部。在浸出过程中,溶浸剂通过孔隙或裂隙通道运移至孔隙内部,使矿层与溶浸剂充分接触^[6-7],从而提升浸出效果。②渗流速率的增加会使体系的持液率增加。Fagan等^[8]使用MRI识别

[收稿日期] 2022-07-10 [修订日期] 2022-08-18

[录用日期] 2022-08-23 [出版日期] 2023-02-28

[作者简介] 袁嘉懋(1996—),男,四川广汉人,硕士研究生,研究方向为湿法冶金。

[通信作者] 周仲魁(1980—),男,博士,教授,主要研究方向为环境修复。

[引用格式] 袁嘉懋,周仲魁,史维浚,等.高速渗流对浸铀周期的影响[J].中国有色冶金,2023,52(1):146-153.

柱浸中液相的分布发现,将流速从 $20\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 增加到 $60\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$,持液率从 15.7% 增加到 17% 。王雷鸣^[9]对矿堆的持液行为研究发现,更高的持液率会对应更高的金属浸出率。③高渗流速率有着更大的固液接触面积,从而影响浸出反应动力学。Fagan-Endres 等^[10]通过研究堆浸过程中液体的分布情况发现,随着流量的增大,矿层内河道数量也相应增加,伴随着固液接触面积增大,从而加快反应动力学的进度。根据以上文献可知,渗流速率会直接影响金属的浸出效果,但目前对于铀

的浸出,使用高速渗流能否得到更快的反应动力学的研究鲜有报道。

本文采用不同渗流速率与不同粒径铀矿石进行柱浸试验,探索浸出过程中关键参数的变化对铀浸出率的影响,以期为提高铀矿浸出率提供参考。

1 试验部分

1.1 试验材料

试验所用矿石选自纳米比亚某矿床,部分矿样化学成分结果见表 1。

表 1 铀矿石主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of uranium ore %

成分	总 U	U(VI)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ³⁺	MgO	CaO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Fe ²⁺
含量	0.028 0	0.017 92	76.36	10.91	0.275	0.860	1.34	1.93	0.030	0.156	0.100	1.22	1.64

注:LOI 表示极限氧气指数。

由表 1 可知,铀矿石品位为 $0.028\ 0\%$,U(VI) 含量为 $0.017\ 92\%$,占总铀的 64% , Fe^{3+} 含量为 0.275% 。铀矿石成分特征表明,此铀矿石主要成分为二氧化硅,可认为是低品位铀矿,铀的存在形式主要为 U(IV), Fe^{3+} 含量较低。仅采用酸浸难将矿石中的铀完全浸出,因此,外添加氧化剂是解决浸出率低的必要措施。

试验试剂:硫酸铁(西陇科学股份有限公司)、稀硫酸(广东集泰化工股份有限公司)。

1.2 试验设备

主要设备包括电热鼓风干燥箱(DHG-9070A),电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 5100),pH 计(ST3100),Eh 计(ST3100),自行设计制作的有机玻璃柱(高 1 m 、直径 5 cm),蠕动泵。

1.3 试验过程

1.3.1 注水阶段

在玻璃柱内装入 3 kg 铀矿石(粒径 -8 mm),底部装入 $2\sim3\text{ cm}$ 石英砂,从下向上,以不同的渗流速率($382.16\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $178.34\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $127.38\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)向柱内注水。在低渗流速率的情况下,水力坡度与渗流速率符合达西定律,如式(1)所示,此时起主导作用的是黏滞力。若水力坡度过大,则会发生高速非达西渗流,适用 Forchheimer 方程,如式(2)所示,此时起主导作用的是惯性力。

$$J = \frac{\rho g}{K} V \tag{1}$$

$$J = pBV^2 + \frac{\rho g}{K} V \tag{2}$$

式中: V 为渗流线速率, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; J 为水力坡度; K 为渗透系数, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; g 为重力加速率, $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$; p 为流体密度, $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$; B 为非达西渗流因子, m^{-1} 。

随着时间的延长,高速非达西渗流会缓慢转变为达西渗流,此时渗流速率趋于稳定。间隔 1 h 取样,当渗流速率稳定时,注水阶段结束。

1.3.2 酸化

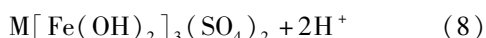
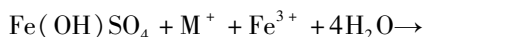
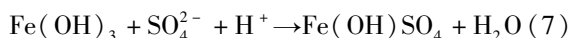
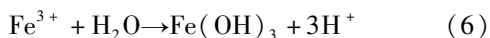
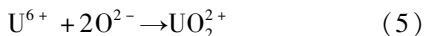
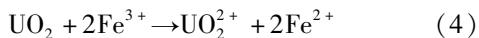
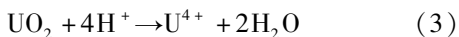
注水阶段结束后,使用 5 g/L 稀硫酸,以不同的渗流速率($382.16\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $178.34\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $127.38\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)进行酸化,间隔 1 h 取样,当浸出液 pH 值低于 1.8 时,酸化阶段结束。

1.3.3 加铁浸铀

酸化结束后,向柱内注入溶浸剂(5 g/L 硫酸、 5 g/L Fe^{3+}),设置不同渗流速率($382.16\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $178.34\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $127.38\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$),间隔 1 h 取样,测定每小时浸出液体积、pH 值、 Eh 、 Fe^{3+} 浓度、 Fe^{2+} 浓度、U 浓度。其中,用 pH 计(PHS-25)测定 pH 值、Eh 计(PHS-25)测定 Eh 、EDTA 络合滴定铁、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 5100)测定 U 浓度。浸出液铀浓度低于 10 mg/L 时,试验结束,通过渣计计算浸出率,计算方法采用硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分^[11]。

1.4 试验原理

在矿石中,铀的主要存在形式为 $U(IV)$ 与 $U(VI)$,其中 $U(IV)$ 难溶,需要 Fe^{3+} 将其氧化成易溶的 $U(VI)$ 。 $U(VI)$ 化合价高,争夺水中氧离子 (O^{2-}) 的能力强,因此,铀在水中会从氢氧根离子 (OH^-) 中夺取 O^{2-} ,形成铀酰离子 (UO_2^{2+})。涉及到的反应方程见式(3)~(8)。



2 结果与讨论

2.1 渗流速率对酸化时间的影响

浸铀过程分为酸化浸出与加铁浸出 2 个步骤,铀的浸出主要发生在加铁浸出阶段。由于此过程中 Fe^{3+} 为溶浸氧化剂,当溶液 $pH > 1.8$ 时,溶浸液中产生铁矾沉淀,不仅会造成 Fe^{3+} 的损失,而且铁矾沉淀包裹在矿粒表面上会导致浸出速率大幅减小,对浸铀效果极为不利,所以在加铁浸出前,应使整个体系 pH 值低于 1.8^[12]。酸化时间的长短将会影响浸铀周期的长短,酸化时间越短,浸铀周期也越短。

在一定的试验条件(5 g/L 硫酸、-8 mm 粒径)下,开展渗流速率对酸化时间的影响试验,试验结果如图 1 所示。

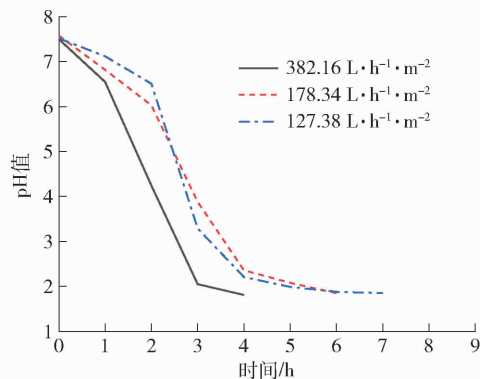


图 1 渗流速率对酸化时间的影响

Fig.1 Effect of seepage velocity on acidizing time

图 1 显示了加铁浸出前, pH 值随时间变化的

情况。从图中可以看出,不同体系 pH 值变化情况基本相同, pH 值均随时间的延长而快速下降,随后下降速率减慢直至平衡。但不同渗流速率体系的酸化时间不同,渗流速率为 $382.16 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ 、 $178.34 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ 、 $127.38 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ 的体系的酸化时间分别为 4 h、6 h、7 h,表明渗流速率越快,酸化时间越短。不同的是 $382.16 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ 体系 pH 值迅速下降,而随时间的延长 $178.34 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ 、 $127.38 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ 体系 pH 值下降缓慢一些。 pH 值迅速下降是因为酸碱中和反应十分迅速,高渗流速率可以使整个体系酸度维持在一个较高的浓度水平,从而得到较快的反应速率。随着反应的进行,矿石中碳酸盐逐渐消耗,产生大量 CO_2 ,反应速率减小。

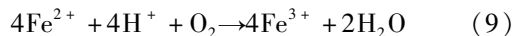
酸化阶段 pH 值的变化情况表明,提高渗流速率能够大幅缩短酸化时间,从而缩短整个浸铀周期。

2.2 渗流速率对浸铀过程 pH 值的影响

在浸铀过程中,溶液中 pH 值的变化至关重要。首先, Fe^{3+} 会根据溶液 pH 值的不同呈现出不同的存在形式,当 pH 值低于 1.8 时, Fe^{3+} 主要表现为离子状态;当 pH 值为 2.0~3.0 时,在溶液中有阳离子存在的情况下,会形成黄钾铁矾矿物;当 pH 值高于 3.0 时,会形成复杂铁的氧化物^[13]。其次,铀酰离子的存在形式也与 pH 值密切相关,当 pH 值过高时,铀酰离子会形成氢氧铀酰沉淀,不利于铀的浸出^[14]。

在一定的试验条件(5 g/L 硫酸、5 g/L Fe^{3+} 、-8 mm 粒径)下,开展溶浸剂渗流速率对 pH 值的影响试验,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,不同体系 pH 值变化趋势大致相同,即反应前期 pH 值迅速下降,随着反应的进行逐渐趋于平衡。体系中, pH 值的变化主要与以下两个因素有关:①矿石中的耗酸物质;②浸铀产生的 Fe^{2+} 。前期 pH 值迅速下降表明不断注入的溶浸剂迅速消耗矿石内的耗酸物质,使得浸出液 pH 值不断下降;随着反应的进行,浸铀产生的 Fe^{2+} 会与空气中的氧气反应,此过程耗酸,如式(9)所示。



从 pH 值的变化可以看出,在整个浸铀周期中, pH 值一直维持在一个较低的水平,不仅不会造成铀的沉淀,也不会形成铁的沉淀物堵塞矿石内部孔隙。

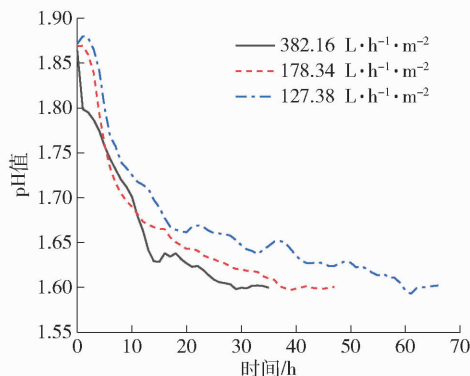


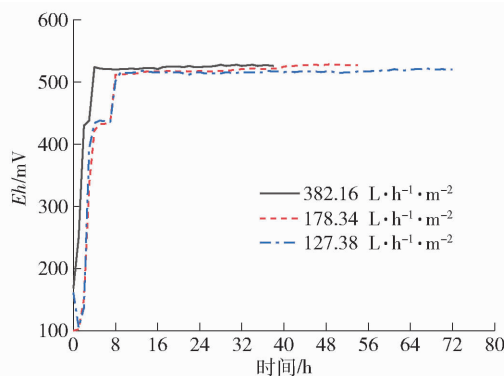
图2 渗流速率对 pH 值的影响

Fig. 2 Effect of seepage velocity on pH value

2.3 渗流速率对 Eh 的影响

氧化还原电位 (Eh) 是酸浸过程中的一个重要参数, 主要由 Fe^{3+}/Fe^{2+} 、 U^{6+}/U^{4+} 离子对控制^[15-16]。Maley 等^[17]研究发现, 将 Eh 从 440 mV 提升到 600 mV, 12 h 后的铀浸出率显著提高。Ring 等^[18]研究发现, 将体系中的 Eh 从 400 mV 提高到 600 mV, 24 h 后, 铀浸出率从 66% 提高到 88%。

在一定的试验条件 (5 g/L 硫酸、5 g/L Fe^{3+} 、-8 mm 粒径) 下, 开展渗流速率对 Eh 值的影响试验, 结果如图 3 所示。

图3 渗流速率对 Eh 的影响Fig. 3 Effect of seepage velocity on Eh value

从图 3 可以看出, 不同体系的 Eh 变化趋势大致相同, 都表现为前期迅速上升, 随后出现一个短暂的平台期, 接着继续迅速上升, 最后维持在 520 mV 左右。渗流速率越快, 平台期出现得越早。前期 Eh 迅速上升是由于酸化开始, 不断地向体系内注入稀硫酸, 使浸出液 Eh 不断上升; 随后出现平台期是由于酸化后期, 矿石内耗酸物质减少, 酸碱中和反应减慢, 此时 Eh 主要为稀硫酸的 Eh ; 平台期过后, Eh 再

次迅速上升是因为加铁浸出开始, 仅 1 h 后, Eh 便达到 520 mV 左右, 表明此时 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值相对稳定, 整个体系一直维持高 Eh , 有利于铀的浸出。

2.4 渗流速率对 Fe 离子浓度的影响

采用氧化剂把 U^{4+} 氧化为 U^{6+} , 可以成为提高铀浸出率机理的研究重点。单独的酸浸只能将矿石中的 U^{6+} 溶出, 对于 U^{4+} 溶解能力较弱, 导致浸出率较低, 因此需要额外添加 Fe^{3+} 来提高浸出率, 反应如式 (4) 所示。

浸出体系中 Fe^{3+} 浓度的变化至关重要, Fe^{3+} 不仅会与矿石中的铀反应, 而且会影响体系中的 Eh 。如果 Fe^{3+} 浓度过低, 不利于 U^{4+} 氧化, 影响铀浸出, 但若 Fe^{3+} 浓度过高, 其会与体系中的阳离子形成铁矾, 附着在矿石裂缝中, 阻止铀的浸出^[19]。RákZ 等^[20]研究了铁离子与铀酰离子的作用机理。周义朋等^[21]的研究结果表明, 在 Fe^{3+} 的氧化作用下, 铀浸出率与浸出液中 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化的速率存在正相关的指数函数关系; 体系中 Fe^{3+} 浓度转化越快, 矿石中铀的氧化溶解也越快, 当 Fe^{3+} 转化速率趋近于零时, Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化达到平衡临界点, 铀从矿石向溶液中的迁移亦基本停止, 体系中的铀浓度达到稳定。李德平等^[22]通过研究地浸过程中的热力学发现, 提高溶浸剂中 Fe^{3+} 的浓度, 能够加速矿物相 U^{4+} 的氧化并溶解, 从而提高铀浸出率。

在一定的试验条件 (5 g/L 硫酸、5 g/L Fe^{3+} 、-8 mm 粒径) 下, 开展加铁浸铀过程中渗流速率对 Fe 离子浓度的影响, 结果如图 4 所示。

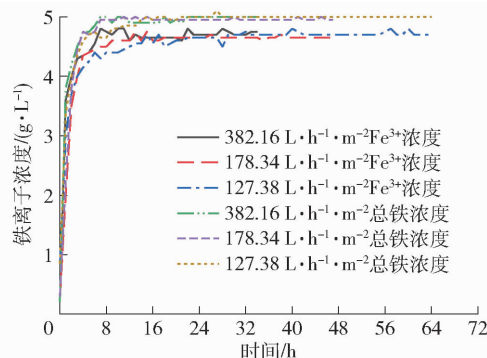


图4 渗流速率对铁离子浓度的影响

Fig. 4 Effect of seepage velocity on iron concentration

从图中可以看出, 不同体系 Fe^{3+} 浓度变化趋势大致相同, 即前期迅速上升, 随后达到平衡。前期

10 h 内不同体系 Fe^{3+} 浓度从 0.2 g/L 迅速上升到 4.7 g/L, 可能是因为前 10 h, 体系 pH 值较高, Fe^{3+} 发生沉淀。随着反应的进行, 不断向体系内注入 5 g/L 的硫酸, 不断消耗矿石内耗酸物质, pH 值下降, 随后注入的 Fe^{3+} 不发生沉淀, 所以 10 h 之后 Fe^{3+} 浓度一直维持在 4.7 g/L 左右。从图中还可以看出, 渗流速率越快, 总铁浓度与 Fe^{3+} 浓度达到平衡的时间越短。其中, Fe^{3+} 浓度的变化趋势表明高渗流速率可使整个体系 Fe^{3+} 浓度一直处于高浓度水平, 从而可以得到更快的反应动力学; 总铁浓度的变化趋势表明在高速渗流的情况下, 只有极少量的铁发生沉淀, 有利于矿石内部孔隙的畅通。

2.5 渗流速率对浸铀周期的影响

在一定的试验条件 (5 g/L 硫酸、5 g/L Fe^{3+} 、-8 mm 粒径) 下, 开展渗流速率对铀浸出率和浸铀周期的影响, 试验结果如图 5 所示。

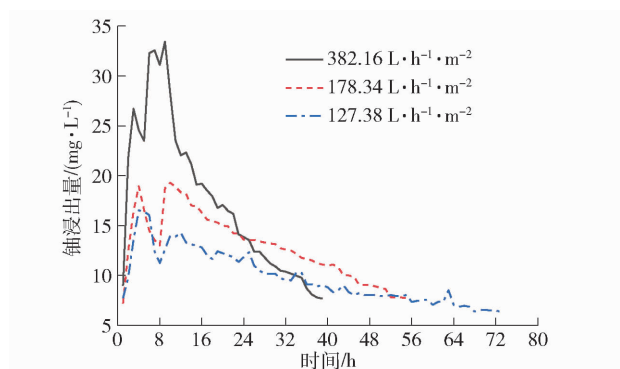


图5 渗流速率对浸铀周期的影响

Fig. 5 Effect of seepage velocity on uranium leaching period

从图中可以看出, 不同渗流速率体系的变化趋势大致相同, 都表现为前期迅速上升, 随后下降, 紧接着迅速上升, 随后缓慢下降至平衡。渗流速率为 $382.16 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $178.34 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $127.38 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 的体系的最终铀浸出率分别为 81.14%、84.48%、85.02%, 浸铀周期分别为 38 h、54 h、72 h, 表明渗流速率越快, 浸铀周期越短, 但对应的浸出率却越低。前期每小时铀浸出量迅速上升是因为酸化阶段会将矿石中易溶的 U(IV) 浸出, 随着反应的进行, 矿石中 U(VI) 含量减少, 单一的酸难将矿石中的 U(IV) 浸出, 所以每小时铀浸出量减少。随后铀浸出量上升是由于加铁浸出开始, Fe^{3+} 能将矿石中难溶的 U(IV) 氧化成易溶的 U(VI), 所

以铀浸出量迅速上升, 随着反应的进行, 矿石中铀含量减少, 导致每小时铀浸出量缓慢减少直至平衡。渗流速率越大, 铀的浸出率越低, 可能是因为溶浸液难与毛细管中溶液体进行交换。毛细管内的液体可分成 2 部分: 一部分能自由流动, 称为动态持水; 另一部分难自由流动, 称为静态持水^[23-26]。Fagan-Endres 等^[10] 使用 MRI 技术研究发现, 增大流量, 会在矿床上形成新的流动通道, 但毛细管中流量几乎没有增加, 高速流动的溶浸液难与毛细管中的铀矿石反应, 这也解释了为什么提高渗流速率会导致浸出率偏低。从铀的浸出周期可以看出, 增加渗流速率, 能大幅减少铀的浸出周期, 但渗流速率过快, 会使溶浸液与矿石无法充分反应, 导致浸出率偏低。

2.6 粒径对酸化时间和浸铀周期影响

2.6.1 粒径对酸化时间的影响

在金属元素从矿石中溶出的过程中, 矿石粒径的大小有着重要作用。粒径影响浸出主要机理包括以下 2 个方面。①释放过程。由于粒径会影响矿石的比表面积, 因此相同条件下, 不同粒径的矿石表面残留的金属和溶浸剂含量都不同。固液接触面上矿石与水之间的浓度梯度和溶浸剂含量的差异会导致不同粒径矿石中金属元素的释放过程存在显著差异。②金属浸出率。金属元素通过矿石表面扩散进入溶浸液中, 粒径影响金属矿物的暴露程度、孔隙度、单位矿物的有效比表面积^[25-26]。关于不同粒径对金属浸出率的影响, 前人已经做出了很多的研究。Zhou 等^[27] 研究了不同粒径对铋尾矿提取金属的影响, 研究发现, 更小的粒径导致更高的浸出率, 原因归纳于比表面积是影响浸出的主要因素。但也有些学者研究发现浸出率与比表面积不相关^[28-30], Liu 等^[31] 研究发现, 从铀尾矿 (UMTs) 中提取铈、铅、铀, 浸出率并没有随着粒径的减小而提高。Wang 等^[32] 研究发现, 在微生物浸铀中, 更小的粒径会影响铀矿石的表面与空隙, 加快反应动力, 进而导致浸出率提高。同时, 较大的颗粒会产生边缘浸出效应, 影响最终浸出率^[33]。

为了探究高速渗流情况下, 在一定反应条件 (5 g/L 硫酸、 $178.34 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 渗流速率) 下不同粒径 (-5 mm、-8 mm) 对浸铀周期的影响, 开展粒径对酸化时间的影响试验, 结果如图 6 所示。

图 6 反映了不同粒径对酸化时间的影响。从图

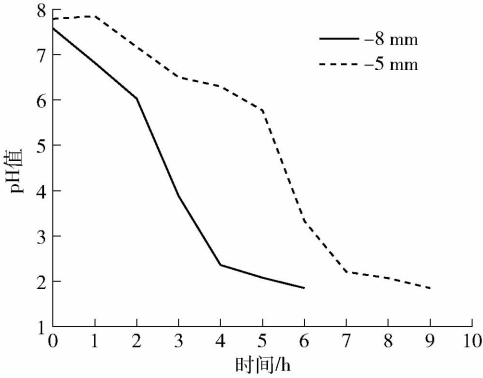


图 6 粒径对酸化时间的影响

Fig. 6 Effect of particle size on acidizing time

中可以看出,不同粒径体系 pH 值变化趋势大致相同,都表现为前期缓慢下降,随后迅速下降,最后下降速率减小直至结束。-8 mm 与 -5 mm 粒径体系的最终酸化时间分别为 6 h、9 h。粒径越小,酸化时间越长,造成这种差异的主要原因是粒径不同,矿石中碱性矿物的暴露度、孔隙度和矿物的比表面积也不同。

从 pH 值变化情况可以看出,粒径越小,酸化时间越长,也会消耗更多的碱性物质,表明矿石中的碱性物质暴露度越大。

2. 6. 2 粒径对浸铀周期的影响

在一定反应条件(5 g/L 硫酸、5 g/L Fe^{3+} 、178.34 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 渗流速率)下,开展不同粒径对铀浸出率和浸铀周期的影响试验,结果如图 7 所示。

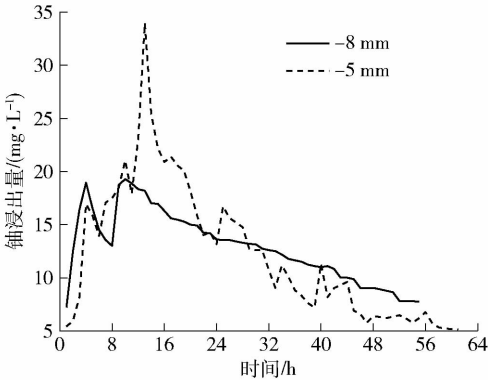


图 7 粒径对浸铀周期的影响

Fig. 7 Effect of particle size on uranium leaching cycle

从图中可以看出,不同粒径体系的铀浸出量变化趋势不同。-8 mm 粒径体系的铀浸出量随时间

有很明显的双峰特征,-5 mm 粒径的体系铀浸出量随时间上升,在 13 h 达到顶峰,随后随时间下降。-5 mm、-8 mm 粒径体系的铀浸出率分别为 88.61%、84.48%,浸铀周期分别为 60 h、54 h。-8 mm 粒径体系下,单一酸浸难与矿石内部铀矿石发生反应,从而导致浸出量下降,然而 -5 mm 粒径体系下,矿石有更大的比表面积,反应更加充分,同时,更小的粒径会让溶浸液更容易进入矿石内部,从而使浸出量下降时间延后,这时进行加铁浸出,铀浸出量可进一步提高,所以 -5 mm 粒径体系未出现明显的双峰特征。

从铀的浸出周期可以看出,粒径更小会有更长的浸出周期,但也会有更高的浸出率。

3 结论

为了缩短铀的浸出周期,本文采用稀硫酸加三价铁溶液作为浸出剂,开展不同粒径、不同渗流速率的试验研究,得出以下结论。

1) 使用高渗流速率能大幅度缩短浸铀周期。渗流速率为 382.16 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 、178.34 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 、127.38 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 的体系(粒径为 -8 mm)最终浸铀周期分别为 38 h、54 h、72 h。

2) 过高的渗流速率会使溶浸液与矿石无法充分反应,导致浸出率偏低。渗流速率为 382.16 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 、178.34 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 、127.38 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 的体系(粒径为 -8 mm)最终浸出率分别为 81.14%、84.48%、85.02%。

3) 高速渗流的情况下,粒径越小,反应周期越长,浸出率越高。-5 mm、-8 mm 粒径体系(5 g/L 硫酸、5 g/L Fe^{3+} 、178.34 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 渗流速率)的铀浸出率分别为 88.61%、84.48%,浸铀周期分别为 60 h、54 h。

[参考文献]

[1] YE Yongjun, WANG Zhongkun, LIANG Tao, et al. Experimental study on radon exhalation behavior of heap leaching uranium ore column with dilute sulfuric acid [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2019, 26(20): 20308-20315.

[2] NAGAR M S, MORSY W M. Acidic heap leaching behavior of uranium from El-Sela area, South Eastern Desert, Egypt [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021, 329(2): 1073-1082.

[3] GHORBANI Y, MONTENEGRO M R. Leaching behaviour and the solution consumption of uranium-vanadium ore in alkali carbonate-bicarbonate column leaching [J]. Hydrometallurgy, 2016,

- 161: 127 – 137.
- [4] SHI W, YANG T. A coupled nonlinear flow model for particle migration and seepage properties of water inrush through broken rock mass [J]. *Geofluids*, 2020, 2020: 1230542.
 - [5] LI T, WU A, FENG Y, et al. Coupled DEM-LBM simulation of saturated flow velocity characteristics in column leaching [J]. *Minerals Engineering*, 2018, 128: 36 – 44.
 - [6] KOPONEN A, KATAJA M, TIMONEN J. Permeability and effective porosity of porous media [J]. *Physical Review E*, 1997, 56(3): 3319.
 - [7] 曾晟, 谭凯旋, 雷林, 等. 某地浸铀矿床低渗透性砂岩孔隙结构特征研究 [J]. *核技术*, 2013, 36(1): 39 – 44.
ZENG Seng, TAN Kaixuan, LEI Ling, et al. Study on the structure characteristic of the low permeable sandstone uranium ore rock [J]. *Nuclear Techniques*, 2013, 36(1): 39 – 44.
 - [8] FAGAN M A, SEDERMAN A J, HARRISON S T L, et al. Phase distribution identification in the column leaching of low grade ores using MRI [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 48: 94 – 99.
 - [9] 王雷鸣. 制粒矿堆持液行为及其浸出过程强化机制研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
WANG Leiming. Study of liquid holdup behavior and leaching process enhancement mechanism in agglomerated heaps[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing Doctor, 2021.
 - [10] FAGAN-ENDRES M A, HARRISON S T L, JOHNS M L, et al. Magnetic resonance imaging characterisation of the influence of flowrate on liquid distribution in drip irrigated heap leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 158: 157 – 164.
 - [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 硅酸盐岩石化学分析方法 第30部分: 44个元素量测定: GB/T 14506.30—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration. Methods for chemical analysis of silicate rocks—part 30: determination of 44 elements: GB/T 14506.30—2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
 - [12] TUPIKINA O V, NGOMA I E, MINNAAR S, et al. Some aspects of the effect of pH and acid stress in heap bioleaching [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(11): 1209 – 1214.
 - [13] CORNELL R M, GIOVANOLI R, SCHNEIDER W. Review of the hydrolysis of iron(III) and the crystallization of amorphous iron(III) hydroxide hydrate [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1989, 46(2): 115 – 134.
 - [14] 史维浚. 水溶液的 pH 值对铀沉淀的影响 [J]. *铀矿地质*, 1987(6): 321 – 328.
SHI Weijun. Effect of pH value of aqueous solution on axial precipitation [J]. *Uranium Geology*, 1987(6): 321 – 328.
 - [15] DING D, LIU Y, LI G, et al. Leaching mechanism of pitchblende by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *J Chem Ind Eng Soc China*, 2009, 11.
 - [16] WANG X, LI P, LIU Y, et al. Uranium bioleaching from low-grade carbonaceous-siliceous-argillaceous type uranium ore using an indigenous *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 317(2): 1033 – 1040.
 - [17] MALEY M, BURLING S, RING R. The effect of oxidation-reduction potential and ferric iron concentration on leaching of uranium ores [J]. *Proceedings of the 3rd International Conference on Uranium 40th Annual Hydrometallurgy Meeting*, 2010, 1: 563 – 574.
 - [18] RING R J. Ferric sulphate leaching of some Australian uranium ores [J]. *Hydrometallurgy*, 1980, 6(1–2): 89 – 101.
 - [19] SASAKI K, KONNO H. Morphology of jarosite-group compounds precipitated from biologically and chemically oxidized Fe ions [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2000, 38(1): 45 – 56.
 - [20] RÁK Z, EWING R C, BECKER U. Role of iron in the incorporation of uranium in ferric garnet matrices [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(15): 155128.
 - [21] 周义朋, 吉宏斌, 孙占学, 等. 酸性含 Fe ~ (3+) 溶液作用下铀的溶解迁移特征 [J]. *地质学报*, 2016, 90(12): 3554 – 3562.
ZHOU Yipeng, JI Hongbing, SUN Zhanxue, et al. Uranium Migration Kinetics in Acid Solution Containing Ferric Iron [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(12): 3554 – 3562.
 - [22] 李德平, 顾连兴, 王保群. 层间氧化带型砂岩铀矿床地浸过程的热力学研究——以伊犁盆地 512 铀矿床为例 [J]. *地质论评*, 2002, (6): 642 – 650.
LI Deping, GU Lianxing, WANG Baoqun. Thermodynamic study on in-situ leaching process of interlayer oxidation belt type sandstone-axis deposit: a case study of 512 axis deposit in Yili Basin [J]. *Geological Review*, 2002, (6): 642 – 650.
 - [23] SAROHA A K, NIGAM K D P. Trickle bed reactors [J]. *Reviews in chemical engineering*, 1996, 12(3–4): 207 – 347.
 - [24] ZHUKOVA T B, PISARENKO V N, KAFAROV V V. Modeling and design of industrial reactors with a stationary bed of catalyst and two-phase gas-liquid flow: a review [J]. *International Chemical Engineering*, 1990, 30(1): 57 – 102.
 - [25] GHORBANI Y, BECKER M, PETERSEN J, et al. Investigation of the effect of mineralogy as rate-limiting factors in large particle leaching [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 52: 38 – 51.
 - [26] YANG Y, DIAO M, LIU K, et al. Column bioleaching of low-grade copper ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in pure and mixed cultures with a heterotrophic acidophile *Acidiphilium* sp [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 131: 93 – 98.
 - [27] ZHOU Y, REN B, HURSTHOUSE A, et al. Antimony ore tailings: Heavy metals, chemical speciation, and leaching characteristics [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2018, 28(1): 485 – 495.
 - [28] MACCARTHY J, NOSRATI A, SKINNER W, et al. Acid leaching and rheological behaviour of a siliceous goethitic nickel later-

- ite ore: Influence of particle size and temperature [J]. Minerals Engineering, 2015, 77: 52–63.
- [29] RODRIGUEZ M H, ROSALES G D, PINNA E G, et al. Extraction of niobium and tantalum from ferrocolumbite by hydrofluoric acid pressure leaching [J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 17–20.
- [30] YANG Z, LI Y, NING Y, et al. Effects of oxidant and particle size on uranium leaching from coal ash [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, 317(2): 801–810.
- [31] LIU B, PENG T, SUN H. Leaching behavior of U, Mn, Sr, and Pb from different particle-size fractions of uranium mill tailings [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(18): 15804–15815.
- [32] WANG X, SUN Z, LIU Y, et al. Effect of particle size on uranium bioleaching in column reactors from a low-grade uranium ore [J]. Bioresource technology, 2019, 281: 66–71.
- [33] OGBONNA N P J, LAURIE H. An agglomerate scale model for the heap bioleaching of chalcocite [J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2006, 106(6): 433–442.

Effect of high velocity percolation on uranium leaching period

YUAN Jiamao^{1,2}, ZHOU Zhongkui^{1,2}, SHI Weijun^{1,2}, WANG Shijun^{1,2}, HU Zhongqiang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. School of Water Resources & Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: As one of the main leaching methods in China at present, heap leaching of uranium ore has the advantages of low cost and no secondary pollution to the environment, but it also has the disadvantages of long leaching cycle and easy to cause blockage. In order to improve the previous problem of long uranium leaching cycles, this paper studied the uranium ore column leaching process using 5 g/L sulfuric acid and 5 g/L Fe^{3+} as leaching agent, including acidification and iron-added leaching two phases, and investigated the effects of different particle sizes and different seepage velocities on pH value, Eh value, iron concentration and uranium leaching period. The experimental results showed the percolation velocity had a significant impact on the uranium leaching cycle, that was, the faster the percolation velocity, the shorter the acidification time, and the shorter the uranium leaching cycle; at the same time, too high percolation velocity would make the leaching solution and the ore unable to fully react, resulting in a low leaching rate; the leaching period of the system (particle size of -8 mm) with percolation velocity of $382.16 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, $178.34 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ and $127.38 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (particle size of -8 mm) was gradually extended, which was 38 h, 50 h and 72 h respectively, and the final uranium leaching rate was 81.14%, 84.48% and 85.02% respectively; under the condition of high speed seepage, the smaller the particle size, the longer the reaction period and the higher the leaching rate; uranium leaching rates of -5 mm and -8 mm particle size systems (5 g/L sulfuric acid, 5 g/L Fe^{3+} , $178.34 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ percolation velocity) were 88.61% and 84.48% respectively, and the leaching cycle was 60 h and 54 h respectively. The paper aims to provide reference for green and efficient uranium leaching.

Key words: uranium; percolation; column leaching; percolation velocity; uranium ore; leaching rate; particle size