

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.12.011

# 某铀矿生物浸铀过程中金属离子与铀协同浸出研究

岑丽,陈功新,王文凤,苏航

(东华理工大学核资源与环境国家重点实验室,南昌 330013)

**摘要:**通过室内柱浸试验,探析不同粒度(2.5~5、5~10、2.5~10 mm)铀矿在生物浸出过程中金属离子与铀浸出的规律,分析柱浸过程中 pH、 $E_h$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  与铀的浸出行为,并运用 PHREEQC 计算金属离子的饱和指数及浸出液中铀的存在形式。结果表明,铀矿中  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  与铀的浸出趋势相似,粒度越小,该铀矿中浸出的金属离子越多,经过 66 d 柱浸试验,三种粒度的铀矿铀浸出率分别为 85.93%、69.75%、79.65%。酸化阶段及菌浸阶段硬石膏达到饱和,酸化阶段磷酸铀酰达到饱和,菌浸阶段氟化铁达到饱和。柱浸浸出液中铀主要以正六价存在,酸化阶段铀化学形态主要为硫酸铀酰及磷酸铀酰,菌浸出阶段主要为硫酸铀酰及氟化铀酰。

**关键词:**生物浸铀;粒度;硫酸浓度;金属离子;PHREEQC

**中图分类号:**TL212.1<sup>+</sup>2 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2020)12-0054-10

## Study on Synergistic Leaching of Metal Ions and Uranium during Bioleaching of Uranium from a Uranium Mine

CEN Li, CHEN Gong-xin, WANG Wen-feng, SU Hang

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

**Abstract:** Through column leaching experiment in laboratory, Leaching rules of metal ions and uranium during bioleaching of uranium ore with different particle sizes (2.5–5, 5–10, 2.5–10 mm) were analyzed. Leaching behaviors of  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  and uranium were analyzed. Saturation index of metal ions and existing form of uranium in leaching solution were calculated by PHREEQC. The results show that leaching trend of  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  in uranium ore is similar to that of uranium. The smaller the particle size is, the more metal ions are leached from igneous rock uranium ore. After 66 days of column leaching experiment, uranium leaching rates of three sizes of uranium ore are 85.93%, 69.75% and 79.65%, respectively. Anhydrite is saturated in acidification stage and bacterial leaching stage, uranyl phosphate is saturated in acidification stage, and ferric fluoride is saturated in bacterial leaching stage. Uranium in leaching solution of column leaching mainly exists in form of positive hexavalent. Chemical forms of uranium in acidification stage are mainly uranyl sulfate and uranyl phosphate, and mainly uranyl sulfate and uranyl fluoride in bacteria leaching stage.

**Key words:** bioleaching of uranium; granularity; concentration of sulfuric acid; metal ion; PHREEQC

收稿日期:2020-08-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41662015);江西省自然科学基金项目(20202BABL203033);江西省博士后项目(2015KY48);放射性地质与勘探技术国防重点学科实验室开放基金项目(RGET1807);核资源与环境国家重点实验室开放基金资助项目(NRE1929)

作者简介:岑丽(1995-),女,广西百色人,硕士研究生;通信作者:陈功新(1975-),男,教授,硕士生导师

近年来,微生物浸矿技术被应用于处理低品位铀矿<sup>[1-7]</sup>,生物浸铀过程中前期需要使用硫酸将矿石酸化,为微生物的生长提供一个合适的环境,酸化阶段通常以强硫酸溶液或稀硫酸溶液作为浸出剂<sup>[7-8]</sup>,生物浸铀通过微生物将矿石中的以及溶浸液中的二价铁及硫化物氧化为三价铁及硫酸,再由 $Fe^{3+}$ 将四价铀氧化为六价铀,从而实现铀的浸出<sup>[9-10]</sup>。生物浸出的酸化阶段及菌浸阶段铀矿与溶浸液相互作用将大量的金属离子运移至溶浸液中,金属离子含量对矿样浸出效果具有较大的干扰<sup>[11]</sup>,例如铁、铝等氢氧化物沉淀容易使矿石表面钝化,阻碍矿物与溶浸液接触<sup>[12]</sup>;硫酸钙沉淀易造成矿物孔隙空间堵塞,影响矿层的渗透性<sup>[13-14]</sup>。在堆浸工艺生产中矿石粒度对浸出率也有较大影响<sup>[15-16]</sup>。因此,研究不同金属离子在生物浸铀过程中的运移情况对提高低品位铀矿铀的浸出率具有重要的意义。本文通

过开展不同粒度的柱浸试验,研究生物作用下不同粒度的铀矿铀的浸出效果与金属离子的关系,并结合 PHREEQC 软件计算柱浸过程中浸出液铀的化学形态及金属离子的饱和度,了解生物浸出过程中水文地球化学条件的变化与各形式之间的转化关系。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

试验所用铀矿取自中国南方某火山岩型热液铀矿田。将矿石样品粉碎为 2.5~5 mm 及 5~10 mm 两个粒度,并在这两个粒度矿石中取出相同重量的矿石充分混合得到一个混合粒度为 2.5~10 mm 的矿样。不同粒度矿样的成分分析结果如表 1 所示。由表 1 可知,三个粒度为 2.5~5、5~10、2.5~10 mm 的矿石铀含量分别为 0.1528%、0.1008%、0.0783%。

表 1 铀矿石样品化学成分

Table 1 Chemical composition of uranium ore samples

矿石粒度/mm	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	S	U	Th	F
2.5~5	68.10	13.40	5.035	3.955	2.60	2.05	0.69	0.59	0.255	0.1528	0.0174	0.7235
5~10	68.30	13.45	4.415	3.605	2.87	2.09	0.54	0.66	0.260	0.1008	0.0061	0.835
2.5~10	68.76	13.45	4.615	3.38	2.825	2.17	0.53	0.545	0.210	0.0783	0.0783	0.563

此次生物柱浸试验所用菌种为该矿山中经富集、分离、驯化、诱变得到的氧化亚铁硫杆菌(*A. ferrooxidans*, *A. f*)与氧化硫硫杆菌(*A. thiooxidans*, *A. t*)的混合菌群。*A. f* 菌与 *A. t* 菌都是嗜酸的专性化能自养型的革兰氏阴性菌,*A. f* 菌在酸性矿坑水及含铁或硫的酸性环境中存在,主要通过氧化  $Fe^{2+}$  为  $Fe^{3+}$  而获得生长所需的能量。而 *A. t* 菌具有很强的硫氧化能力,在硫化矿床、酸性矿坑水和土壤中存在,通过  $NH_4^+$  为氮源,  $CO_2$  为碳源,该菌能够氧化单质硫或还原态的硫化物生成硫酸,获得生长繁殖所需的能量并使生长环境呈酸性<sup>[17-20]</sup>。

### 1.2 试验方法

柱浸试验在室温下进行。柱浸试验装置采用 3 根内径为 5 cm、高为 30 cm 的有机玻璃柱。分别编号 Z-1、Z-2、Z-3。每个柱子底部装入厚度为 5 cm 的鹅卵石,以防止菌浸过程中铀矿石板结使溶浸液无法浸出。填充砾石后柱内用矿石填充至 25 cm 高处。Z-1、Z-2、Z-3 柱子矿石重量分别为 641、681、660 g。试验使用 3 台蠕动泵抽取喷淋溶液。此次选用矿石所含碱性矿物较多,耗酸较高,为使菌液柱浸有一个合适微生物生长的 pH 环境,此次柱浸试

验首先进行酸化再采用菌液柱浸。酸化阶段采用硫酸溶液作为淋浸剂进行酸化,前期使用浓度 30 g/L 的硫酸酸化,当浸出液 pH 在 2.0 左右且维持 3 d 不反弹,再改用 5 g/L 的酸度酸化,若浸出液 pH 降到 1.8 左右且 3 d 内不反弹,酸化结束,菌浸开始。详细情况如表 2 所示。

表 2 柱浸试验条件

Table 2 Experimental condition of column leaching

项目	Z-1 柱	Z-2 柱	Z-3 柱	试验阶段
填充矿石粒度/mm	2.5~5	5~10	2.5~10	基本数据
柱子高度/cm	30	30	30	
柱子内径/cm	5	5	5	
填充矿石高度/cm	20	20	20	
填充鹅卵石高度/cm	5	5	5	
酸化介质	硫酸	硫酸	硫酸	酸化阶段
酸化硫酸浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	30→5	30→5	30→5	
喷淋量/mL	300	300	300	
喷淋强度/%	15	15	15	
喷淋时间/h	24	24	24	
菌液 Fe 浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	5	5	5	菌浸阶段
菌液 Eh 值/mV	>430	>430	>430	
喷淋量/mL	300	300	300	
喷淋时间/h	24	24	24	

## 2 试验结果

试验所用矿石为致密坚硬的火成岩铀矿。试验对3个不同粒径(2.5~5、5~10、2.5~10 mm)的喷淋浸出柱设置相同级数的喷淋(表2)。表3为不同粒径的柱浸结果,最终液计铀浸出率分别为85.93%、69.75%、79.65%,渣计浸出率分别为83.40%、63.34%、73.45%。3个试验柱浸出率与矿石粒度存在一定关系,详细结果见表3、图1。

表3 不同粒径的柱浸结果

Table 3 Results of column leaching with different particle sizes

柱子编号	矿石粒度/ mm	渣品位/ %	液计浸出率/ %	渣计浸出率/ %
Z-1	2.5~5	0.03	85.93	83.40
Z-2	5~10	0.04	69.75	63.34
Z-3	2.5~10	0.02	79.65	73.45

由表3可以看出,矿石粒度对浸出率有较大的影响。在相同的浸出条件下,粒度越小的铀矿柱子在一定时间内浸出时,铀浸出率越高,主要是因为矿

石粒度越小,矿石的表面积越大,铀矿与浸出液的接触面积越大,反应越充分、越迅速<sup>[21-22]</sup>。

由图1可看出,粒度最小的Z-1柱子铀浸出率最高,其次是Z-3柱子,Z-2柱子粒度最大铀浸出率最低。酸浸初期使用浓度为30 g/L硫酸进行喷淋阶段的液计铀总浸出率上升最快,酸浸后期使用浓度为5 g/L的硫酸进行喷淋浸铀速度变慢。这是因为,溶浸液酸度越高,对矿石的破坏程度越大,矿石内部的U(VI)也更容易溶解<sup>[23,7]</sup>,根据菲克扩散理论,酸浸初期为粉矿或矿石表面铀的浸出<sup>[24]</sup>,这一时期铀矿与溶浸液反应速度快且铀浸出时间短,酸浸阶段后期铀从毛细孔扩散浸出<sup>[25-26]</sup>,且随柱浸时间的增加矿石中的U(VI)越来越少,而剩下的是难溶解的U(IV),浸铀速度减慢。柱浸后期使用接种浓度为20%的菌液喷淋,曲线有一个较大幅度的上升,主要是难溶解的U(IV)在细菌和三价铁的作用下被氧化成U(VI)。3个柱子的浸铀速度明显加快,说明细菌浸出能改善铀的浸出动力学,加快浸铀速度。到菌浸后期,铀矿内难溶解的U(IV)也越来越少,浸铀速度趋于平稳。

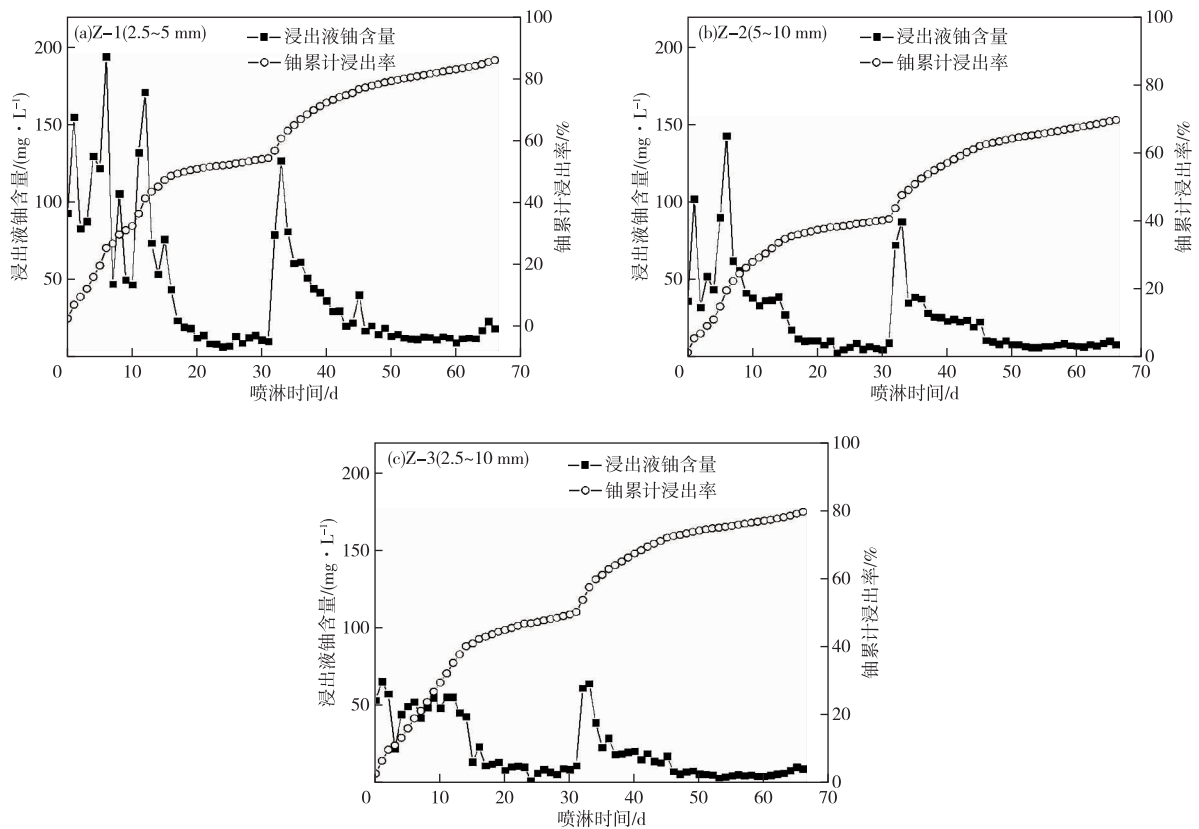


图1 不同粒度的柱子液计浸出率与浸出液铀含量随时间的变化

Fig. 1 Variation of leaching rate and uranium content of leaching solution with different particle sizes

### 3 分析与讨论

#### 3.1 铀浸出与浸出离子的相关性分析

为探究生物浸铀过程中不同离子与铀浸出的关系,通过软件 SPSS statistics 25.0 计算了铀浸出率与 pH、 $Eh$ 、TDS(总溶解固体)、Cond(电导率)、 $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe_{总}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$  等参数之间的相关性。表 4 为铀浸出率与各参数相关性系数的统计结果。酸浸阶段铀的浸出率与 pH、

TDS 相关性较大,与金属离子的相关性也较大,其次为 Cond;酸浸阶段 pH 与铀的浸出率相关性高于菌浸阶段,说明酸浸阶段铀浸出率主要受到 pH 的影响,即由硫酸与矿石接触然后破坏矿石内部,硫酸浓度越大,溶液中 TDS 越大,对矿石的破坏程度越大,浸出的铀较多。 $Fe^{3+}$  在柱浸出两个阶段都充当氧化剂,所以与铀的浸出率为正相关。菌浸阶段主要通过微生物与  $Fe^{3+}$  的共同作用浸出铀,所以与 pH 相关性较小。

表 4 铀浸出率与各因素 Pearson 相关性系数统计

Table 4 Correlation of uranium content in leachate and various parameters

柱浸时期	柱号	溶浸液	pH	$Eh$	TDS	Cond	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Fe_{总}$	$Al^{3+}$	$Ca^{2+}$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Na^+$
酸浸阶段	Z-1	硫酸溶浸液	-0.744*	-0.109	0.785*	0.362**	0.449*	0.255	0.378**	0.514*	0.399**	0.630*	0.565*	0.583*
	Z-2		-0.752*	-0.020	0.763*	0.526*	0.370**	0.326	0.402**	0.524*	0.243	0.430**	0.600*	0.633*
	Z-3		-0.836*	0.034	0.883*	0.591*	0.663*	0.414*	0.564*	0.623*	0.09	0.762*	0.638*	0.765*
菌浸阶段	Z-1	菌液浸液	0.262	-0.701*	-0.275	-0.085	0.533*	-0.208	0.522*	0.575*	0.174	0.769*	0.813*	0.930*
	Z-2		0.246	-0.499*	-0.28	-0.103	0.486*	-0.083	0.476*	0.725*	0.804*	0.637*	0.778*	0.791*
	Z-3		0.266	-0.566*	-0.142	-0.131	0.480*	-0.019	0.181	0.706*	0.738*	0.644*	0.802*	0.814*

注: \* 在 0.01 水平(双侧)上显著相关; \*\* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关

#### 3.2 浸出液 pH 与铀浸出的关系

由图 2 可以看出,使用硫酸进行柱浸时 pH 对铀浸出有很大的影响,硫酸浓度越大、pH 越小、浸出的铀越多,反之则越少,这一现象与表 4 的 pH 与铀浸出率负相关一致。使用菌液喷淋,虽然浸出液的 pH 高于酸浸阶段,但在细菌和三价铁的作用下难溶解的 U(IV)被氧化成 U(VI)浸出,所以在使用菌液喷淋的前期,浸出铀大幅度升高,但随着喷淋时间的增加,矿石中所含的铀逐渐减少,在菌液喷淋浸出的后期,浸出的铀逐渐减少趋于平稳。酸浸阶段粒度最小的 Z-1 柱子浸出液 pH 最大,粒度最小的 Z-2 柱子 pH 最小,出现此现象是因为矿石粒度越小,与硫酸接触的矿石表面积越大,与耗酸物质更容易反应<sup>[21-22]</sup>,导致 pH 越大。

#### 3.3 浸出液 $Eh$ 值与铀浸出的关系

硫酸喷淋柱子过程中,浓度为 30 g/L 和 5 g/L 的酸化阶段  $Eh$  值变化趋势基本相同。在浸出前期,硫酸浸出液的  $Eh$  值降低,在 72 h 时出现最低值,随后呈现上升趋势,经过小幅度的上升后又逐渐下降(图 3)。这说明在柱浸前期主要是还原态物质被溶解浸出,随着喷淋时间的增加,易溶的氧化态物质也不断被溶解,同时从矿物浸出的还原态物质也逐渐被氧化,浸出体系中氧化态物质含量增高,浸出液  $Eh$  值升高<sup>[27]</sup>,后期矿物难以溶解所以浸出液  $Eh$  值降低。使用的菌液为处于生长对数期的微生物柱

浸,因菌液中含有大量的三价铁离子,且微生物能够氧化  $Fe^{2+}$  为  $Fe^{3+}$ ,  $Eh$  值相比较于酸浸阶段有较大的上升<sup>[28]</sup>,难溶的 U(IV)被三价铁及微生物共同作用氧化为 U(VI),浸出的铀增加,但柱浸后期矿石中铀含量逐渐减少,即使菌液氧化性增高,浸出的铀矿并没有太大的提升,所以菌浸阶段  $Eh$  值与铀的浸出率呈现负相关。粒度最大的 Z-3 柱子酸化阶段与菌浸阶段的浸出液  $Eh$  值低于另外两个粒度的柱子,但柱浸后期 Z-1 柱子铁含量低于另外两个铀矿柱子,柱浸后期因矿石中的铁被消耗殆尽,微生物不能顺利利用矿石中的二价铁生长,导致柱浸后期  $Eh$  值最低。

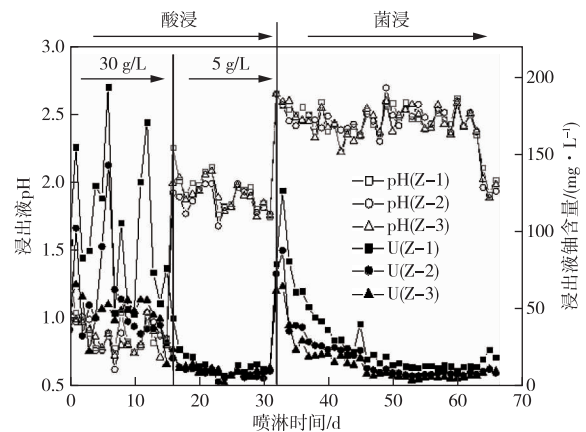


图 2 浸出液铀含量与 pH 的关系

Fig. 2 Relationship between uranium content and pH values in leaching solution

### 3.4 浸出液金属离子与铀浸出的关系

酸法选择性较差<sup>[29]</sup>,酸浸过程中碳酸盐、长石、黏土、云母等非铀矿物与酸反应,溶出了大量的 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 等金属杂质,并与U运移至溶液中<sup>[30]</sup>。观察 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 与U的浸出行为关系,有助于了解地浸过程中的溶质运移。

图4分别为Z-1、Z-2、Z-3柱子酸浸阶段和菌浸阶段浸出液中铁(Ⅲ)与铀随时间的变化曲线。由图4可知,酸化阶段与菌浸阶段铀随着 $Fe^{3+}$ 降低而降低,两者呈现正相关,酸化阶段 $Fe^{3+}$ 充当氧化剂<sup>[31]</sup>,当溶液中 $Fe^{3+}$ 含量降低四价铀不能充分氧化,铀的浸出减少;菌浸阶段随着喷淋时间的推移铀矿石中铁的含量降低,由微生物氧化而成的 $Fe^{3+}$ 减少,总体的 $Fe^{3+}$ 减少,虽然后期 $Fe^{3+}$ 含量还很高,但矿石

中含有铀的含量减小,所以浸出的铀减少。

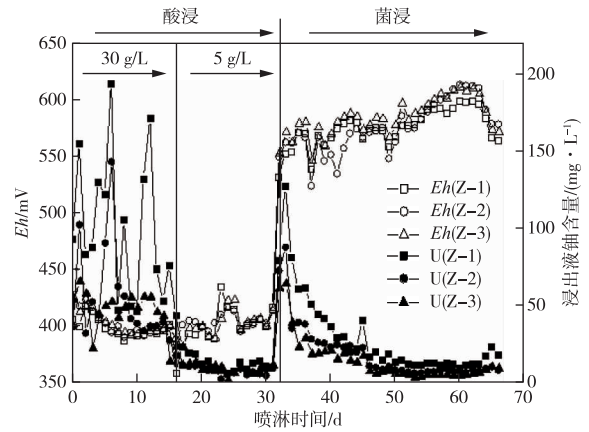


图3 柱浸浸出液铀含量与Eh值的关系  
Fig.3 Relationship between uranium content in column leachate and Eh value

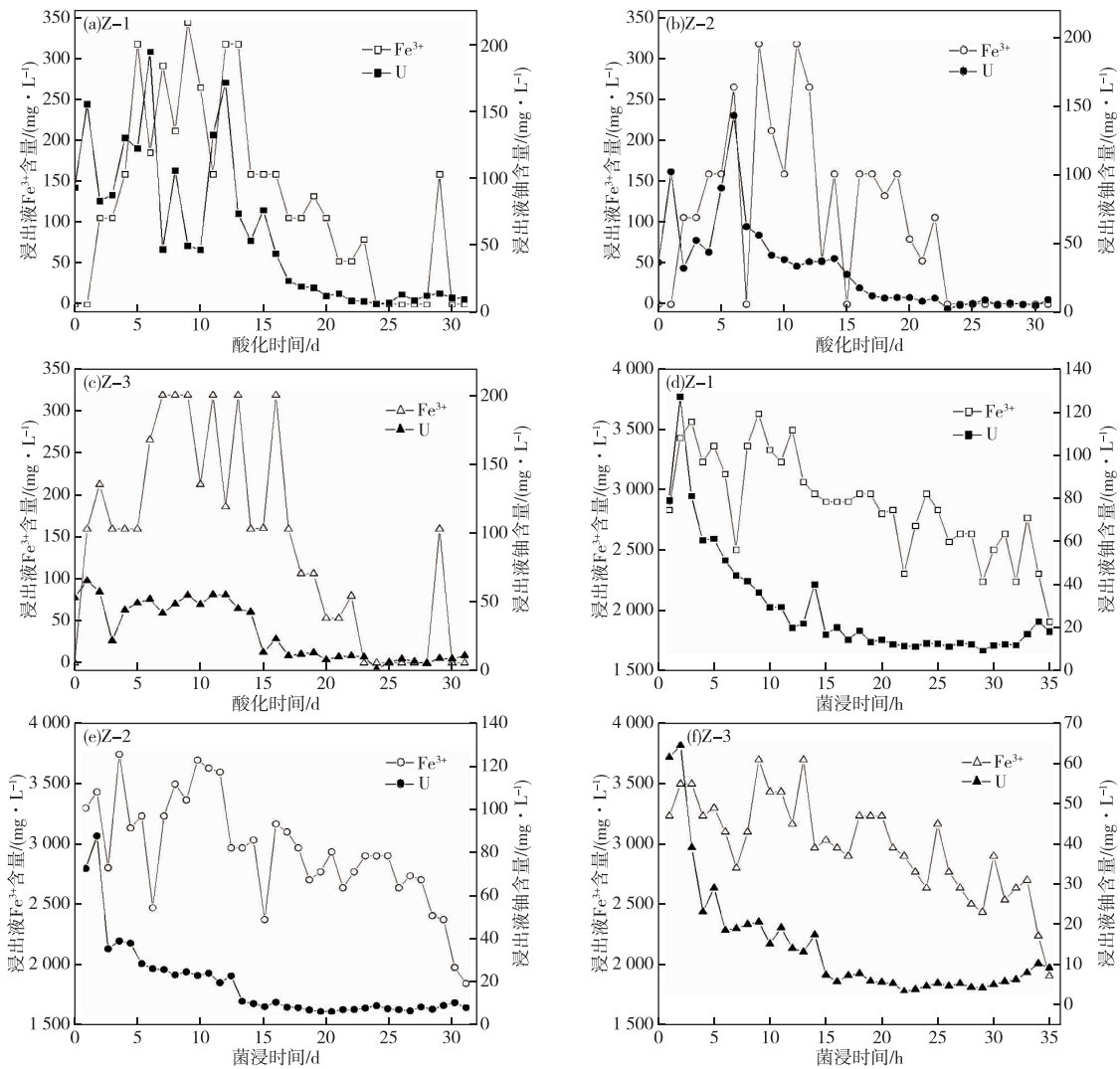


图4 柱浸浸出液中铁(Ⅲ)与铀含量的关系  
Fig.4 Relationship between iron(Ⅲ) and uranium content in column leaching solution

图5为 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 与U的浸出关系。由图5可以看出,三个柱子浸出的金属离子在酸化前中期及菌浸初期波动较大。酸化初期使用酸度较大的硫酸进行酸化,使用酸法浸铀,酸度越大越有助于矿石的孔隙度的增大,使铀矿物与溶浸液的接触面积变大<sup>[23]</sup>,因此酸化前期,三个柱子的浸出液中金属离子较多。Z-2柱子矿石粒度较Z-1、Z-3柱子的矿石粒度大,比表面积较小,与溶浸液反应不够充分,与另外两个柱子相比较,Z-2柱子浸出的离子浓度变化较大。矿石粒

度越小,浸出的金属离子越多,但 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 的总体浸出趋势相同。图中U与其他金属离子变化趋势相吻合,与表4呈现正相关情况一致。金属阳离子的浸出情况及规律一定程度上可以指示铀的浸出情况。浸出过程中 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Al^{3+}$ 的含量对矿样浸出效果都有较大的干扰<sup>[14]</sup>,在酸浸及菌浸过程中,浸出 $Ca^{2+}$ 浓度较大, $Ca^{2+}$ 易与 $SO_4^{2-}$ 形成硫酸钙沉淀。硫酸钙的沉淀不仅影响铀的浸出而且影响矿石的渗透性,易造成堵塞<sup>[11,13]</sup>。

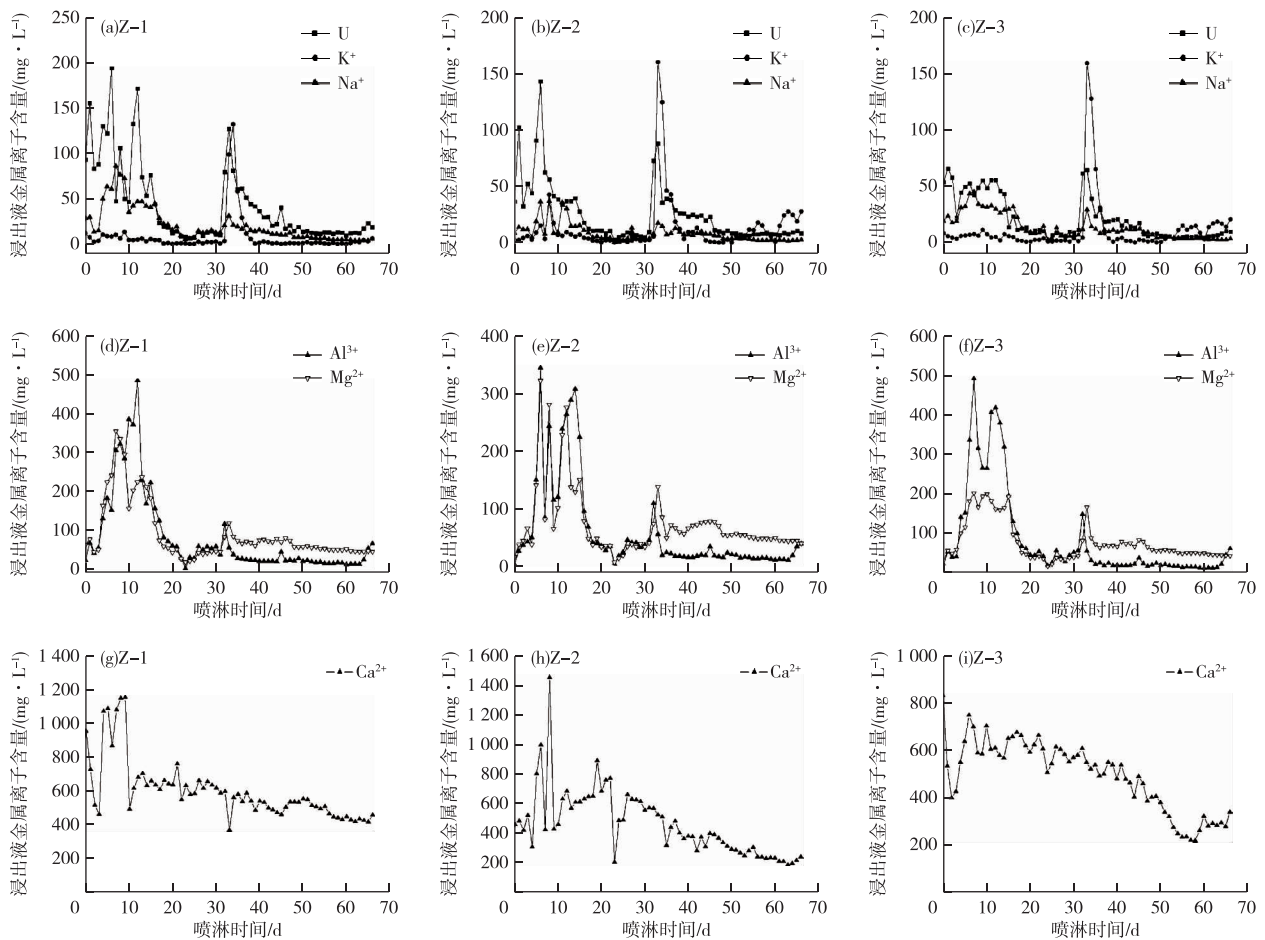


图5  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 与U的浸出关系

Fig. 5 Leaching relationship between  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  and U

运用 PHREEQC 软件计算三个柱子酸浸阶段及菌浸阶段的前、中、后期浸出液的化学成分,计算得出铁、铝氢氧化物未达到饱和,但铁、钙、铀的其他化合物达到饱和,结果如图6所示。由图6a可看出,硬石膏在酸化阶段及菌浸阶段都达到了饱和,硬石膏的饱和指数酸浸阶段大于菌浸阶段,且酸度越大,其饱和指数越大,这说明使用酸法或者生物浸出都不可避免产生硫酸钙沉淀,但可以

通过改变酸度调节硫酸钙的沉淀量,以避免过多的硫酸钙沉淀造成矿层堵塞<sup>[11,13]</sup>。由图6b可看出,菌浸阶段出现了氟化铁沉淀,当矿石氟含量较多时,生物浸铀需要控制 $Fe^{3+}$ 的摄入量,即菌接种量不能过大,以避免造成氟化铁沉淀。随着酸化时间的延长,矿石与溶浸液反应越充分,矿石中的磷逐渐被溶解并运移至溶液中,在酸化中期磷酸铀酰的饱和指数达到最高峰,随着酸度减小,且矿

石中的磷含量减少,磷酸铀酰的饱和指数在酸化后期减小,矿石粒度较小的Z-1及Z-2柱子在酸化后期磷酸铀酰未达到饱和,在菌浸阶段磷酸铀酰都未达到饱和。从3个不同矿石粒度的柱子的硬

石膏、三氟化铁及磷酸铀酰的饱和指数可以看出,矿石粒度越小饱和指数越大,说明粒度越小,溶浸液与矿石反应越充分,浸出离子的浓度越大,越容易达到饱和。

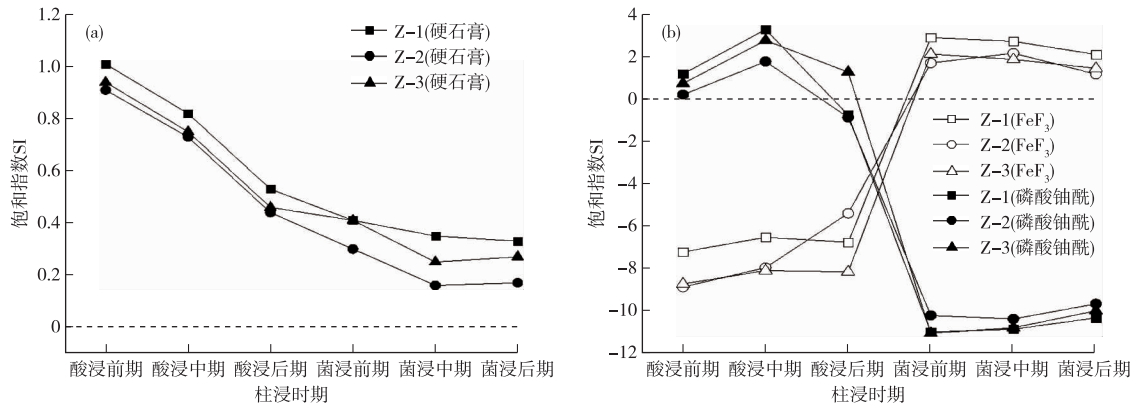


图6 柱浸阶段钙化物、铁化物、铀化物的饱和情况

Fig. 6 Saturation of calcification, iron and uranium in different column leaching stage

3.5 浸出液中铀的存在形式

运用 PHREEQC 软件分别计算三个柱子酸浸阶段及菌浸阶段的前中后期浸出液的化学成分。计算结果得出酸浸阶段及菌浸阶段三个柱子浸出液铀的形态分布高度相似,浸出液中铀主要以六价铀存在。以Z-3柱子结果为例,具体见表5及表6。

由表5可看出,酸浸阶段浸出液中的铀以六价态存在,酸浸前期主要以硫酸铀酰存在(80.64%),其次为铀酰,含有少量的氟化铀酰、硝酸铀酰及磷酸铀酰。酸浸中期六价态的铀主要为硫酸铀酰(56.98%)及磷酸铀酰(49.52%),有少量的铀酰及

氟化铀酰。酸浸后期六价态的铀主要为磷酸铀酰(75.15%)及硫酸铀酰(19.75%),含有少量铀酰及氟化铀酰。酸浸阶段铀形态的变化主要受到硫酸与矿物反应的时间以及硫酸浓度的影响,酸浸前期硫酸浓度较大与矿石反应强烈,反应至酸浸中期,硫酸溶浸液与铀矿充分接触,铀矿中的磷被溶解至溶液中与铀进一步发生反应而生成磷酸铀酰,由此磷酸铀酰含量增高。因反应后期使用的是5g/L的硫酸进行喷淋,硫酸浓度下降,所以浸出液中硫酸铀酰占比下降,随着反应时间的增加,矿物中的磷被溶解越多,所以浸出液中磷酸铀酰占比逐渐增大。

表5 硫酸柱浸浸出液铀形态分布

Table 5 Uranium morphology distribution in leaching solution of sulfuric acid leaching column

酸浸前期			酸浸中期			酸浸后期			
存在形式	摩尔数	百分比/%	存在形式	摩尔数	百分比/%	存在形式	摩尔数	百分比/%	
U <sup>6+</sup> 99.99%	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.53E-03	51.31	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	4.29E-05	32.35	UO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.79E-05	39.50
	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1.45E-03	29.33	UO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.34E-05	25.20	UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9.08E-06	20.09
	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	7.36E-04	14.94	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.27E-05	24.63	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7.03E-06	15.56
	UO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	1.61E-04	3.27	UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.59E-05	11.97	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.78E-06	15.00
	UO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.67E-05	0.74	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	3.72E-06	2.81	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	2.15E-06	4.75
	UO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.27E-05	0.26	UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2.85E-06	2.15	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1.54E-06	3.41
	UO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	7.46E-06	0.15	UO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	1.19E-06	0.90	UO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	7.67E-07	1.70

表6 菌液柱浸出液铀的形态分布

Table 6 Morphological distribution of uranium in leachate of bacterial liquid column

菌浸前期				菌浸中期				菌浸后期			
存在形式		摩尔数	百分比/%	存在形式		摩尔数	百分比/%	存在形式		摩尔数	百分比/%
U <sup>6+</sup> 99.99%	UO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	4.91E-05	42.19	UO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	1.09E-05	35.04		UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.35E-06	30.45	
	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	3.17E-05	27.22	U <sup>6+</sup>	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.03E-06	25.87	U <sup>6+</sup>	UO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	6.88E-06	28.51
	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.69E-05	14.54	99.99%	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	5.89E-06	18.98	99.99%	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	5.67E-06	23.48
	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1.07E-05	9.19		UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	3.92E-06	12.63		UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1.81E-06	7.51
	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	4.11E-06	3.53		UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1.61E-06	5.19		UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1.39E-06	5.76

由表6可看出,菌浸前期反应至后期,氟化铀酰占比逐渐下降,而硫酸铀酰逐渐上升,UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>的占比没有太大的变化。菌浸阶段与酸浸后期相比,铀的存在形式由磷酸铀酰及硫酸铀酰的主导地位变为氟化铀酰与硫酸铀酰,这是因为,使用菌液喷淋柱子后,菌液中Fe<sup>3+</sup>将金属硫化物及四价铀氧化,同时菌液中的微生物开始附着于矿物表面并利用矿物中的Fe<sup>2+</sup>、元素硫生长,Fe<sup>3+</sup>得以再生并再次氧化金属硫化物及四价铀,如此循环进行<sup>[32]</sup>,被氧化的金属硫化物生成硫酸根并与溶液中的铀酰离子结合形成硫酸铀酰。又因矿物含有较多的氟化物,在浸出过程中以F<sup>-</sup>形式浸出,在pH<4时,氟合铀酰配合物占优势<sup>[33-34]</sup>,菌浸过程中pH都低于3,因此。菌液柱浸出液氟化铀酰占优势。

#### 4 结论

1)对火山岩型坚硬致密的铀矿石进行酸化后的微生物浸出,矿石粒度是影响浸出率的重要因素,粒度为2.5~5mm的矿石液计浸出率最高为85.93%,其次是粒度为2.5~10mm的矿石,其液计浸出率为79.65%,粒度为5~10mm的矿石液计浸出率最低为69.75%。粒度越小,浸出率越高。

2)铀矿柱子酸化阶段浸出的铀与pH呈负相关,硫酸浓度越大,pH越低,浸出的铀越多。生物浸出过程中矿石粒度越小,钾钙钠镁铝铁的浸出越高,金属离子与铀的浸出趋势相似,金属离子的浸出变化量一定程度上可以指示铀的浸出效果。

3)酸法浸铀及生物浸铀都不可避免产生硫酸钙沉淀,但可通过减小酸度控制硫酸钙沉淀的量。

4)Z-1、Z-2、Z-3铀矿柱子在浸出过程中浸出的铀存在形式相似。酸化阶段及菌浸阶段浸出液中的铀形态主要为六价态,酸化阶段浸出液中的铀形态主要为硫酸铀酰及磷酸铀酰,菌浸过程浸出液中的铀形态主要为氟化铀酰与硫酸铀酰。

#### 参考文献

- [1] 袁保华,孙占学,史维浚.含铀废矿石细菌堆浸试验[J].有色金属(冶炼部分),2011(4):26-29.  
YUAN B H, SUN Z X, SHI W J. Study on uranium recovery from uranium-containing waste dump using heap-bioleaching [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011(4):26-29.
- [2] WANG X G, LIU Y J, SUN Z S, et al. Heap bioleaching of uranium from low-grade granite-type ore by mixed acidophilic microbes [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 314(1): 251-258.
- [3] BHATTI T M, MALIK K A, KHALID A M, et al. Microbial leaching of low-grade sandstone uranium ores: Column leaching studies [C]//Proc. Int. Symp. Biotechnology for Energy, 1989:16-21.
- [4] ILANKOON I, TANG Y, GHORBANI Y, et al. The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: Challenges and opportunities [J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 206-222.
- [5] 欧津,李维卿,钟慧芳,等.贫铀矿石细菌浸出的研究[J].微生物学报,1977,17(1):11-20.  
OU J, LI W Q, ZHONG H F, et al. Bacterial leaching of low-grade uranium ores [J]. Acta Microbiologica Sinica, 1977, 17(1):11-20.
- [6] 王学刚,刘金辉,李学礼,等.低品位铀矿石细菌浸出试验研究[J].金属矿山,2009(11):179-182.  
WANG X G, LIU J H, LI X L, et al. Bioleaching of uranium from lower grade uranium ores [J]. Metal Mine, 2009(11):179-182.
- [7] 焦学然,孙占学,刘思维,等.酸度及酸化介质对铀矿石微生物浸出酸化的影响[J].有色金属(冶炼部分), 2014(4):33-37.  
JIAO X R, SUN Z X, LIU S W, et al. Effects of acidity and medium on acidification of uranium bioleaching [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(4): 33-37.

- [8] 王学刚,孙占学,李江,等.相山矿田邹家山铀矿床低品位铀矿生物堆浸试验[J].东华理工大学学报(自然科学版),2019,42(4):401-405,454.  
WANG X G,SUN Z X,LI J,et al.Heap bioleaching of low-grade uranium ore of Zoujiashan uranium deposit in Xiangshan orefield [J]. Journal of East China University of Technology (Natural Science),2019,42(4):401-405,454.
- [9] 胡凯光,谭凯旋,杨仕教,等.微生物浸矿机理和影响因素探讨[J].湿法冶金,2004,23(3):113-121.  
HU K G,TAN K X,YANG S J,et al.Bacteria leaching mechanism and effect factors[J]. Hydrometallurgy of China,2004,23(3):113-121.
- [10] HAMIDIAN H, REZAI B, MILANI S A, et al. Microbial leaching of uranium ore[J]. Asian Journal of Chemistry,2009,21(8):5808-5820.
- [11] 陈万利.巴彦乌拉铀矿地浸过程中含矿层化学堵塞机理研究[D].南昌:东华理工大学,2017.  
CHEN W L. Study on chemical plugging mechanism of ore bearing bed during in-situ leaching of Bayanwula uranium mine[D]. Nanchang:East China University of Technology,2017.
- [12] 柳建设,邱冠周,王旋佐,等.氧化亚铁硫杆菌生长过程中铁的行为[J].中南工业大学学报,1998,29(3):226-228.  
LIU J S,QIU G Z,WANG D Z,et al.Iron behavior in growth of *thiobacillus ferrooxidans* [J]. Journal of Central South University of Technology,1998,29(3):226-228.
- [13] 刘迎九,谢水波,周泉,等.某铀矿床酸法地浸现场试验及化学堵塞成因分析[J].南华大学学报(自然科学版),2007,21(1):10-13.  
LIU Y L,XIE S B,ZHOU Q,et al.The field test of acid in-situ leaching in the uranium deposit and study on the chemical jamming[J]. Journal of University of South China(Science And Technology),2007,21(1):10-13.
- [14] 闻振乾,姚益轩,牛玉清,等.酸法地浸采铀过程中杂质离子的沉淀及对铀沉淀的影响[J].铀矿冶,2015,34(3):171-177.  
WEN Z Q,YAO Y X,NIU Y Q,et al. Formation of precipitation and its effect on uranium in-situ leaching process by acid[J]. Uranium Mining and Metallurgy,2015,34(3):171-177.
- [15] MADAKKARUPPAN V, PIUS A, SREENIVAS T, et al. Behaviour of Si, Al, Fe and Mg during oxidative sulfuric acid leaching of low grade uranium ore: A kinetic approach [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2019,7(3):103139.
- [16] HERRING J S. Uranium and thorium resources[M]// Nuclear Energy. New York:Springer,2013:463-490.
- [17] 程义,李宗春,咸会杰,等.浸矿微生物及其浸矿机理的研究进展[J].化学工程与装备,2011(3):148-150,156.  
CHENG Y,LI Z C,XIAN H J,et al. Research progress of bioleaching microorganism and its leaching mechanism[J]. Chemical Engineering & Equipment,2011(3):148-150,156.
- [18] 黄海炼,黄明清,刘伟芳,等.生物冶金中浸矿微生物的研究现状[J].湿法冶金,2011,30(3):184-189.  
HUANG H L,HUANG M Q,LIU W F,et al. Current status of microorganisms in biohydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy of China,2011,30(3):184-189.
- [19] 赵开乐.磁黄铁矿微生物浸出机理研究[D].长沙:中南大学,2010.  
ZHAO K L. Study on bioleaching mechanism of pyrrhotite [D]. Changsha: Central South University,2010.
- [20] 胡可婷.黄铜矿浸矿体系微生物对其表面性质的影响及分步溶解机制[D].长沙:中南大学,2014.  
HU K T. Effect of step-by-step leaching system on the surface properties of chalcopyrite [D]. Changsha: Central South University,2014.
- [21] 胡文军.铀矿堆浸中粒度对浸出率的影响[J].西部探矿工程,2000(5):77-79.  
HU W J. Experimental research on the influence of uranium ore grain size on leaching rate in heap leaching[J]. West-China Exploration Engineering,2000(5):77-79.
- [22] WANG X G, SUN Z Z, LIU Y J, 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.
- [23] 李江,刘亚洁,郑志宏,等.酸化酸度对微生物浸铀的影响[J].东华理工大学学报(自然科学版),2012,35(3):246-249.  
LI J,LIU Y J,ZHENG Z H,et al. Influence of acidified acidity to uranium bioleaching [J]. Journal of East China University of Technology (Natural Science),2012,35(3):246-249.
- [24] RAHMAN R O A, ZAKI A A, EL-KAMASH A M. Modeling the long-term leaching behavior of <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co, and <sup>152</sup>, <sup>154</sup> Eu radionuclides from cement-clay matrices[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,145(3):372-380.
- [25] 铀水质基础知识编辑组.铀水质基础知识[M].北京:原子能出版社,1978:1-80.  
Editorial Group on Basic Knowledge of Uranium Water Quality. Basic Knowledge of Uranium Water Quality[M].

- Beijing: Atomic Energy Press, 1978: 1-80.
- [26] LIU B, PENG T J, SUN H J. 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.
- [27] 刘玉龙, 丁德馨, 李广悦, 等. 沥青铀矿石硫酸和细菌浸出过程的比较研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2012(9): 48-50, 54.  
LIU Y L, DING D X, LI G R, et al. Comparative study on leaching process of sulphuric acid and bacterial leaching of uraninite ores [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2012(9): 48-50, 54.
- [28] 卫伯轮. 酸法浸铀与微生物浸铀管浸试验对比研究[J]. *广东化工*, 2015, 42(9): 32-33.  
WEI B L. Comparative study of acid leaching of uranium and bio-leaching uranium tubular leaching uranium test [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(9): 32-33.
- [29] 吉宏斌, 孙占学, 周义朋, 等. 不同地浸采铀工艺主要元素迁移强度与饱和状态研究[J]. *原子能科学技术*, 2019, 53(8): 1386-1393.  
JI H B, SUN Z X, ZHOU Y P, et al. Research on migration intensity and saturation state of main element in different in-situ leaching of uranium processes [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2019, 53(8): 1386-1393.
- [30] 陈梅芳, 花明, 阳奕汉, 等. 酸法地浸采铀浸出剂的减量控制与应用[J]. *中国矿业*, 2019, 28(3): 124-128.  
CHEN M F, HUA M, YANG Y H, et al. Reduction control and its application of leaching agent for acid leaching in-situ leaching uranium mine [J]. *China Mining Magazine*, 2019, 28(3): 124-128.
- [31] 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 Y P, JI H B, SUN Z X, et al. Uranium migration kinetics in acid solution containing ferric iron [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(12): 3554-3562.
- [32] 杨显万, 沈庆峰, 郭玉霞, 等. 微生物湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.  
YANG X W, SHEN Q F, GUO Y X, et al. *Microbial Hydrometallurgy* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.
- [33] TRIPATHI V S. Comments on "uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits" [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(12): 1989-1990.
- [34] 张景廉, 周鲁民, 黄克玲. 铀矿物-溶液平衡[M]. 北京: 原子能出版社, 2005.  
ZHANG J L, ZHOU L M, HUANG K L. *Uranium Mineral Solution Equilibrium* [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2005.