doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.04.012

某黑色页岩铀钒矿酸浸工艺研究

贾秀敏,黄永,陈天宝,刘会武,刘忠臣,刘智,向秋林

(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘要:采用浓酸熟化工艺浸出某黑色页岩铀钒矿中的铀和钒,同时进行了在浸出过程中三价铁的去除研究。试验确定的最佳熟化条件为:酸用量 12%、熟化温度 90 ℃、熟化时间 2.5 h、矿石粒度 −0.15 mm;浸出条件为:室温水浸 1 h 后,加入硫酸钠 0.6%,95 ℃下沉矾,沉矾时间 0.5 h,浸出终点 pH 为 1.2。在上述条件下,铀浸出率大于 92%,钒浸出率大于 68.5%,三价铁去除率大于 75%。采用该工艺可有效降低后续金属分离及废水处理过程的试剂消耗。

关键词:黑色页岩;铀钒矿;酸浸;除铁

中图分类号:TL212.1+2　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2021)04-0071-05

Study on Acid Leaching Technology of Black Shale Uranium Vanadium Ore

JIA Xiu-min,HUANG Yong,CHEN Tian-bao,LIU Hui-wu,LIU Zhong-chen,LIU Zhi,XIANG Qiu-lin

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy,CNNC,Beijing 101149,China)

Abstract: Uranium and vanadium were extracted from a black shale through acid curing leaching process, and removal of Fe(Ⅲ) during leaching was studied. The results show that the ore can be treated under the optimum curing conditions of acid dosage of 12%, curing temperature of 90 ℃, aging time of 2.5 h and ore size of −0.15 mm, and then leached by water for 1 h at room temperature, Fe(Ⅲ) is removed under the conditions of sodium sulfate adding amount of 0.6%, precipitation temperature of 95 ℃, precipitation time of 0.5 h and leaching terminal pH value of 1.2. Under the above steps and conditions, uranium leaching rate is more than 92%, vanadium leaching rate is more than 68%, and removal rate of Fe(Ⅲ) is more than 75%. This process can effectively reduce reagent consumption in subsequent metal separation and wastewater treatment process.

Key words: black shale; uranium vanadium ore; acid leaching; iron removal

黑色页岩中铀常与钼、钒、镍、锌、铼、金、银等元素共伴生,可作为提取铀及其他有价值金属的重要原料,黑色页岩铀钒矿在美国、德国、乌兹别克斯坦、俄罗斯及我国均有分布[1-4]。从铀钒矿中提取铀、钒的主要工艺有加盐焙烧工艺、强酸浸出工艺、浓酸熟化浸出工艺、碱浸工艺等[4-7]。芬兰及瑞典均曾尝试从黑色页岩中采用生物堆浸法提取铀[8],我国针对黑色页岩中提取钒进行了大量的研究,相继提出了空白氧化焙烧、钙化焙烧及高压浸出等工艺[9-11]。钠化焙烧工艺适用性强,但由于环境危害大,属于淘汰的落后工艺;直接碱浸工艺,多适用于铀、钒以高价态存在的易处理矿石;酸浸工艺一般需要在强化条件下进行,存在杂质离子溶出率高,影响分离回收的问题。本文对乌兹别克斯坦某铀钒矿进行了酸浸

收稿日期:2020-11-13

基金项目:中核集团"龙腾 2020 科技创新计划"资助项目(中核科发[2016]314 号)

作者简介:贾秀敏(1984-),女,山东济宁人,硕士,高级工程师

工艺研究,提出了一种在浸出过程去除三价铁的酸法浸出工艺,可有效降低试剂消耗。

1 试验部分

1.1 试验样品

试验样品来自乌兹别克斯坦某黑色页岩铀钒矿,主要化学成分(%):V 0.95、U 0.080、Mo 0.038、SiO_2 68.60、Fe 6.16、Fe(Ⅱ)0.271、Al 3.47、$C_{总}$ 2.29、$C_{无}$ 0、Mg 1.23、S 0.74、Ca 0.51、Cu 0.24。可以看出,该矿石主要由硅酸盐组成,矿石有机碳含量为2.29%,不含碳酸盐,此外含有少量硫化矿。矿石中铁、铝含量高,采用酸法浸出时,铁、铝为主要的杂质元素。

对该矿石进行酸法搅拌浸出试验发现,矿石中的铀易浸出,在酸用量为 6%,常温搅拌浸出铀浸出率大于 90%,此时钒浸出率不足 30%;钒的浸出需要在高温高酸条件下进行,在浸出酸用量 20%,浸出液中剩余酸浓度大于 50 g/L 时,钒浸出率可达到70%,此时,浸出液中铁浓度高达 30 g/L 以上,其中三价铁浓度为 24.6 g/L,对后续萃取分离回收铀、钒造成不利影响。

1.2 试验原理

工艺矿物学研究发现,矿石中的铀主要以六价铀矿物铀酰钒酸盐、铀酰磷酸盐等独立矿物形式存在;88%的钒以类质同相形式存在于钒云母中。以铀矿物形式存在的铀较易浸出,酸法浸出时,浸出过程的主要反应:

$$UO_3 + 2H^+ = UO_2^{2+} + H_2O$$

$$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} = UO_2SO_4$$

$$UO_2SO_4 + SO_4^{2-} = [UO_2(SO_4)_2]^{2-}$$

$$[UO_2(SO_4)_2]^{2-} + SO_4^{2-} = [UO_2(SO_4)_3]^{2-}$$

类质同相形式存在的钒主要以 V^{3+}、V^{4+} 存在[12],若要将其浸出,需破坏云母结构,将钒解离并氧化后方可溶出,此类型的钒在采用酸法浸出时,一般会采用加压浸出[13]、浓酸熟化[14]、氧化焙烧[15]或外加助浸剂[16]进行强化浸出。本研究中采用浓酸熟化工艺破解云母,提高钒的浸出率,其反应方程式如下:

$$H_2KAl_{3-n}V_n(SiO_4)_3 + n/2O_2 + (10-n)H^+ = K^+ + (3-n)Al^{3+} + 3SiO_2 + nVO^{2+} + (6-n/2)H_2O$$

酸性浸出液中回收钒一般选用 P204 萃取工艺,在强化浸出条件下,浸出液中杂质铁浓度过高,在 P204 萃取钒时,需将浸出液中的 Fe^{3+} 还原,以实现钒、铁的分离,浸出液中三价铁浓度高会造成还原剂消耗过高[17-18]。为此,进行了除铁浸出研究,从酸性浸出液中除铁的方法主要有沉淀法、溶剂萃取法[19]。本研究采用黄铁矾沉淀法在浸出过程中去除三价铁,沉矾过程一般需要在高温下进行[20],研究中在浸出过程加入硫酸钠作为除铁剂,反应方程式如下:

$$3Fe_2(SO_4)_3 + 10H_2O + Na_2SO_4 + 2OH^- = SO_4^{2-} + Na_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}\downarrow + 5H_2SO_4$$

为保证沉矾效果,浸出过程中加入氢氧化钙调节 pH,以中和反应过程产生的酸。

2 试验结果与讨论

2.1 熟化条件对浸出的影响

2.1.1 硫酸用量及熟化温度对铀、钒浸出的影响

试验条件:矿石质量 100 g,矿石粒度-0.15 mm,加入酸和水拌合均匀,密闭后进行熟化,熟化时间 24 h,熟化后物料室温条件下水浸,浸出时间 2 h,浸出液固体积质量比为 2∶1。硫酸用量及熟化温度对铀、钒浸出率的影响见图 1。从图 1 可以看出,在采用的酸用量及熟化温度下,铀浸出率无明显变化,均达到 92%以上;钒浸出率随着酸用量的增加、熟化温度的升高而升高,当酸用量达到 12%,熟化温度 50 ℃以上时,钒浸出率即可达到 72%以上。从钒的浸出率、酸的消耗成本及后续废水处理成本综合比较,选择酸用量 12%较为适宜。

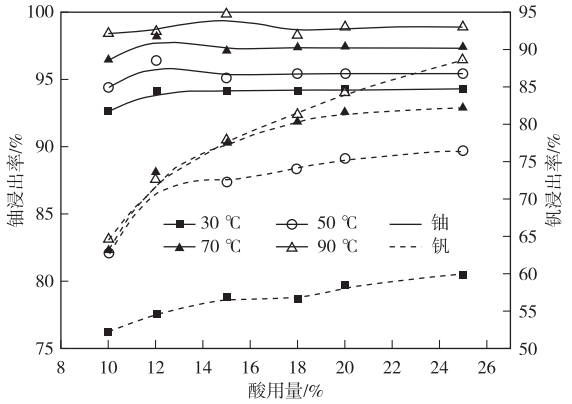


图 1 硫酸用量及熟化温度对铀、钒浸出率的影响

Fig. 1 Influences of sulfuric acid dosage and curing temperature on leaching rate of uranium and vanadium

2.1.2 熟化时间对铀、钒浸出的影响

由于熟化时间与温度及酸用量均有关系,因此,在酸用量为 12%的条件下分别进行了低温(50 ℃)

和高温(90 ℃)熟化时间试验,其余试验条件不变,熟化时间对铀、钒浸出率的影响见图 2。由图 2 可以看出,在熟化温度 50 ℃时,熟化时间 12 h 后反应达到平衡,而在 90 ℃时,熟化时间 2.5 h 后反应基本达到平衡,熟化温度提高可有效缩短熟化时间,可提高矿石处理量。因此选择合适的熟化温度为 90 ℃,熟化时间为 2.5 h。

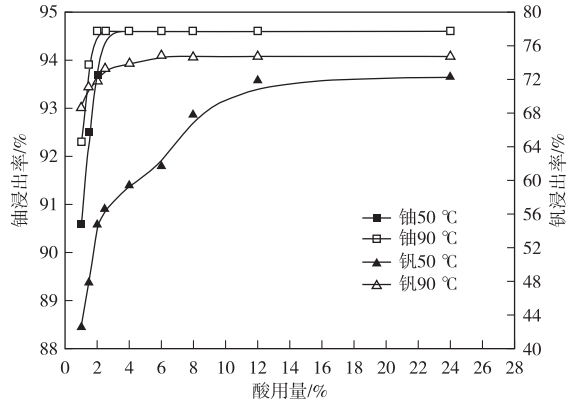


图 2　熟化时间对铀、钒浸出率的影响

Fig. 2　Effect of curing time on leaching rate of uranium and vanadium

2.1.3　矿石粒度对铀、钒浸出的影响

试验条件:矿石熟化过程硫酸用量 12%、熟化温度 90 ℃、熟化时间为 2.5 h,其余试验条件不变,矿石粒度对铀、钒浸出率的影响结果见表 1。由表 1 可知,矿石粒度从 −0.25 mm 到 −0.074 mm 变化时,铀的浸出率无明显变化,钒的浸出率略有升高,结合矿石破磨成本,选择矿石粒度为 −0.15 mm。

表 1　矿石粒度对铀、钒浸出率的影响

Table1　Effect of ore particle size on leaching rate of uranium and vanadium

粒度/mm	浸出率/%	
	U	V
−0.25	94.7	70.5
−0.15	95.7	72.9
−0.10	94.7	73.1
−0.074	94.7	73.3

2.2　浸出条件对铀、钒浸出及除铁效果的影响

对熟化后物料的浸出试验发现,铀、钒浸出率随浸出温度(室温～98 ℃)、浸出液固体积质量比(0.8～2)变化时,无明显变化;浸出时间 1 h,浸出反应基本达到平衡,浸出液固体积质量比为 1 时,浸出液中铁浓度为 20 g/L,三价铁浓度为 15.5 g/L。为此,进行了除铁试验,试验的主要目的为在保证铀、钒浸出效果的条件下,去除在熟化过程中溶出的三价铁。

2.2.1　浸出终点 pH 对铀、钒浸出及除铁效果的影响

矿石熟化条件:酸用量 12%、矿石粒度 −0.15 mm、熟化温度 90 ℃、熟化时间 2.5 h。浸出条件:水浸,室温搅拌浸出 1 h 后加入 1.2%硫酸钠,升温至 95 ℃继续浸出 1 h,浸出过程加入氢氧化钙调节 pH,浸出终点 pH 对铀、钒浸出及除铁效果的影响见图 3。从图 3 可以看出,铀的浸出率随着浸出 pH 的变化未见明显变化,均大于 92%,与直接浸出时未见明显变化;钒的浸出率较直接浸出(73%左右)时有所降低,且随 pH 的升高逐渐降低,当 pH 为 1.8 时,钒浸出率不足 60%,钒浸出率的降低可能是由于 V^{4+} 在该溶液中主要以 VO_2^{2+} 形式存在,黄钠铁矾形成时,二价阳离子可以取代铁矾中的铁进入铁矾中[19];铁去除率随 pH 升高而升高。综合比较钒的损失与铁去除率,选择合适的浸出 pH 为 1.2,此时三价铁的去除率大于 75%。

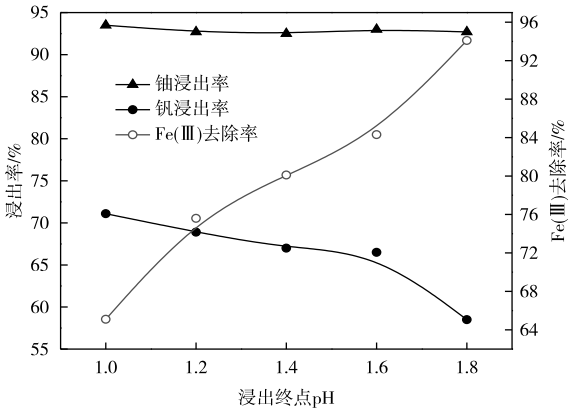


图 3　浸出终点 pH 对铀、钒浸出及去除 Fe(Ⅲ)的影响

Fig. 3　Effect of leaching terminal pH value on uranium and vanadium leaching rate and Fe(Ⅲ) removal

2.2.2　硫酸钠用量对钒浸出及除铁效果的影响

由于除铁浸出过程对铀浸出率无明显影响,因此,本试验及后续试验不再考察浸出条件对铀浸出的影响。浸出终点 pH 控制为 1.2,熟化条件及其他浸出条件不变,硫酸钠用量(矿石质量计)对钒浸出及除铁效果的影响见图 4。从图 4 可以看出,随硫酸钠用量的增加,三价铁去除率升高,硫酸钠用量达到 0.6%以后,继续增加硫酸钠用量,三价铁去除率无明显提升。因此,选择合适的硫酸钠用量为 0.6%,此时钒浸出率大于 68.5%。

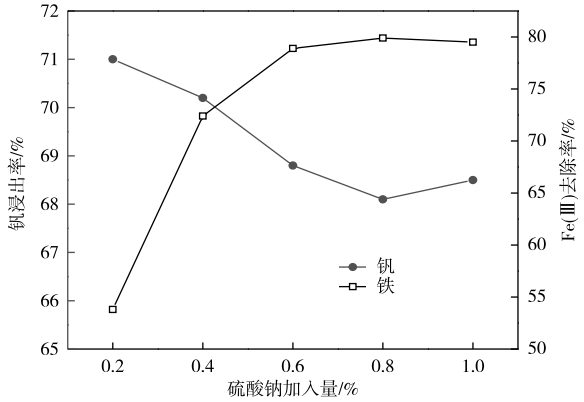


图 4 硫酸钠用量对钒浸出及去除 Fe(Ⅲ)的影响

Fig. 4 Effect of sodium sulfate dosage on vanadium leaching and Fe(Ⅲ) removal

2.2.3 沉矾温度对钒浸出及除铁效果的影响

硫酸钠用量 0.6%,熟化条件及其他浸出条件不变,沉矾温度对钒浸出及除铁效果的影响见图 5。由图 5 可知,三价铁去除率随着沉矾温度升高而逐渐升高,沉矾温度 95 ℃时,可达到 75%以上;钒的浸出率随沉矾温度升高略有降低。选择合适的沉矾温度为 95 ℃。

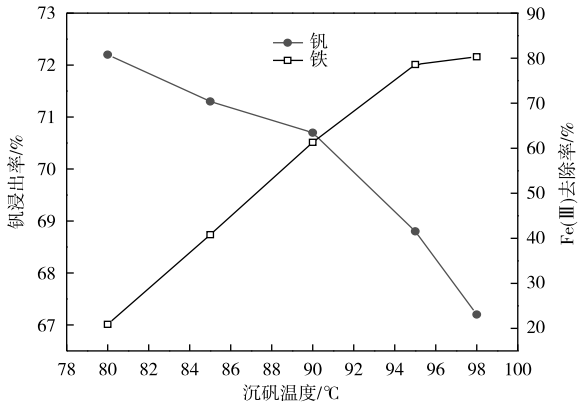


图 5 沉矾温度对钒浸出及去除 Fe(Ⅲ)的影响

Fig. 5 Effect of jarosite precipitation temperature on vanadium leaching and Fe(Ⅲ) removal

2.2.4 沉矾时间对钒浸出及除铁效果的影响

沉矾温度 95℃,熟化条件及其他浸出条件不变,沉矾时间对钒浸出及除铁效果的影响见图 6。由图 6 可知,三价铁去除率随沉矾时间增加无明显变化,钒浸出率略有降低,说明在该条件下,沉矾反应较快,0.5 h 时就已达到平衡,选择合适的沉矾时间为 0.5 h,在该条件下,铀浸出率为 92.7%,钒浸出率 69.0%,三价铁去除率为 78.5%。

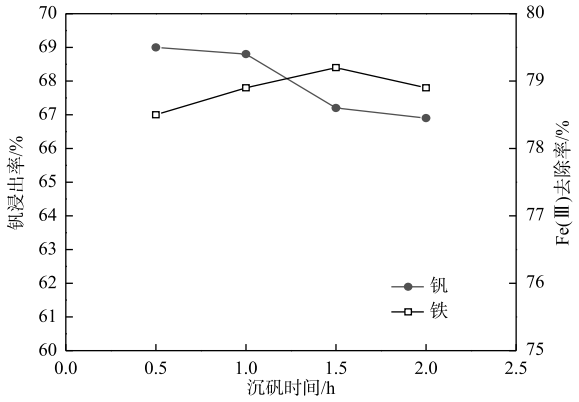


图 6 沉矾时间对钒浸出及去除 Fe(Ⅲ)的影响

Fig. 6 Effect of jarosite precipitation time on vanadium leaching and Fe(Ⅲ) removal

3 结论

1)该黑色页岩铀钒矿可采用浓酸熟化—黄铁矾除铁浸出工艺处理。浓酸熟化可有效解离云母,实现铀、钒浸出;浸出过程加入硫酸钠,并通过加入氢氧化钙调节 pH,可有效去除溶出的三价铁。

2)通过试验确定的合适的熟化条件为:酸化酸用量 12%、熟化温度 90 ℃、熟化时间 2.5 h、矿石粒度−0.15 mm;浸出条件为:室温水浸 1 h 后,加入硫酸钠 0.6%,95 ℃沉矾 0.5 h,浸出终点 pH 为 1.2。在上述条件下,铀浸出率大于 92%且在除铁过程中无明显损失;钒浸出率大于 68.5%,在除铁过程降低约 4～5 个百分点;三价铁去除率大于 75%。

3)相较于酸法搅拌浸出,采用该工艺,可将酸用量由 20%降低至 12%,浸出液中三价铁浓度由 24.6 g/L 降低至 3～4 g/L,可有效降低在铀、钒分离回收及废水处理过程的试剂消耗。

参考文献

[1] LIPPMAA E, MAREMÄE E, PIHLAK A T. Resources, production and processing of baltoscandian multimetal black shales[J]. Oil Shale, 2011, 28(1): 68-77.

[2] PI D H, LIU C Q, GRAHAM A, et al. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments[J]. Precambrian Research, 2013, 225: 218-229.

[3] 王聚杰,曾普胜,麻菁,等.黑色岩系及相关矿产——以扬子地台为例[J].地质与勘探,2015,51(4):677-689.

WANG J J, ZENG P S, MA J, et al. Black rock series and associated minerals: An example of the Yangtze Platform[J]. Geology and Exploration, 2015, 51(4): 677-689.

[4] BHATTI T M. Bioleaching of organic carbon rich polymetallic black shale[J]. Hydrometallurgy, 2015, 157: 246-255.

[5] MERRITT R C. The Extractive Metallurgy of Uranium[M]. United States of America: Colorado School of Mines Research Institute, 1971: 365-378.

[6] KIM J H, CHO H C, HAN K. Leaching behavior of U and V from a Korean uranium ore using Na_2CO_3 and KOH[J]. Geosystem Engineering, 2014, 17(2): 113-119.

[7] KIM J S, CHUNG K W, LEE H I, et al. Leaching behavior of uranium and vanadium using strong sulfuric acid from Korean black shale ore[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 299: 81-87.

[8] IAN H L. Uranium for Nuclear Power[M]. UK: Woodhead Publishing, 2016: 247-249.

[9] DONG Y B, LIN H, LIU Y, et al. Blank roasting and bioleaching of stone coal for vanadium recycling[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 243: 1-6.

[10] ZHANG Y M, BAO S X, LIU TAO, et al. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109: 116-124.

[11] LI M T, WEI C, FAN G, et al. Pressure acid leaching of black shale for extraction of vanadium[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 112-117.

[12] 叶国华,张爽,何伟,等. 石煤的工艺矿物学特性及其与提钒的关系[J]. 稀有金属, 2014, 38(1): 146-157.
YE G H, ZHANG S, HE W, et al. Process mineralogy characteristics of stone coal and its relationship to vanadium extraction[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(1): 146-157.

[13] 陈文祥,郑松,胡万明,等. 炭质页岩型钒矿热压氧化浸出钒新工艺研究[J]. 湿法冶金, 2013, 32(3): 140-142.
CHEN W X, ZHENG S, HU W M, et al. Research on new process for leaching of vanadium from carbonaceous shale navajoite by heating pressure oxidizing[J]. Hydrometallurgy of China, 2013, 32(3): 140-142.

[14] 邢学永,万洪强,宁顺明,等. 某石煤矿浓酸熟化两段逆流浸出钒的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(6): 26-29.
XING X Y, WAN H Q, NING S M, et al. Study on vanadium extraction from stone coal with acid curing and two stage countercurren tleaching process[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(6): 26-29.

[15] 黄献宝,陈铁军,张一敏,等. 石煤流态化焙烧-酸浸提钒工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(12): 19-23.
HUANG X B, CHEN T J, ZHANG Y M, et al. Study of vanadium extraction from stone coalby fluidization roasting and acid leaching[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(12): 19-23.

[16] ZHENG Q S, ZHANG Y M, LIU T, et al. Vanadium extraction from black shale: Enhanced leaching due to fluoride addition[J]. Hydrometallurgy, 2019, 187: 141-148.

[17] 邓志敢,魏昶,李雯廷,等. 石煤氧压酸浸液萃钒除铁工艺研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(2): 290-294.
DENG Z G, WEI C, LI M T, et al. Technology of extracting vanadium and removing iron from stone-coal oxygen pressure acid-leaching solution[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(2): 290-294.

[18] 阳征斐,陈友顺,张豪杰,等. "抑制－萃取"法从含铁酸溶液中选择性提钒[J]. 应用化学, 2020, 37(7): 803-809.
YANG Z F, CHEN Y S, ZHANG H J, et al. Selective extraction of vanadium from Fe-bearing acidic solution by method of "Depressing Extraction－Extraction"[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2020, 37(7): 803-809.

[19] 钟世杰,刘谋盛,王平艳,等. 酸浸工艺生产铝过程中除铁方法的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(4): 1125-1129.
ZHONG S J, LIU M S, WANG P Y, et al. Methods of removing iron from the production of aluminum using the method of acid leaching[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(4): 1125-1129.

[20] 陈家镛,于淑秋,伍志春. 湿法冶金中铁的分离与利用[M]. 北京:冶金工业出版社, 1991: 93-107.
CHEN J Y, YU S Q, WU Z C. Separation and Utilization of Iron in Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 93-107.