

460 铀钼矿床综合回收初步研究

沈光银

(天津华北地质勘查总院, 天津 301800)

摘要: 460 铀钼矿床综合回收是采用铀钼矿样和钼矿样分别浸出→固液分离→两种浸出液混合→萃取和反萃取铀钼→分别精制铀钼产品的水冶工艺流程。铀钼矿的铀钼浸出率分别达到 90% 和 75% 以上, 钼矿样钼的浸出率达 70% 以上, 取得了稳定的工艺参数; 铀钼分离取得了较好的结果, 制出了合格的铀、钼产品。

关键词: 工艺流程; 浸出液; 铀钼分离; 萃取; 反萃取; 铀钼产品

中图分类号: TD958; P619.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2010)01-0076-06

0 引言

我国火山岩型铀矿主要类型为单铀型、铀钼型、铀钼金银型和铀磷型, 矿石储量占总储量的 20% 以上。随着核电发展, 铀的需求量将不断增加。但世界保有铀储量仅为长期需求量的一半, 所需要的铀除从单一铀矿中提取外, 主要从铀钼矿石中提取。从铀钼共生矿中综合回收铀、钼, 可变一矿为多矿, 提高矿山经济效益^[1]。460 矿床属火山热液型铀钼矿床, 矿石中铀、钼均达到综合利用品位, 矿床平均 $w(U) = \times\% , w(Mo) = 0.339\%$ 。

中核集团与天津华北地勘局于 2006 年合作成立了中核沽源铀业有限公司, 共同开发 460 铀钼矿床。本文根据核工业北京化工冶金研究院 2006 年初“沽源铀钼矿综合回收小型实验报告”和 2007 年 3 月“沽源铀钼矿水冶工艺流程开发研究台架实验报告”的有关内容, 阐述铀钼综合回收工艺流程的特点, 介绍实验所采用的工艺流程及技术参数。

1 矿石性质

460 矿区由铀—钼矿体和钼矿体组成, 主要有

用矿物为沥青铀矿、铀黑、多水钼矿、胶硫钼矿、辉钼矿、蓝钼矿; 金属矿物有胶黄铁矿, 少量的闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、白铁矿及赤铁矿等; 非金属矿物有石英、长石、萤石及水云母等^[2]。

钼的主要矿物是非晶质结构的胶硫钼矿, 呈胶状集合体与沥青铀矿、胶黄铁矿密切共生, 与石英、长石、萤石及水云母等密切伴生。部分胶硫钼矿已重结晶, 成为细鳞片状集合体, 称之为微晶辉钼矿。胶硫钼矿中 $w(Mo) = 49.66\% , w(S) = 43.5\%$ 。胶硫钼矿在氧化带中不稳定, 易氧化成蓝钼矿, 呈薄膜状覆盖在其他矿物表面。其特点是能被水迅速溶解形成深蓝色溶液。

2 实验结果及讨论

2.1 浸出实验

台架实验采用的铀钼矿与单钼矿配矿比例为 1 : 5, 矿样经过干磨(铀钼矿粒度—80 目, 单钼矿粒度—100 目)分别混均后供硫酸浸出使用^[3]。两种样品的分析结果见表 1。

浸出结果: 台架浸出实验共处理铀钼矿样 40 kg, 单钼矿样 200 kg。得到浸出液和洗水 443.59 L, 浸出液多元素分析结果见表 2, 其溶液成分见表 3, 渣汁浸出结果见表 4。

收稿日期: 2009-02-13

作者简介: 沈光银(1962-)男, 河北固安人, 高级工程师, 1990 年毕业于长春地质学院, 长期从事地质找矿、科研工作。通信地址: 天津市宝坻区 36 号信箱; 邮编: 301800; E-mail: shenguangyin88@sina.com

表 1 矿样化学分析结果
Table 1 The analysis of ore sample

矿样名称	U	Mo	SiO ₂	Mn	Al	As	P	S	Ca	Mg	K	Na	Ti	烧失量
铀钼样	0.122	0.768	71.72	0.01	1.82	0.042	1.05	2.368	< 0.025	0.682	0.82	0.06	0.138	7.04
单钼样	0.012	0.21	73.88	0.015	1.31	0.054	0.093	0.123	< 0.025	0.944	1.69	0.071	0.04	3.22

量的单位: $w_B/\%$ 。

表 2 浸出液多元素分析结果
Table 2 The analysis of multi-element from leaching solution of ore sample

矿样名称	U	Mo	SiO ₂	Mn	Al	As	P	SO ₄ ²⁻	Ca	Mg	K	Na	F
铀钼样	0.745	3.91	3.63	7.44	4.48	0.127	0.198	192.6	0.674	1.29	2.338	0.093	0.32
单钼样	0.035	0.74	1.48	0.85	1.33	0.185	0.345	206.7	0.228	0.476	0.528	2.984	0.037

量的单位: $\rho_B/g \cdot L^{-1}$ 。

表 3 台架实验浸出液的部分指标
Table 3 Index of the leaching solution

矿样名称	体积	钼浓度	钼浓度	电位	ΣFe	Fe^{2+}	余酸
	(L)	$(\rho_B/g \cdot L^{-1})$		(mV)		$(\rho_B/g \cdot L^{-1})$	
铀钼矿	68.82	0.619	3.247	350~370	12.7	10.4	70~80
单钼矿	374.65	0.042	0.78	370~410	19.43	8.28	50~60
合计	443.47	0.132	1.163	380	14.23	7.02	50~60

表 4 台架实验渣汁浸出结果
Table 4 Analysis of te slag-leaching solution

矿渣类型	渣品位(%)		渣汁浸出率(%)	
	U	Mo	U	Mo
铀钼矿浸渣	0.011	0.186	90.98	75.78
单钼矿浸渣	0.006	0.062	50.00	70.48

从表 4 可见,台架实验选定的铀钼矿和单钼矿采用高酸浓度、高温、强氧化剂(高锰酸钾)浸出,铀钼矿的铀钼浸出率分别达到 90.98%和 75.78%;钼矿样钼的浸出率达 70.48%,可作为铀钼矿床今后开发利用的依据^[4]。

2.2 固液分离

2006 年初,在 460 铀钼矿水冶工艺流程的小型实验中采用隔膜滤板压滤机对铀钼矿和单钼矿浸出矿浆进行压滤实验,显示了处理能力大、固液分离效果明显的特点,取得的工艺参数可作为生产设计的依据^[5]。

2.3 萃取台架实验

根据小型实验结果,用同一种萃取剂先萃取钼,后萃取铀^[6],萃取铀的萃余水相大部分返回浸出工序,经过离子交换处理后返回利用。

2.3.1 钼的萃取和反萃取

(1)钼的萃取:实验在 10 段箱式澄清槽中进行,

萃取溶液的化学组成见表 5。

有机相组成为 TFA(7.5%)+TBP(15%)+磺化煤油(77.5%),萃取流量比 $O/A=1/10$,接触相比为 $O/A=1/1$,接触时间为 3 min,实验结果见表 6。

从表 6 中看出,经过 10 段逆流萃取,有机相中 $\rho(Mo)=10.30 g/L, \rho(U)=0.412 g/L$,萃余水中 $\rho(Mo)=0.044 g/L, \rho(U)=0.117 g/L$ 。计算得出萃取溶液中 $Mo/U=5.6/1$,饱和有机相中 $Mo/U=25/1$,余水中 $Mo/U=0.25/1$,可见萃取钼钼分离效果很好。钼萃取率为 95.9%,铀萃取率为 11.1%,大部分铀仍留在萃余水相中,可进一步采用萃取法回收铀^[7]。为降低萃取钼有机相中的铀浓度,在 5 段箱式澄清槽中用 2 mol/L 硫酸洗涤有机相,洗液可以返回到浸出工序配置浸出剂。为洗掉萃取钼有机相中的酸,将其再进行水洗,洗液返回到酸洗工序配制酸洗水。

(2)钼的 4 段逆流反萃取:水洗后的萃取钼有机相中 $\rho(Mo)=10.05 g/L, \rho(U)<0.005 g/L$,用 20%的氨水在 4 段箱式澄清槽中反萃取钼。流量比 $O/A=10/1$,接触相比 $O/A=1/1$,接触时间为 5 min,反萃取温度 25~30℃,试验结果见表 7。

表 5 萃取钼溶液化学组成

Table 5 The chemical constituent of molybdenum extraction solution

序号	U	Mo	ΣFe	Fe ²⁺	Al	Mn	As	P	SiO ₂	余酸
1	0.184	1.07	10.35	< 0.005	—	—	0.256	0.19	0.032	50.1
2	0.189	1.11	—	—	—	—	—	—	—	50.1
3	0.182	0.99	—	—	—	—	—	—	—	50.1
4	0.199	0.994	14.52	0.03	1.62	3.55	0.191	0.272	0.044	50.2
5	0.199	1.17	14.52	0.027	1.67	3.75	0.251	0.219	0.051	51.5
6	0.199	1.07	10.23	0.02	1.09	2.48	—	0.143	0.065	50.3
平均	0.192	1.07	—	—	—	—	—	—	—	—

量的单位:ρ_B/g·L⁻¹。

表 6 萃取钼台架实验结果

Table 6 The analysis of molybdenum extraction of saddle piece experiment

段数		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水相	Mo	0.336	0.164	0.111	0.082	0.073	0.064	0.059	0.05	0.049	0.044
	U	0.228	0.246	0.263	0.283	0.283	0.313	0.295	0.283	0.226	0.177
有机相	Mo	10.30	1.065	1.303	1.394	1.576	1.703	1.828	1.719	1.452	1.347
	U	0.412	1.065	1.303	1.394	1.576	1.703	1.828	1.719	1.452	1.347

量的单位:ρ_B/g·L⁻¹。

表 7 4 段逆流反萃取钼台架结果

Table 7 The saddle piece data of 4-segment contra flow anti-extraction molybdenum

段数		1	2	3	4
水相	Mo	99.9	25.13	12.29	5.11
	U	0.045	0.022	0.017	0.004
有机相	Mo	2.573	1.446	0.571	0.060
	U	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005

量的单位:ρ_B/g·L⁻¹。

实验结果表明,经过 4 段逆流反萃取,贫有机相中 ρ(Mo)=0.06 g/L,ρ(U)<0.005 g/L,钼反萃取率达到 99%。反萃取液中 ρ(Mo)=100 g/L,ρ(U)<0.005 g/L,可送至下一工序制取钼酸铵产品。

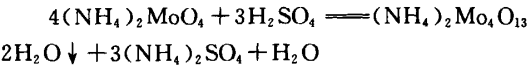
(3)钼酸铵产品的制备:钼酸铵反萃取溶液是经过酸浸、萃取、反萃取得到的,溶液中含有少量有机物及腐殖酸,同时 As,P,SiO₂ 的浓度较高(表 8)。

表 8 钼酸铵反萃取溶液的化学组成

Table 8 The chemical constituent of ammonium molybdate anti-extraction solution

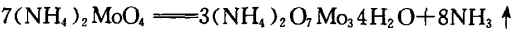
元素	U	Mo	SiO ₂	Mn	Al	As	P	SO ₄ ²⁻	Ca	Mg	NH ₄ ⁺	ΣFe
ρ _B /g·L ⁻¹	0.055	80.2	0.044	0.035	< 0.09	3.15	0.619	104.6	< 0.025	< 0.025	98	< 0.05

要得到合格的仲钼酸铵产品,在 13℃ 的室温情况下,使用活性炭混合剂沉淀法净化除去溶液中的杂质,获得了良好的效果。钼酸铵反萃取净化液用硫酸中和沉淀四钼酸铵,实验结果表明,在初始 pH=2~2.5,沉淀温度 50~55℃,高锰酸钾(氧化剂)用量 1%条件下析出二水四钼酸铵,钼酸铵沉淀率可达 84.84%,反应方程式如下:



实验结果表明,将硫酸中和沉淀制得的四钼酸铵晶体用浓度 20% 的氨水溶解,四钼酸铵溶解液在

密度 ρ=1.18~1.20,加热蒸发温度 70~75℃,用 4~5 小时可使溶液中的钼以仲钼酸铵结晶析出,反应化学方程式如下:



采用净化除杂、中和沉淀、氨溶、蒸发结晶工艺制取的仲钼酸铵产品无放射性污染,质量达到国家一级产品标准。

2.3.2 铀的萃取和反萃取

(1)铀的萃取:若能用同一有机相来萃取回收铀,则可实现同一流程中用同一有机相分别萃取回收铀和钼,可以达到简化工艺流程的目的。为此在萃取

钼后的萃余水中进行了萃取回收铀的实验。萃取铀原液(即萃取钼后的萃余水)的化学组成见表 9。

萃取铀的实验在在 10 段箱式澄清槽中进行,有机相是 TFA (7. 5%) + TBP (15%) + 磺化煤油 (77. 5%),两相流量比 O/A=1/9. 4,接触相比为 O/A=1/1,接触时间为 3 min,实验结果列入表 10。

表 9 萃取铀原液化学组成

Table 9 The chemical constituent of primary uranium extraction liquid

序号	U	Mo	ΣFe	Fe ²⁺	Al	Mn	P	SiO ₂	余酸
1	0.179	0.032	10.23	0.017	1.03	1.80	0.139	0.111	44
2	0.181	0.038	10.76	0.028	1.15	2.50	0.180	0.112	45
3	0.186	0.055	12.74	0.028	1.39	2.14	0.213	0.104	48
4	0.186	0.06	14.39	0.033	1.78	3.33	0.207	0.093	50
5	0.190	0.056	13.20	0.025	1.50	3.03	0.205	0.110	48
平均	0.184	0.048	—	—	—	—	—	—	—

量的单位:ρB/g·L⁻¹。

表 10 萃取铀台架实验结果

Table 10 The consequence of uranium extraction in saddle piece experiment

段数		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水相	U	0.167	0.155	0.150	0.136	0.113	0.111	0.079	0.075	0.041	0.034
	Mo	0.054	0.057	0.055	0.052	0.051	0.051	0.051	0.051	0.049	0.044
有机相	U	1.468	1.252	1.139	1.092	0.960	0.744	0.725	0.424	0.386	0.066
	Mo	0.113	0.094	0.122	0.103	0.075	0.066	0.066	0.066	0.066	0.047

量的单位:ρB/g·L⁻¹。

实验结果表明:经过 10 段逆流萃取铀,饱和有机相中 ρ(U)=1.468 g/L,ρ(Mo)=0.113 g/L,其 U/Mo=13/1,而萃取铀原液中 U/Mo=3.8/1。可见通过萃取,铀钼达到了有效分离。萃余水中 ρ(U)=0.034 g/L,ρ(Mo)=0.044 g/L,铀萃取率达到 82.1%,钼萃取率达到 21.4%。

(2)铀的 5 段逆流反萃取:铀的反萃取在 5 段箱式澄清槽中进行,饱和有机相经过水洗后 ρ(U)=1.46 g/L,ρ(Mo)=0.112 g/L,用 10%的碳酸钠进行反萃取。两相流量比 O/A=5/1,接触相比为 O/A=1/1,接触时间为 3 min,反萃取温度 25~30℃,实验结果见表 11。

表 11 5 段逆流反萃取铀台架结果

Table 11 The saddle piece data of 5-segment contra flow anti-extraction uranium

段数		1	2	3	4	5
水相	U	7.23	2.061	0.145	0.065	0.038
	Mo	0.53	0.338	0.053	0.026	0.010
有机相	U	0.426	0.043	0.030	0.020	0.012
	Mo	0.074	0.017	0.012	0.009	0.007

量的单位:ρB/g·L⁻¹。

表 11 的实验结果表明:ρ(U)=1.46 g/L,ρ

(Mo)=0.112 g/L 的有机相,用 10%的碳酸钠经过 5 段逆流反萃取后,贫铀有机相中 ρ(U)=0.012 g/L,ρ(Mo)=0.007 g/L,铀反萃取率达到 99%,钼反萃取率为 94%。得到反萃取液中 ρ(U)=7.23 g/L,ρ(Mo)=0.53 g/L,可供沉淀铀,制备铀产品(111)。

(3)铀产品(111)的制备:铀沉淀原液即反萃取铀合格液,用 100 g/L 的碳酸钠溶液做反萃取剂,其组成见表 12。

表 12 铀沉淀原液组成

Table 12 The constituent of primary U-deposited liquid

反萃取剂 Na ₂ CO ₃	U	Mo	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
100	6.26	0.593	16.5	40.9

量的单位:ρB/g·L⁻¹。

取 100 g/L 的反萃取铀合格液,按比例加入沉淀剂(200 g/L 的氢氧化钠溶液),在 50℃ 温度下搅拌 3 小时,放置 20 小时,采用间隙式浆体循环沉淀法从反萃取液中沉淀出铀产品(111),可使铀沉淀率达到 99.5%,(111)产品中 w(U)=54.02%,其他杂质含量较低,产品质量符合 EJ/T 803-93 国家核行业一级品标准。

2.4 离子交换法回收利用工艺水

由于460铀钼矿采用高浓度硫酸浸出工艺流程,矿石中的杂质被大量浸出存在于萃取铀与钼后的萃余水相溶液中。为预防溶液中杂质积累过多,出于环保的要求,工艺水外排前必须对萃余水相中低浓度的铀($\rho(\text{U})=30\sim 40\text{ mg/L}$)进行回收,并对工艺水中的杂质进行处理。

台架实验采用动态离子交换吸附法可以有效地从高酸度低浓度的萃余水中回收铀^[8]。离子交换树脂为弱碱性阳离子交换树脂D-B2,在内径5.0 mm的离子交换柱中进行,装入树脂量15 mL,交换柱装填高度为850 mm;吸附接触时间为20 min。实验表明,在溶液的酸浓度 $\rho=42\text{ g/L}$ 、铀浓度 $\rho(\text{U})=30\text{ mg/L}$ 的情况下,树脂的饱和容量达到8~9 mg/mL湿树脂,如果外排水量为15%,一天就排放废水300 m³,可从中回收铀9 kg,外排的废水符合国家环保标准。

3 结论

(1)460铀钼矿水冶工艺流程开发研究台架实验取得了与460铀钼矿综合回收小型实验基本一致的实验结果,说明所采用的工艺流程及参数合理,可做为460铀钼矿床生产设计的依据。

(2)萃取台架实验验证了采用TFA+TBP+煤油一种萃取体系,不仅可以有效地萃取铀和钼,而且使铀钼达到很好地分离,得到合格的铀、钼产品,凸显了本工艺流程的特点。

(3)采用间隙式浆体循环沉淀法从碳酸钠反萃取液中沉淀铀,可使铀钼沉淀率达到99.5%,制得的铀产品(111)符合EJ/T 803-93国家核行业一级品标准。

(4)460铀钼矿反萃取液采用净化除杂、中和沉淀、氨溶、蒸发结晶等工序制得仲钼酸铵,产品无放射性污染,质量达到国家标准。

(5)部分工艺废水经离子交换法吸附铀,既回收了铀,又除去了有害杂质,使废水可以返回使用;经石灰中和处理后排放的废水达到国家环保标准。

(6)460铀钼矿综合回收工艺流程如图1所示^[9]。

致谢:中核沽源铀业有限责任公司总工程师谢飞云教授认真审阅了全文,并提出宝贵的修改意见,

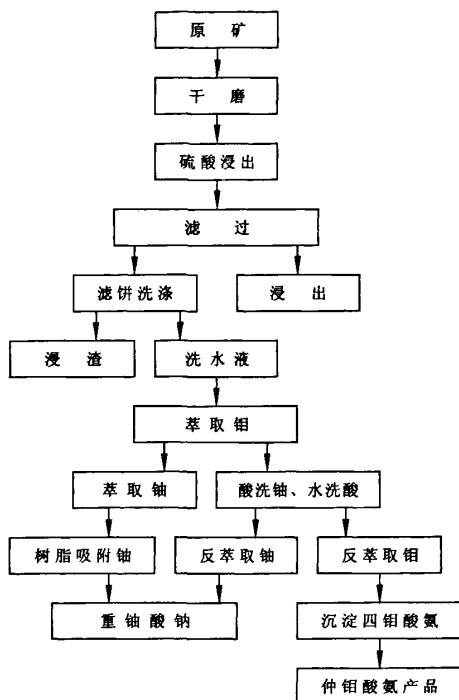


图1 460铀钼矿综合回收工艺流程

Fig.1 The process flow of the comprehensive recovery of U-Mo deposit 460

在此表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] 黄宝茅. 铀钼共生矿的综合回收[J]. 铀矿冶, 1995, (3): 179-187.
- [2] 胡圣贤, 李宗武, 张维绿, 等. 河北省沽源县张麻井铀钼矿床详查地质报告[R]. 天津: 天津华北地质勘查总院, 2003.
- [3] 陈焱. 国外地浸及堆浸的近期进展[C]. 铀金浸矿会议文集. 北京: 核工业总公司地质局, 1993: 86-93.
- [4] 王昌汉. 溶浸采铀(矿)[M]. 北京: 原子能出版社, 1998: 1-44.
- [5] 王洪明. 沽源铀钼矿综合回收小型实验报告[R]. 北京: 核工业北京化工冶金研究院, 2006.
- [6] 夏建华, 李显奇. 含铀钼矿综合利用的探索[J]. 铀矿冶, 1985, (4): 52.
- [7] 赵品质, 程光荣, 马秀华. 采用分步萃取法从高钼、铀溶液中分离钼和铀[J]. 铀矿冶, 1996, (4): 244-250.
- [8] 黄汉嘉, 李占春. 离子交换技术在火山热液铀钼类型矿石堆浸生产中的应用[J]. 铀矿地质, 2007, (3): 187-192.
- [9] 王洪明. 沽源铀钼矿水冶工艺流程开发研究台架实验报告[R]. 北京: 核工业北京化工冶金研究院, 2007.

THE INITIATIVE RESEARCH ON COMPREHENSIVE RECOVERY OF
URANIUM MOLYBDENUM DEPOSIT 460

SHEN Guang-yin

(Tianjin North China Geological Exploration General Institute, Tianjin 301800, China)

Abstract: The comprehensive recovery of uranium and molybdenum from the ore deposit 460 adopts the water treating process flow, respective leaching of U-Mo ore sample and Mo ore sample separation of the solid and solution- admixture of the dissolved uranium and molybdenum- extraction & anti-extraction of uranium molybdenum- separate refinement of uranium and molybdenum products. Extraction rate of uranium and molybdenum from the U-Mo sample is above 90% and 75% respectively and extraction rate of molybdenum from the Mo sample above 70%. Uranium and molybdenum is better separated and the product is qualified.

Key Words: process flow; solution; uranium-solybdenum separation; extraction & anti-extraction; uranium and molybdenum products

~~~~~

(上接第 59 页)

# THE SURFACE EXHALATION HALO OF HIDDEN GRANITE IN SHUIXIMIAO AREA OF LIMU DISTRICT, GUANGXI PROVINCE

**ZHOU Peng-fei, MA Dong-sheng, LU Jian-jun, ZHAO Liang, CHEN Wei-feng, CAI Yang**

(School of Earth Sciences And Engineering, The State Key Laboratory for

*Mineral Deposits Research of Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu province, China)*

**Abstract:** The studies of geochemical section in limestone formation of Shuiximiao area, Limu district show that the contents of F, Li and Rb in surfacial limestone increased significantly due to influence of exhalation of the blind granitic intrusion underneath. Contents of F, Li and Rb in the limestone directly overlying the blind granite ridge/hump reach the peak value. Where is further away the blind granite ridge/hump contents of these elements declined sharply or have no reflections of anomaly. This reveals that the intensity of exhalation halo in the overlying carbonate rock is related to the depth of hidden granite's top, the shallower, the stronger the exhalation halo is. The exhalation halo of F and Li can penetrate a thickness of about 600m upward, and Rb can only penetrate a thickness of about 300m or so. Whereas, the primary halos of ore-forming elements W-Sn-Nb-Ta in the section are not developed very well. Therefore, as external primary geochemical anomalies, the exhalation halos of F and Li have good effect in predicting hidden granite and its ridge/hump underlying the carbonate rocks.

**Key Words:** carbonate rock; hidden granite predicting; F-Li-Rb exhalation halos; Guangxi