doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.01.007

新疆某铀矿床碱法浸出元素迁移探究

王廷健[1,2],孙占学[1,2],周义朋[1,2],程丹丹[1,2],
徐玲玲[1,2],廖炳友[1,2],吴冰[1,2],曾琴[1,2]

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室,南昌 330013;
2. 东华理工大学 水资源与环境工程学院,南昌 330013)

摘要:为探索新疆某可地浸砂岩型铀矿床开采工艺参数和浸出过程中的元素迁移规律,在室内开展不同HCO_3^-浓度梯度(0.6、1、3、5、7 g/L)的碱法摇瓶试验,同时对比是否添加氧化剂对浸出的影响。结果表明:碱法浸出铀浓度与加入HCO_3^-浓度正相关,且添加氧化剂时,浸出效果明显更优。HCO_3^-浓度在0.6~1 g/L时,铀浸出效果不明显,HCO_3^-浓度增加到3 g/L时,铀浓度出现增长突变,继续增大HCO_3^-浓度时,铀浓度虽呈增长趋势,但增长幅度较小。综合考虑效益、成本等因素,最佳HCO_3^-浓度为3 g/L,且添加氧化剂更有利于浸出。

关键词:砂岩铀矿;碱法浸出;氧化剂;元素迁移

中图分类号:TL212.1+2　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2021)01-0034-08

Study on Element Migration of Alkali Leaching in a Uranium Deposit in Xinjiang

WANG Ting-jian[1,2], SUN Zhan-xue[1,2], ZHOU Yi-peng[1,2], CHENG Dan-dan[1,2],
XU Ling-ling[1,2], LIAO Bing-you[1,2], WU Bing[1,2], ZENG Qin[1,2]

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
2. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: In order to explore mining technological parameters of a in-situ leachable sandstone-type uranium deposit in Xinjiang and element migration law during leaching, alkaline flask tests with different HCO_3^- concentration gradients (0.6, 1,3, 5 and 7 g/L) were carried out in laboratory, and influence of oxidizing agent on leaching was compared. The results show that uranium concentration in alkaline leaching is positively correlated with HCO_3^- concentration, and leaching effect is obviously better when oxidant is added. When HCO_3^- concentration is 0.6—1 g/L, uranium leaching effect is poor, but uranium concentration shows a sudden increase when HCO_3^- concentration rises to 3 g/L. However, when HCO_3^- concentration continues to rise, uranium concentration rises with a small growth. Considering the benefit, cost and other factors, it is concluded that the optimal concentration of HCO_3^- is 3 g/L and adding oxidant is more beneficial to leaching.

Key words: sandstone uranium ore; alkaline leaching; oxidant; element migration

---

收稿日期:2020-09-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41772266,41572231);国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2015CB453002);江西省科技计划项目(20142BFB29004,20151BBB60093)

作者简介:王廷健(1994-),男,贵州毕节人,硕士研究生;**通信作者**:孙占学(1962-),男,江西修水人,博士,教授

随着我国乃至全球对退役矿山环境复原的要求日趋严格，碱法浸出以其选择性好、浸出液矿化度低、生产设备简单等优势备受关注[1-4]。这种开采模式最先应用于铀矿山是以美国为代表的碳酸盐加氧化剂浸出[5-7]。20 世纪 80 年代以来，我国也在云南、广东、江西、新疆等地广泛进行砂岩型铀矿的开采，取得不错的效益[8]。碱法浸出是指利用碱性浸出剂将目标产物从固相迁移至液相的过程[9-11]。浸出剂溶液可以是各种碱，但工艺上最常用的是钠、铵的碳酸盐或碳酸氢盐[12]。特别是针对碳酸盐含量高、硫化物含量低的铀矿山，碱法浸出无疑是最佳的选择[13-14]。由于碱性浸出剂不具备活化四价铀使其从固相向液相迁移的能力，所以碱法浸出都会在浸出剂中加入氧化剂(H_2O_2、O_2 等)[15-16]，史文革等[17]通过对比加入不同氧化剂浸出参数发现，氧化效果高锰酸钾强于双氧水，但高锰酸钾的还原产物有二氧化锰，容易造成堵塞，所以一般选择双氧水作为氧化剂。研究[8,18]发现：当矿石碳酸盐含量过高时，可直接通入 CO_2 与碳酸盐岩作用来提供 HCO_3^-，达到浸出效果。本文通过对比是否添加氧化剂对不同 HCO_3^- 浓度下矿物和液相之间元素迁移进行探究，为铀矿合理化、经济化、高效性开采提供一定的理论基础。

1　材料与方法

试验矿样取自新疆某砂岩型铀矿床 SCK-2 和 SZK-5 号钻孔。根据放射性、岩性等挑选出 30 份样品，密封完整后运回实验室，自然风干后，用橡胶锤将矿样破碎至天然粒径后过筛，得到粒径小于 0.25 mm 矿样 7.435 kg，占比 46%；0.25～0.5 mm 矿样 2.99 kg，占比 18%；0.5～1 mm 矿样 4.14 kg，占比 26%；大于 1 mm 矿样 1.635 kg，占比 10%。为了让样品尽量均匀，采用缩分法按级配将样品分成若干份备用。试验开始前，每份样品取 10 g 左右磨至 0.074 mm 以下进行主量、微量、无机碳等元素分析，分析结果如表 1 所示。

表 1　矿样主要成分

Table 1　Main composition of mineral samples　/%

编号	Ba	U	CaO	TFe_2O_3	FeO	SiO_2	C	SO_3	S	Al_2O_3	MgO
1	0.065	0.001	0.08	0.38	0.04	84.71	<0.05	0.05	0.01	8.77	0.15
2	0.057	0.001	0.08	0.35	0.04	87.22	<0.05	0.07	0.01	7.19	0.11
3	0.061	0.004	0.09	0.49	0.04	84.45	<0.05	0.07	0.01	8.79	0.18
4	0.057	0.015	0.26	0.57	0.25	81.10	<0.05	0.16	0.04	8.79	0.20
5	0.062	0.930	0.08	0.41	0.26	83.27	<0.05	0.20	0.08	8.90	0.15
6	0.028	0.486	0.31	13.34	0.95	46.65	<0.05	3.56	11.25	9.15	0.25
7	0.066	0.002	0.10	0.40	0.04	84.47	<0.05	0.06	0.02	8.80	0.15
8	0.063	0.001	0.08	0.40	0.04	86.15	<0.05	0.03	0.01	8.24	0.09
9	0.056	0.003	0.14	0.75	0.31	81.80	<0.05	0.80	0.27	9.24	0.18
10	0.060	0.001	0.41	0.77	0.38	80.98	<0.05	0.42	0.15	10.65	0.43
11	0.052	0.001	2.10	0.94	0.44	77.47	0.42	0.61	0.23	10.83	0.48
12	0.044	0.010	0.20	1.81	0.93	75.65	<0.05	0.81	0.29	13.48	0.39
13	0.061	0.002	0.14	0.54	0.29	80.84	<0.05	0.43	0.16	9.67	0.17
14	0.065	0.003	0.12	0.42	0.20	83.03	<0.05	0.17	0.06	9.16	0.14
15	0.062	0.010	0.10	0.50	0.22	83.77	<0.05	0.33	0.12	8.96	0.16
16	0.056	0.003	0.13	0.63	0.29	81.74	<0.05	0.34	0.12	9.93	0.21
17	0.054	0.001	0.13	0.52	0.04	85.92	<0.05	0.03	0.01	8.32	0.14
18	0.057	0.001	0.08	0.33	0.04	87.08	<0.05	0.02	0.01	7.64	0.10
19	0.061	0.001	0.10	0.28	0.04	86.72	<0.05	0.02	0.01	8.08	0.08
20	0.048	0.025	0.11	0.72	0.04	86.26	<0.05	0.02	0.01	7.94	0.10
21	0.051	0.002	0.21	1.89	0.28	76.90	<0.05	3.29	1.17	9.51	0.16
22	0.050	0.001	0.48	3.69	2.36	67.27	<0.05	0.21	0.08	17.11	1.52
23	0.043	0.001	0.10	0.59	0.04	86.08	<0.05	0.03	0.01	8.18	0.13
24	0.053	0.002	0.11	0.99	0.04	80.37	<0.05	0.02	0.01	11.54	0.26
25	0.062	0.448	0.08	0.36	0.21	85.55	<0.05	0.22	0.07	7.95	0.09
26	0.065	0.180	0.08	0.25	0.13	85.24	<0.05	0.14	0.05	7.95	0.06
27	0.065	0.036	0.08	0.27	0.10	85.75	<0.05	0.13	0.05	8.35	0.09
28	0.062	0.019	0.06	0.29	0.10	86.09	<0.05	0.14	0.05	8.06	0.10
29	0.063	0.810	0.18	0.55	0.46	83.15	<0.05	0.74	0.26	7.39	0.10
30	0.071	0.001	0.39	2.47	1.46	67.92	<0.05	0.50	0.16	18.28	1.26
平均值	0.055	0.099	0.22	1.20	0.34	81.12	<0.05	0.45	0.49	9.56	0.25

浸出液用此铀矿山的矿层水加入 NH_4HCO_3,按固液比配制,矿层水现场抽取后用 HDPE 高密度聚乙烯塑料桶运回实验室,置于低温干燥处保存。为了避免矿层水内物质与加入的 H_2O_2、NH_4HCO_3 等发生其他反应,浸出剂一般现配现用。矿层水主要化学成分(mg/L):CO_3^{2-} 6.05、HCO_3^- 136.86、SO_4^{2-} 16.79、Ca^{2+} 71.87、K^+ 17.51、Na^{2+} 11.16、Mg^{2+} 9.43、Al^{3+} 0.21、U <0.05、Fe^{2+}<0.10、Fe^{3+}<0.10。

可以看出,铀矿石品位平均值为 0.099%,主要成分为石英,平均含量 81.12%。矿层水主要为 HCO_3^--Ca^{2+} 型水,矿化度低。

矿层水加碳酸氢铵配制 HCO_3^- 浓度分别为 0.6、1.0、3.0、5.0、7.0 g/L 的溶液作为溶浸剂,称取(150±0.05)g 混合矿样置于 1 L 聚乙烯瓶中,加入不同浓度的溶浸剂 750 mL,液固体积质量比 5∶1(mL/g),置于恒温摇床中,调节温度为 17 ℃,转速 120 r/min,分别在 0、0.5、2、5、12、24、48、72、96 h 取样检测各离子浓度,分析其变化趋势和迁移强度。96 h 后抽滤分析滤液和渣样铀含量。试验按氧化条件分两组进行,一组不加氧化剂,一组各加入 300 mg/L 的 H_2O_2 作氧化剂。

2 结果与讨论

2.1 无氧化剂浸出特征分析

2.1.1 铀浓度和浸出率变化特征

铀是矿山开发浸出的目标元素,也是衡量浸出工艺性价比的参数之一。如图 1a 所示,未添加氧化剂时,铀浓度变化趋势与加入的初始 HCO_3^- 呈正相关,初始 HCO_3^- 浓度越高,铀浓度越高,尤其是初始 HCO_3^- 浓度从 1 g/L 增加到 3 g/L 时变化明显,最大铀浓度从 17.7 mg/L 增长到 33.735 mg/L。在浸出 96 h 时,最大铀浓度在 16.51~46.11 mg/L,在0~24 h 内,浸出速率较快,24 h 后,逐渐衰减。

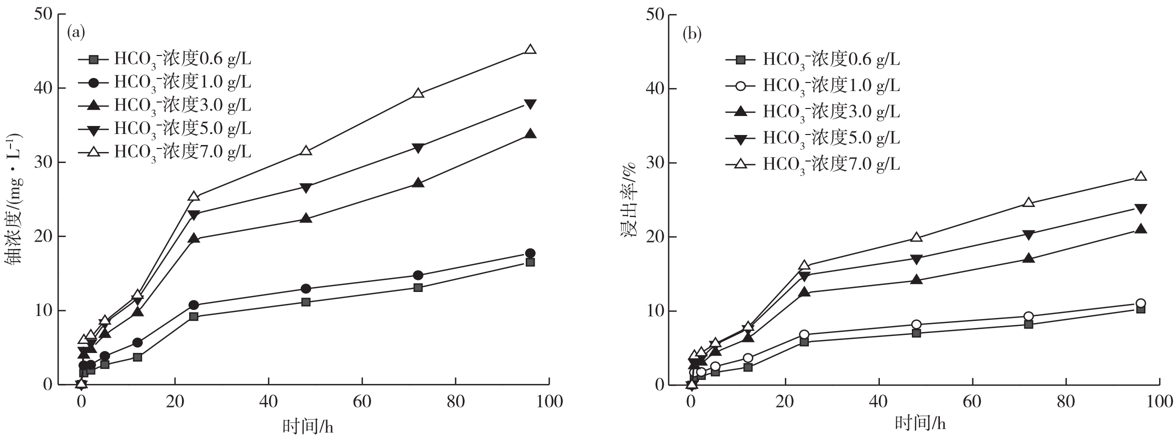


图 1 无氧化剂时铀浓度(a)和浸出率(b)随时间变化曲线

Fig. 1 Variation of uranium concentration(a) and leaching rate(b) with time without oxidant addition

在浸出初始阶段,由于矿石内含有易溶的六价铀,浸出剂与矿石接触,矿石表层的可溶性铀便开始向液相迁移,所以初始阶段为铀的快速浸出阶段,铀浓度涨幅大。之后由于没有添加氧化剂,随着固相可溶铀的减少,铀浸出速率开始减缓,浸出 96 h 时,铀浓度还未达到平衡,可见此矿石中铀元素在碱性、未添加氧化剂的体系中迁移速度较慢。

浸出率是我们评价浸出效果最直观的参数之一,一般来说,在一定浓度区间内,浸出率与加入的浸出剂中铀酰离子的配位体离子浓度呈正相关,如碱法浸出中,浸出率与加入的 HCO_3^- 浓度正相关。从图 1b 可以看出:未添加氧化剂时,HCO_3^- 浓度分别在 0.6、1 g/L 时,浸出 24 h 后浸出速率就减缓,最大浸出率只有 11.04%,HCO_3^- 浓度增加至 3 g/L 时,浸出率上涨了 12.93 个百分点,继续增加 HCO_3^- 浓度,浸出率并未出现大幅度增长,HCO_3^- 浓度为 7 g/L 时,最大浸出率也只有 28.07%。

2.1.2 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 变化特征

碱法浸出中,当体系 ΣPO_4 处于零态值、P_{CO_2} = 1 013.25 Pa 时,铀的存在形式主要由 HCO_3^- 含量控制,pH 在 8 以上时,铀的主要存在形式为 $UO_2(CO_3)_3{}^{4-}$,pH 在 6.5~8 时,则以 $UO_2(CO_3)_2{}^{2-}$ 为主[19],浸出过程中,CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度变化如图 2 所示。从图 2a 可以看出,CO_3^{2-} 浓度在 0~5 h 内急剧上升,且初始 HCO_3^- 浓度越大,上升幅度越明显,最大可上升至 326.65 mg/L,其原因主要是,

矿石中碳酸盐岩发生水岩作用,引入 CO_3^{2-},另外加入的 HCO_3^- 发生电离也会使 CO_3^{2-} 浓度增加,在 48 h 后,CO_3^{2-} 浓度大致保持稳定,说明水岩作用和电离过程已基本完成。而图 2b 中 HCO_3^- 变化与 CO_3^{2-} 反向吻合,在浸出初始阶段,HCO_3^- 浓度急剧下降,变化量在 101.78～736.5 mg/L,最终基本上趋于稳定。综合分析来看,浸出过程中液相中 HCO_3^- 浓度减少量与 CO_3^{2-} 浓度增加量并不吻合,有碳的损失,体系 pH 过高、发生碳酸盐的沉淀是总碳损失的重要原因[20]。

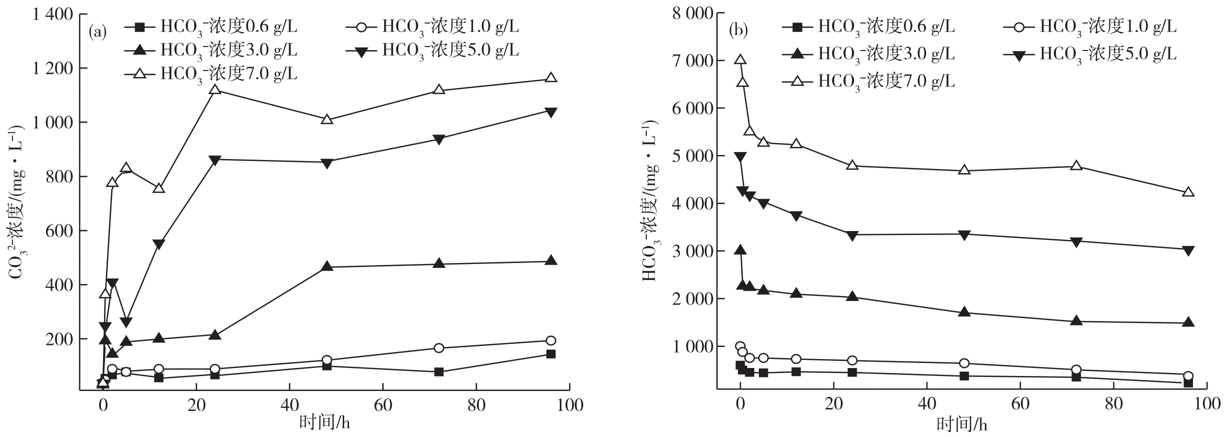


图 2　无氧化剂时 CO_3^{2-}、HCO_3^- 浓度变化曲线

Fig. 2　Concentration of CO_3^{2-} and HCO_3^- without oxidant addition

2.1.3　pH 变化规律

碱法浸出中,pH 的变化对 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等是否沉淀有着决定性作用。根据碳酸平衡原理,pH 过高时,体系中 CO_3^{2-} 占据优势,容易有方解石沉淀生成[19]。浸出过程中,体系 pH 变化情况如图 3 所示。从图 3 可以看出,浸出过程中 pH 总体上呈上升趋势,且变化规律与初始 HCO_3^- 浓度呈正相关,当初始 HCO_3^- 浓度在 0.6～3 g/L 时,pH 变化差异明显,pH 变化值 ΔpH＝0.46,当初始 HCO_3^- 浓度在 3～7 g/L 时,pH 无明显变化,ΔpH＝0.04,当浸出达到 48 h 后,pH 变化几乎达到平衡。

2.1.4　铀与其他组分分析

虽说碱法浸出中,离子迁移强度弱,矿化度低,但 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等离子的迁移对铀的浸出会有明显影响。一方面,Ca^{2+}、Mg^{2+} 等离子会与体系的 CO_3^{2-} 结合消耗 CO_3^{2-},会影响碳酸铀酰离子生成,另一方面,生成沉淀还会吸附铀酰离子,不利于浸出。浸出过程中,Al^{3+} 从固相迁移到液相的强度最弱,只有在离心液中检测到 0.665 mg/L,浸出 96 h 内 Al^{3+} 浓度都低于检测限。其他组分变化如图 4 所示。

从图 4 可以看出,Ca^{2+} 整体上分布在浓度 20 mg/L 以上的高浓度区(Ⅰ),主要原因是 Ca^{2+} 浓度背景值就比较高,在前 48 h 内,Ca^{2+} 浓度在逐渐增长,但 48 h 后出现小幅度降低,可能是有钙沉淀生成。而 K^+、Na^+ 和 Mg^{2+} 在浸出中迁移强度较弱,几乎都维持在 5～20 mg/L 波动(Ⅲ),变化量依次为 33.51、15.79 和 8.8 mg/L。从浓度变化来看,在碱性环境下,铀的迁移能力要强于其他阳离子,从图 4 中(Ⅱ)区域可以看出,铀虽然在前 12 h 内几乎没有浓度变化,但 12 h 后开始线性上升,浸出 96 h 时,变化量达到 45.089 mg/L,超过 K^+、Na^+ 和 Mg^{2+},这也正是碱法浸出因其矿化度低且能浸铀而被广泛开发应用的原因之一。

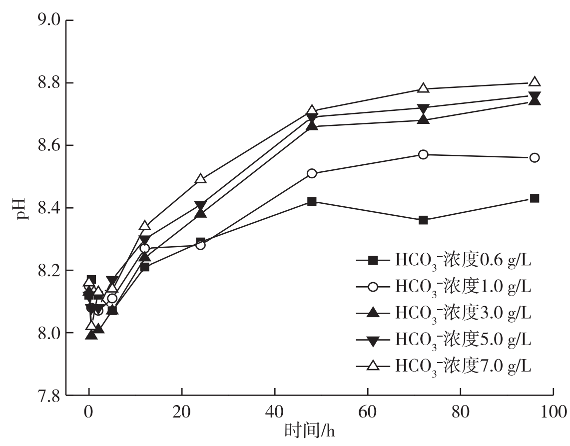
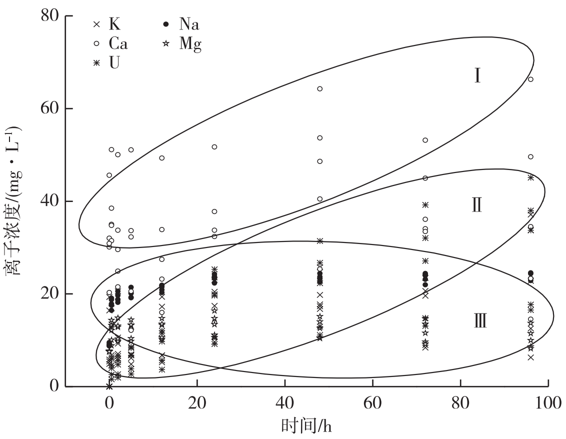


图 3　无氧化剂时 pH 随时间变化曲线

Fig. 3　pH value versus time without oxidant addition



(Ⅰ:Ca^{2+}浓度区、Ⅱ:U浓度区、Ⅲ:K^+、Mg^{2+}、Na^+浓度区)

图4　无氧化剂时阳离子浓度变化

Fig. 4　Change of cation concentration without oxidant addition

2.1.5　上清液、离心液、水洗液铀浓度分析

浸出过程中,由于铀在不同介质中迁移能力不同,试验结束后,将尾样进行离心,之后将渣样水洗进行分析,结果如表2所示。从表2可以看出,离心液铀浓度明显高于上清液,说明铀从固相迁移到液相的能力明显大于其在液相中的迁移,铀从矿物中溶解出来后,会在矿石周围富集,所以离心液铀浓度偏高。从水洗液铀浓度可知,离心过后,仍有部分铀附着在矿物表面。

2.2　添加氧化剂时浸出特征分析

2.2.1　铀浓度和浸出率变化特征

添加氧化剂时,铀浓度变化情况如图5a所示。添加氧化剂后,铀浓度浸出浓度明显增高,其变化与初始HCO_3^-浓度正相关,相对于未添加氧化剂的铀浓度平均增加了19.814 mg/L,尤其在HCO_3^-初始浓度在3.0 g/L时变化最明显,铀浓度从33.735 mg/L上升到60.025 mg/L。浸出过程中,铀浓度在前24 h快速增长,随后开始减缓,虽在96 h时依旧没有达到平衡,但相对于未添加氧化剂时距离平衡点明显缩短。说明添加氧化剂不但可以提高铀的浸出效率,还可以缩短浸出平衡周期。

表2　无氧化剂时上清液、离心液、水洗液铀浓度

Table 2　Uranium concentrations of supernatant, centrifuge and water lotion without oxidant addition

HCO_3^-浓度/(g·L⁻¹)	上清液铀浓度/(mg·L⁻¹)	离心液铀浓度/(mg·L⁻¹)	水洗液铀浓度/(mg·L⁻¹)
0.6	16.505	20.85	10.275
1.0	17.70	25.04	11.81
3.0	33.735	53.205	17.06
5.0	37.99	60.335	19.01
7.0	45.105	70.825	14.995

从图5b浸出率的变化来看,HCO_3^-浓度从1.0 g/L上涨到3.0 g/L时,浸出率出现一个明显突变剧增现象,浸出率上涨12.45个百分点,经96 h浸出,铀浸出率为17.28%~40.06%,浸出率与体系HCO_3^-含量正相关。

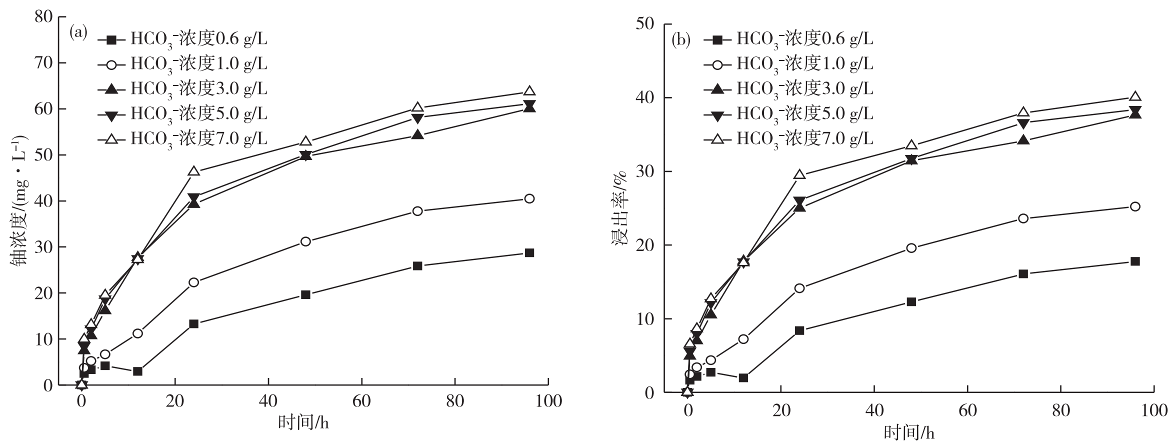


图5　有氧化剂时铀浓度(a)和浸出率(b)随时间变化曲线

Fig. 5　Variation of uranium concentration(a) and leaching rate(b) with time with oxidant addition

2.2.2　CO_3^{2-}和HCO_3^-的变化特征

添加氧化剂浸出时,体系CO_3^{2-}、HCO_3^-浓度变化与未添加氧化剂试验组并不明显,其变化如图6所示。在浸出过程中,CO_3^{2-}、HCO_3^-的浓度变化幅度与初始HCO_3^-浓度有关,且二者呈反向对称,初始HCO_3^-浓度高于5 g/L时,在0~24 h内,

HCO_3^- 浓度出现先急剧升高再降低、CO_3^{2-} 浓度呈先降低再升高的波动，这主要是初始阶段水岩作用强烈使得 pH 出现波动导致的。在浸出 72 h 以后，两者几乎没有大幅度波动，浸出过程中体系也存在总碳的损失，损失量与无氧化剂体系大致相当。

2.2.3　pH 变化规律

是否添加氧化剂对 pH 变化趋势没有明显影响，其变化趋势都是初始阶段由于水岩作用影响而迅速上升，之后逐渐平缓，但是由于添加氧化剂后，水岩作用更加剧烈，如图 7 所示。相对比未添加氧化剂体系，pH 的平衡时间滞后了 24 h 左右。pH 的变化与铀浓度、浸出率等都在 HCO_3^- 浓度在从 1 g/L 增加到 3 g/L 时出现突变剧增，说明在浸出过程中，水化学信号、元素迁移、水岩作用等都有内在的联系。单从碱法来看，铀的迁移能力与 pH 关系为：pH 增高时，铀的迁移能力也变强，但 pH 过高时，容易形成方解石沉淀不利于浸出。

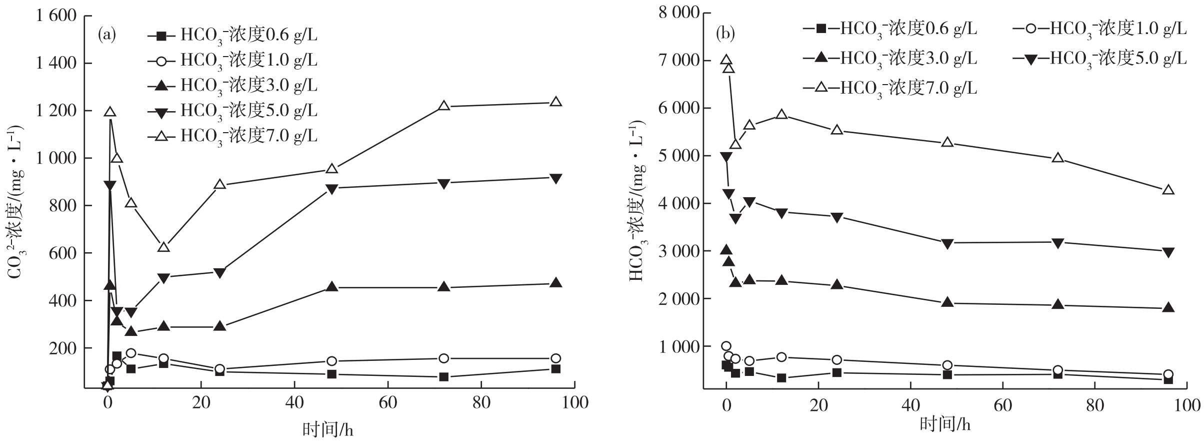


图 6　有氧化剂时 CO_3^{2-}、HCO_3^- 浓度变化

Fig. 6　Concentration change of CO_3^{2-} and HCO_3^- with oxidant addition

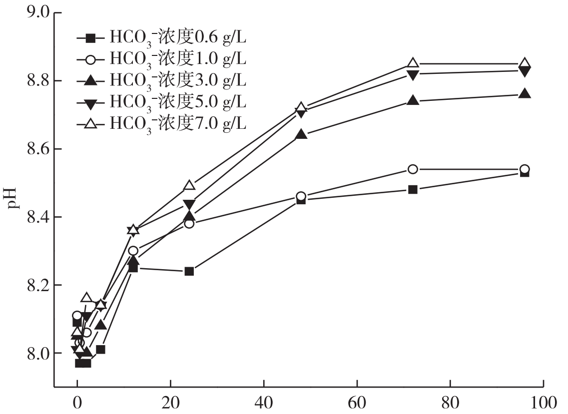
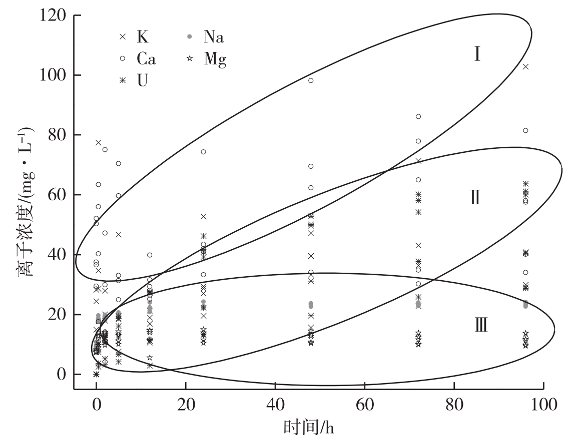


图 7　有氧化剂时 pH 随时间变化

Fig. 7　pH value versus time with oxidant addition



(Ⅰ：K^+、Ca^{2+}浓度区、Ⅱ：U 浓度区、Ⅲ：K^+、Mg^{2+}、Na^+浓度区)

图 8　有氧化剂时阳离子浓度变化

Fig. 8　Change of cation concentration with oxidant addition

2.2.4　铀与其他组分分析

在浸出过程中，离子之间迁移会存在浸出竞争优势而相互影响，试验结果(图 8)表明：添加氧化剂后，K^+浓度区从Ⅲ区上升到Ⅰ区，迁移明显变强，相对于未添加氧化剂的，液相 K^+ 浓度上涨了 25.28 mg/L，无论是否添加氧化剂，Ca^{2+} 浓度都在高浓度区，主要是由于其背景值高，但在 72～96 h 阶段出现下降趋势，说明在浸出后期会有碳酸钙沉淀生成。

碱性体系中，无论是否添加氧化剂，Na^+、Mg^{2+} 的迁移能力都相对较弱，从图 4 和图 8 可以看出，二者几乎不随时间、初始 HCO_3^- 浓度的变化而变化。

添加氧化剂后,铀浓度的迁移明显变强,铀浓度最大上涨了18.595 mg/L,浸出率上涨了11.99个百分点,但这仅限于浸出周期在48 h后和HCO_3^-浓度在3.0 g/L时,尤其浸出时间在12 h内时,体系内铀浓度比其他组分浓度都低。

2.2.5 上清液、离心液、水洗液铀浓度分析

添加氧化剂后,上清液、离心液及水洗液变化如表3所示。添加氧化剂后,上清液、离心液和水洗液铀浓度都增加,说明氧化剂的加入有利于铀从固相到液相、液相间的迁移,变化规律与未添加氧化剂时吻合,铀浓度都符合离心液>上清液>水洗液,但变化量增加。

表3 有氧化剂时上清液、离心液、水洗液铀浓度

Table 3 Uranium concentrations of supernatant, centrifuge, water lotion with oxidant addition

HCO_3^-浓度/($g \cdot L^{-1}$)	上清液铀浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	离心液铀浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	水洗液铀浓度/($mg \cdot L^{-1}$)
0.6	28.72	38.885	18.185
1.0	40.455	57.125	7.38
3.0	60.025	91.69	16.96
5.0	61.115	103.85	32.31
7.0	63.70	91.705	25.895

3 有无氧化剂浸出对比

1)在碱法浸出中,添加氧化剂后,浸出铀浓度明显上升,说明添加氧化剂对浸出有利。试验结束时,有H_2O_2体系比对应的无H_2O_2铀浓度提高12.22~26.29 mg/L,提高幅度41%~128%。但是否添加氧化剂浸出变化规律高度吻合,浸出铀浓度都与加入初始HCO_3^-呈正相关。

2)H_2O_2的加入对体系pH略有影响,但不明显。碱法浸出中,pH的变化主要由CO_3^{2-}和HCO_3^-这对缓冲液的变化控制,由碳酸平衡图可知,当pH在8.3~10.3时,HCO_3^-浓度越低,pH越高,CO_3^{2-}浓度越高。

3)加入氧化剂后,部分阳离子(K^+、U)迁移强度变强,从浓度对比,加入氧化剂后,K^+浓度增加,但Na^+、Mg^{2+}几乎没有变化。

4 结论

1)碱法浸出铀浓度总体较低,浸出速度也较缓慢,各试验条件下96 h均未达到浸出平衡。试验结束时(96 h)无氧化剂时铀浓度15.51~46.11 mg/L,浸出率仅在10.24%~28.07%,有氧化剂时铀浓度28.72~68.70 mg/L,浸出率可达17.78%~40.06%。添加氧化剂有利于铀浸出。

2)氧化剂H_2O_2对提升铀的浸出效果较为明显,有H_2O_2体系比对应的无H_2O_2体系铀浓度提高12.22~26.29 mg/L,提高幅度41%~128%。

3)浸出铀浓度总体上与体系HCO_3^-正相关,主要差异表现在HCO_3^-浓度1.0~3.0 g/L区间,而在3~7 g/L区间则非常接近,表明在后者区间内提高HCO_3^-对提升铀浸出效果并无明显作用。

4)浸出过程中因pH的上升,引起HCO_3^-持续离解,并发生溶液总碳的损失,原因与碳酸盐的饱和沉淀有关。

5)浸出过程中,添加氧化剂后,K^+、U迁移强度变得更强,其他离子几乎没有变化。

参考文献

[1] 蔡贵龙.超临界CO_2对砂岩铀矿铀浸出率的影响研究[D].湖南衡阳:南华大学,2013.
CAI G L. Study on the effect of supercritical CO_2 on uranium leaching rate in sandstone uranium mine[D]. Hengyang: University of South China, 2013.

[2] SURI A K. Innovative process flowsheet for the recovery of uranium from Tummalapalle ore[J/OL]. http://wenku.baidu.com/view/al33df8302d276a20092e07.html, 2012-11-2012-3.

[3] 盛宇.CO_2+O_2原地浸出采铀技术工艺流程及水冶车间通风系统安全分析[D].湖南衡阳:南华大学,2015.
SHENG Y. Technical process and safety analysis of ventilation system of uranium extraction CO_2+O_2 in-situ leaching in water and metallurgical workshop[D]. Hengyang: University of South China, 2015.

[4] 赵凯,黎广荣,周义朋,等.砂岩型铀矿浸出研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2019(6):40-48.
ZHAO K, LI G R, ZHOU Y P, et al. Research progress of leaching of sandstone-type uranium ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(6): 40-48.

[5] 何小燕,刘清.碱法浸铀技术发展现状及展望[J].甘肃冶金,2012,34(5):7-10.
HE X Y, LIU Q. Development status and prospect of alkali uranium soaking technology[J]. Gansu Metallurgy, 2012, 34(5): 7-10.

[6] 钟平汝,MCGONAGLE L.美国Highland铀矿碱法地浸采铀工艺(待续)[J].铀矿冶,2004,23(2):69-72.
ZHONGP R, MCGONAGLE L. A review of the alkaline in-situ leaching at Highland Uranium project in USA (to be continued)[J]. Uranium Mining and

Metallurgy,2004,23(2):69-72.

[7] 周义朋,徐玲玲,黎广荣,等.砂岩型铀矿石无氧化剂碱法浸出特征[J].有色金属(冶炼部分),2018(12):37-42,57.
ZHOU Y P,XU L L,LI G R,et al. Alkali leaching characteristics of sandstone-type uranium ore without oxidant[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2018(12):37-42,57.

[8] 张建国,葛加明,陈绍强,等.新疆某砂岩铀矿碱法地浸加压溶解氧浸出试验[J].铀矿冶,2004,23(3):138-142.
ZHANG J G,GE J M,CHEN S Q,et al. Experimental study on leaching of dissolved oxygen by alkali leaching in a sandstone uranium mine in Xinjiang[J]. Uranium Mining and Metallurgy,2004,23(3):138-142.

[9] ANAND R K. Kinetics of alkaline leaching of UO_2 and FeS_2 in co-existing system[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals,2016,69(1):1-9.

[10] GILLIGAN R,NIKOLOSKI A N. Alkaline leaching of brannerite. Part 1:Kinetics,reaction mechanisms and mineralogical transformations[J]. Hydrometallurgy,2017,169:399-410.

[11] 肖志海.碳酸盐型铀矿石堆浸技术室内浸出实验研究[D].湖南衡阳:南华大学,2017.
XIAO Z H. Experimental study on leaching technology of uranium ore with carbonate in laboratory[D]. Hengyang:University of South China,2017.

[12] 谈成龙.美国的地浸采铀法[J].国外铀金地质,1993(1):12.
TAN C L. In-situ leaching of uranium in USA[J]. Overseas Uranium and Gold Geology,1993(1):12.

[13] 张建国,王海峰,姜岩,等.美国碱法地浸采铀工艺技术概况[J].铀矿冶,2005,24(1):6-13.
ZHANG J G,WANG H F,JIANG Y,et al. Introduction to the development of alkaline in-situ leaching of uranium in America[J].] Uranium Mining and Metallurgy,2005,24(1):6-13.

[14] 李孝君.地浸采铀方法研究及展望[J].绿色科技,2018(6):54-56.
LI X J. Present situation and prospect of in-situ leaching uranium mining[J]. Journal of Green Science and Technology,2018(6):54-56.

[15] IAEA. Manual of acid in situ leach uranium mining technology[R]. Wagramer Strasse 5,Austria:IAEA,2001:10-11.

[16] BOWELL R J,GROGAN J,HUTTON-ASHKENNY M,et al. Geometallurgy of uranium deposits[J]. Minerals Engineering,2011,24(12):1305-1313.

[17] 史文革,梁建龙,蔡萍莉,等.江西某铀矿石室内碱法浸出试验研究[J].金属矿山,2005,34(2):39-41.
SHI W G,LIANG J L,CAI P L,et al. Indoor test on alkaline leaching of a Jiangxi uranium ore[J]. Metal Mine,2005,34(2):39-41.

[18] 杜超超,周义朋. CO_2+O_2 地浸采铀矿层渗透性影响因素[J].有色金属(冶炼部分),2019(7):48-53.
DU C C,ZHOU Y P. Influence factors on permeability of ore layer in uranium CO_2+O_2 in-situ leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2019(7):48-53.

[19] 史维浚,孙占学.应用水文地球化学[M].北京:原子能出版社,2005:72-83.
SHI W J,SUN Z X. Applied Hydrologic Geochemistry[M]. Beijing:Atomic Energy Press,2005:72-83

[20] 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.