

含鈾煤礦的處理

張 里

本文概述了含鈾煤礦處理的一般情況，對從煤中回收鈾和從燃燒後的煤灰中提取鈾進行了討論。並指出從燃燒後的煤灰中提取鈾是一個好的辦法，但這必須注意燃燒過程的溫度影響。

近幾年來，對貧鈾礦的工業處理進行過廣泛研究。處理貧鈾礦時，經濟指標具有決定性的意義。因此，綜合利用礦石中的有用成份便成為降低鈾成本的重要途徑之一。含鈾的煤礦在世界許多地區都有發現。在這種礦中鈾品位雖然不高，但其儲量很大，故很多國家在這方面都進行過許多研究。美國國立橡樹嶺實驗室和巴特爾研究所(B. M. I.)在1950年提出了從南北達科塔州(Dakota)的褐煤中提取鈾的研究報告。1954年11月開始，在美國麻省原料實驗室試驗了將近50種煤樣的鍛燒和浸出方法，以尋找提取鈾的最經濟的過程。1957年在格蘭德·章克森(Grand junction)實驗廠試驗了四種煤樣，包括開採過程的研究。1958年在美国南北達科塔州建設了一個每晝夜處理600噸煤的提取鈾的工廠^[1,2,3,4]。

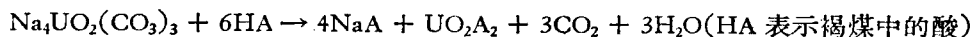
南斯拉夫的學者密倫·喬凡諾維克(Milan Jovanovic)和奈可萊·帕科維克(Nikola pacovic)進行過用鹼法從煤灰中提取鈾的研究工作。他們在第二次國際和平利用原子能會議上作了報告^[5]。

含鈾煤礦的處理，在蘇聯專門進行過研究，無論在理論上和生產實踐上都取得了很大成績。

一、鈾在煤中的富集^[6,7,8,9,10]

從前，曾有人認為煤中的鈾是由於吸收了鈾的植物敗腐變成煤時留下來的。後來這個設想被實驗證明是不正確的，因為植物灰中的鈾與煤灰中的鈾含量相差很遠。根據許多含鈾煤礦來看，鈾的富集常常是含礦物質多的煤，即灰分高的煤。而且鈾礦物往往局部地集中在上層、透水層和裂縫處。因此有人認為是含鈾的水溶液流過煤層時被其中的碳質吸附，或被有機物還原成不溶性的鈾化合物而留在煤中，即含鈾煤礦的成礦原因是後生的。

美國西部的煤被認為是鹼金屬，鹼土金屬的含鈾碳酸鹽類，如 $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ， $\text{Mg}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ， $\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_5$ 等化合物經過pH低的褐煤地帶則發生下面反應而使鈾留在煤中：



鈾在煤中存在的形式，大致上有以下幾種：

1. 與硫化礦物共生在硫化礦帶；2. 與氧化物共生；3. 呈分散質點狀與有機物共生。

前兩種情況都是存在的。對於與有機物共生的情況，現在看來可能是鈾在煤中存在的主要形式。有的煤中，鈾差不多90%以上是呈鈾-有機體的形式存在，這種有機體可能是有機金屬絡合物，其結構現在仍不清楚。當用氫氧化鈉來處理含鈾的煤時，會發現浸取液中有鈾。我們知道氫氧化鈉溶液是不溶解鈾的，這就說明了鈾是沒有被破壞地呈這種有機體的形式一起轉入氫氧化鈉溶液的，可見這種絡合物體還是不易破壞的。

含鈾煤礦往往還含有其它元素，如鈾、鉍、鎳、鎘、錳……等，鉍與煤中的鈾有一定的關係。

含鈾煤礦的鈾品位為0.001%-0.2%的鈾，這種煤的灰分為30-60%，熱值為2000-6000千卡。在處理這類礦石時，不僅要考慮提取鈾，還應考慮煤中的有機物質及其它有價值元素（如鉍、鉍……等）的利用問題。

二、从煤中提取铀^[2,11]

含铀煤矿的综合利用,大体上有两种形式:1.在浸出铀以前先利用煤中的有机物;2.在浸取铀以后再利用煤中的有机成分。前者常常是将煤燃烧成灰,再从燃烧后的灰中提取铀。后者则是将提取铀后的煤进行利用,即直接从原煤中浸取铀。

直接从煤中浸取铀对于处理在燃烧过程中困难较大的煤来说仍是有意义的。用硫酸浸出原煤时当采用了适当的操作后,能使浸出率提高到95%。美国达科塔地区的煤,在500℃下经过2小时的干馏后,从半焦中提取铀,发现用很强的矿物酸也难从这种半焦中提取铀。如果能用渗滤法在矿山进行渗滤浸出,则将节省运输和磨矿费用。通常原煤浸出在严格操作条件下和高度混匀搅拌时,能得到85%的铀浸出率。但总的说来,从原煤中浸取铀大致上有以下几个缺点:

1. 试剂用量较大,铀浸出率一般较低;2.在浸出过程中需要严格控制,同时,煤中的有机物转入到液相中,使矿浆难于过滤和增浓,并且由于有机物转入到液相中,使下一步从溶液中提取铀发生了困难;3.原煤铀品位较低,故处理量大,使生产投资、设备管理等各种费用都增大;4.浸出后的煤难免仍带有残余的酸,这给以后煤的利用带来一些麻烦。

因此,人们常常喜欢从燃烧后的灰中来提取铀。

三、从燃烧后的灰中提取铀^[1-5,9-12]

煤的预先燃烧,实际上起了精选矿石的作用。有的含铀煤矿在燃烧后的灰中,使铀的含量大大富集,这样就使得在提取铀的过程中的生产投资、设备管理等各种费用大为减少。与从原煤中提取铀来比较,试剂消耗量也较少,甚至降低一半,而铀的回收率则可达90%以上。而且,由于煤中有机物被烧掉,对浸出以后的处理也很有好处。但是,煤的预先燃烧过程,对于煤灰的浸出影响甚大。当燃烧温度太高时,可能形成一些难于溶解的铀的硅酸盐或其它化合物,这样使得铀的浸取困难起来。燃烧的延续时间增长时,铀的浸出率亦会下降。巴特尔研究所曾专门进行过燃烧温度和时间的实验,得到了如下的结果:

表 1

| 燃 烧 温 度 | 铀 浸 出 率 % |
|---------------|-----------|
| 482°C(900°F) | 98—99 |
| 547°C(1000°F) | 95 |
| 594°C(1100°F) | 97 |
| 647°C(1200°F) | 95 |
| 开始 | 90 |
| 813°C(1500°F) | |
| 熔化 | 77 |
| 982°C(1800°F) | |

表 2

| 燃 烧 温 度 | 铀 浸 出 率 % |
|---------|------------------------|
| | 浸出时的温度: 120°C 180°C |
| 500°C | 80.3 97.5 |
| 700°C | 76.7 97.0 |
| 900°C | 66.5 95.5 |
| 1100°C | 58.7 79.5 |

巴特尔研究所的数据是在用硫酸浸出时维持 $\text{pH} = 0.5 \sim 0.6$ 的情况下得到的。南斯拉夫的学者们用 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 在压热器中进行煤灰浸出时,亦发现随着煤的燃烧温度的升高而使浸出率下降的事实。

从表1和表2的数据,我们大致能看出这样一个情况,即随着燃烧温度的上升,铀的浸出率下降,但在某一温度以后,浸出率与燃烧温度的关系是呈非常陡的形式下降的。如表1的982℃和表2的1100℃。这是一个很有趣的现象。我们可以作这样的设想来解释它:煤在燃烧过程中,灰中的矿物质在高温下相互发生了反应,而形成了难溶的铀化合物,或在固相反

应中形成的其它化合物将铀包裹住而使铀难于浸出。近代固相反应的理論,已經強有力地批駁了过去认为固相反应只是靠晶体物质的相互作用而进行的,这是否认液态和气态物质在这类反应中具有任何作用的理論。而是认为固相反应本身是通过反应的某一物质先形成液相或气相来完成这类反应的。这样,我們就可以认为:煤灰中的矿物质在高温下形成难溶的铀化合物或别的把铀包裹住的化合物的原因,是煤中能在高温下形成液相的物质加速了这类反应。由于这类反应的复杂性,我們大致上能从灰的熔点上来看待这一問題。巴特爾研究所的数据正符合于这一設想,因为 982℃ 下灰已熔化。在橡树岭实验室发表的结果中,亦有相似的结果。当在 800℃ 燃烧时,铀之浸出率达 75—80%。而在 1100℃ 下燃烧則只有 60% 左右的浸出率,灰发生烧结使浸出率降低。用这一設想来解释上面指出现象,当然仅是初步的。由于燃烧过程固相反应的复杂性,故这一設想本身还必须通过許多实验来証实。如果这一設想是正确的,那么我們可以认为要提高从灰中提取铀的浸出率則应该提高煤灰的熔点。

煤的燃烧过程不单是富集铀的过程,而且还是煤中可燃物的利用过程。有人計算过,从褐煤中提取铀比从一般矿石中提取铀的成本要高得多,而主要費用都是花在燃烧上。因此,采用适当的燃烧方式,在适宜的燃烧温度下,充分地利用煤的热能就十分重要了。国外发表的許多文献中温度大多数不超过 600℃。显然,这不单是燃烧过程难于控制,而且热能利用也是不好的。我們认为,在采用了适当的燃烧过程后,煤中的可燃物的利用問題能很好地解决,这将使生产铀的成本大大降低。

在格蘭德·章克森实验厂中使用了沸騰式燃烧炉来生产灰,这种炉的生产能力为 0.82—0.75 吨/每平方英尺炉面积/每天,燃烧温度不超过 600℃,由于热扩散的困难使燃烧控制也有困难。南斯拉夫学者在实验室内采用了每分鐘 30 轉的电加热的旋轉釜来烧灰。

燃烧后的灰用硫酸来浸出,灰之浸出通常要維持較高的剩余酸度。矿浆的 pH 值小于 0.5,采用两段逆流浸出,差不多可以节省一半的酸耗量。但应当指出,灰浸出的矿浆常常难于增稠和过滤,故多段浸出亦有不便之处。美国常采用凝絮剂来改善沉降和过滤。在浸出过程中加热,无论对改善沉降过滤和提高铀浸出率來說都是有利的。通常灰的浸出率在 90% 以上。

对于含铀量达 0.2% 以上的煤矿,采用了有机溶剂萃取法来进一步从浸出后的溶液中提取铀。采用三辛胺作萃取剂的好处是可以同时回收煤中的钼。

按这一流程,每处理一吨煤,浸出时要消耗 378 磅硫酸,总的铀回收率是 89%。

萃取时采用 5 段萃取法可提取溶液中 99% 以上的铀。三段反萃取铀是用 NaCl 和 H₂SO₄ 溶液,溶液具有 1.0N 的酸度。萃取过程中出現的乳化现象是靠控制适当的 pH 值和严格操作来解决的。当用二元胺作萃取剂时,发现反萃取后的溶剂返回萃取时,要維持钼含量近似于 0.5 克/升,以防止钼胺絡合物的沉淀,故反萃取后的試剂用 10% Na₂CO₃ 洗滌。所得之最后铀产品含 71% U₃O₈,其流程如插图。

也研究过用 D-2EHPA 来作萃取剂,这时,如果溶液中有有机物則先要用活性炭除去。

采用离子交换的方法进一步从溶液中提取铀也进行过研究。有的矿石由于含有 Mo,而燃烧后的灰中有机物仍很高,故浸出液中有 Mo 和有机物存在,这使得直接矿浆吸附发生一定的困难。而清液吸附时,則常用活性炭来除去杂质。在两段逆流浸出后的溶液中,用 IRA-400 型树脂得到了 68 公斤/立方米的树脂容量。

高压下进行矿石的碱法浸出,近几年来进行过不少研究工作,南斯拉夫的学者們对煤灰进行碱法高压浸出得到了 85% 左右的浸出率,所用碱液是含有 200 克/升 Na₂CO₃ 和 80 克/升 NaHCO₃ 的溶液。他們发现苏打的消耗主要决定于灰中的硫分。碱浸出后的溶液用树脂进行吸附。他們在实验室条件下制定了这种流程。

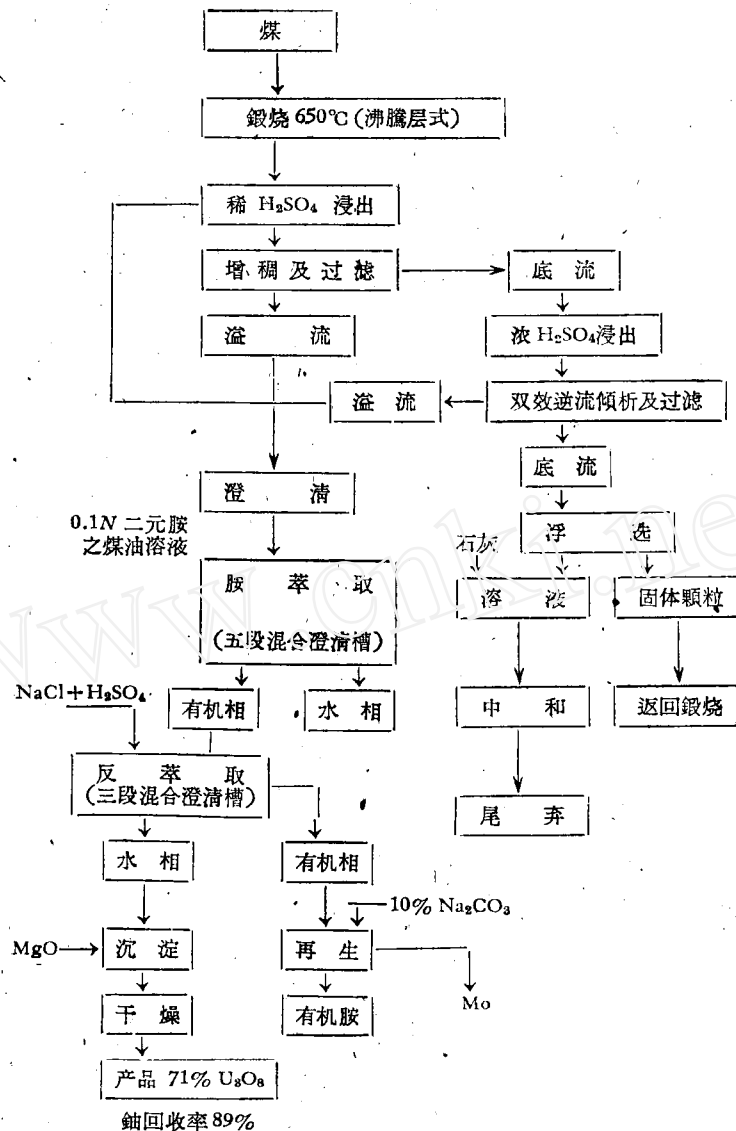


图 1 用二元胺作萃取剂处理煤灰浸出液的流程图

为了改善煤灰的浸出,勃隆(Brown)曾进行过用 NH_4HF , $(\text{NH}_4)_2\text{HSO}_4$ 等盐类和煤灰一起焙烧的实验,这个工作是在实验室下进行的。

在煤灰的浸出过程中,有时会形成硅胶和胶凝现象,这与煤的燃烧过程和浸出过程的各种因素有关。硅胶的形成对下一步处理是不利的。

最后,应当指出,从煤灰中提取铀,无论是燃烧、浸出,以及浸出后的进一步处理过程到目前为止都还是不成熟的。许多理论和实际问题还有待于进一步解决。但应当肯定,处理含铀煤矿时,预先利用煤中的有机物(包括燃烧或其它方式利用),然后再从灰中提取铀是一个好的办法。

参 考 文 献

- { 1 } K. B. Brown: "Recovering of uranium from lignites" O.R.N.L.—1569. 1950.
 { 2 } R. A. Ewing: "Recovering of uranium from North Dakota lignites" B.M.I.—237 1950.

- [3] A. Hegarty: "Recovering Uranium from lignites C.P.E. Vol. 39 No. 9 p. 318—317 1958, 9.
- [4] Юр, И: "Опыт извлечение из лиммов южной и северной" Атомная энергия том 6 вып. 1959, 1.
- [5] Milan Jovanovic and Nikola Rasovic: "Alkaline leaching of Uranium from coal ashes" peaceful Uses of Atomic Energy Vol. 3 p. 346—349.
- [6] V. E. Mokelvey, D. L. Everharr, R. M. Garrels: "铀矿床成因的假说简述" 原子能原料地质 p. 24 地质出版社 1958.
- [7] J. A. Breger, M. Deul: "铀的有机地球化学" 原子能原料地质 p. 90 地质出版社 1958.
- [8] "美国的铀矿床" 原子能原料地质 p. 203 地质出版社 1958.
- [9] Б. В. Невский: Атомная энергия том 6 вып. 1, 1959.
- [10] З. А. 涅克拉索娃: "论煤中铀矿化现象的成因问题" 铀矿地质学问题 p. 42 科学出版社 1959
- [11] П. П. Будников, А. М. Гинстлинг: "固体物质混合物中反应的机构和动力学研究" 化学译报第一卷第一期 1955.
- [12] E. S. Portes, H. G. Petren: "Recovering of Uranium from lignites" mining Vol. 9 No. 9, p. 1004, 1957.
- [13] R. J. Wood: "Laboratory investigation of Dakota lignites" mining 54 1957. Chem absters 51, No. 22, 17663.
- [14] "Dakota plain lignites" mines may XLVI No. 10 p. 27, 1956.

www.cnki.net