

含铀褐煤综合利用的研究^{*†}

汪家鼎 李文才 俞芷青 黄兰芳 李慎文 张成群

本文是研究从含铀褐煤中直接提取铀和锆的工作报告。给出了用硫酸和硝酸方法浸取的条件和结果。重点讨论了用硫化钠溶液和清水分步浸取原煤中的锆和铀及用丹宁沉淀浸出液中锆的条件。铀的浸出率和沉淀率分别为76%和98%；锆的浸出率和沉淀率分别为80%和98—100%。分析了控制锆的浸出率的因素，提出了从研究浸取过程的化学机理和过程机理出发，进一步寻求提高铀、锆浸出率和降低试剂消耗的方向。

一、引言

本文研究的对象是含铀褐煤。煤中铀的品位较高，含锆量平均为0.1%左右，较一般煤中的含锆量高出数十到数百倍，此外还含有钒与钼。我们进行这一煤矿的综合利用研究工作已达二年。工作重点是提取其中的铀与锆，部分实验中同时涉及钒的提取。到目前为止在综合提取铀、锆方面取得了一些初步成果，同时从工作中也提出了在工艺方面进一步研究的方向和在理论方面的研究课题。

含铀褐煤的综合利用在世界各国都进行过不少工作，有些问题尚未得到圆满解决^[1-8]。工作可以概括为两大类：

1. 从原煤中直接浸出铀。从文献[3—6]（1950—1957年）看来，这方面的工作是不成功的。用硫酸浸取的结果，耗酸量约为150—350公斤/吨煤，浸出率为75—85%。耗酸量大而浸出率不高，同时由于煤中有机物质转入浸取液中，引起进一步加工的困难。用 Na_2CO_3 浸取原煤的结果是矿浆呈糊状物不能过滤。用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液浸取的结果是浸出率仅达60—70%。矿浆也呈糊状难于过滤。将原煤在400℃时干馏，除去挥发物后用 Na_2CO_3 浸取的结果良好，浸出率达90%以上，但 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 的用量约为500公斤/吨煤。同时干馏温度的要求十分严格，在小于400℃时浸取矿浆的过滤十分困难，在大于400℃时过滤情况好转但浸出率急剧下降。因此小型工业实验的结果不成功。

2. 将原煤燃烧以利用热能，然后从灰渣中浸取铀。实验工作证明燃烧温度对浸出率影响很大。当燃烧温度高于1200℃左右时，铀在煤灰中形成难溶化合物（硅酸盐与铀酸盐），或因伴生矿物烧结而难以被浸取，因而铀的浸出率不高。在工业燃烧炉中所得的煤灰含有未烧尽的碳，也影响浸出率^[7]。在美国^[4]采取了加 NH_4HF_2 或 NH_4HSO_4 焙烧高温灰以破坏铀的难溶化合物，然后用 NH_4HCO_3 浸取，获得约90%的浸出率，但试剂消耗量甚大，回收流程复杂。南斯拉夫^[7]采取再次煅烧煤灰，除去其中多余的碳，然后用 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3$ 加压浸取（180℃），获得约85%的浸出率。在450—600℃的温度下烧煤，所得低温煤灰的浸取一般比较容易。但是煤的热能不能利用，而且控制燃烧给操作技术带来较大的困难。据报导^[8]，处理含铀褐煤的成本就是因为低温燃烧费用太高，因而高于用一般方法处理铀矿的成本。

从煤中提取锆，一般是作为利用热能后的副产品来进行。当煤燃烧时，部分锆以 GeO 状

* 国家科学技术委员会于1961年11月25日收到。

† 参加研究工作的还有 曾泽新 刘世英 许宇文 熊友彪 赵瑞和 胡骏鹏 业中藩 周殿宝 张大年 袁伟 徐志昌 虞启珉 崔学孟 周慧珍 王嗣铁 孙鹤才 王德荫 桑任广。

态挥发,另一部分以 GeO_2 状态留在灰渣中(氧化气氛下约 25% 的锆挥发,缺氧状态下约 75% 挥发)^[9]。因此锆的行踪是分散的,从挥发物中回收锆很难完全,而且试剂消耗量大。

针对我们研究的煤矿中锆量比一般煤高得多的特点,提取锆的任务与提取铀的任务同等重要,若采取先燃烧后提铀的方法会使回收锆的过程复杂化,而且可能导致锆的大量损失。因此我们认为采取先从原煤中浸取铀、锆,然后将煤粉用作燃料的途径较为适宜。寻找适当的浸取剂和浸取方法是我们二年多来的主要工作内容。

在工作进行中,我们分别研究了有关讨论铀、锆在煤中存在形式的文献,选择了 H_2SO_4 , HNO_3 或 Na_2S 为浸取剂进行浸取的研究。试验结果表明先用 Na_2S 浸取煤中的锆,浸后渣在空气中老化后,再用清水浸取其中的铀是较优越的流程。从工作结果也提出了进一步研究铀、锆在浸取过程中的化学变化和浸取机理的必要性,从而为进一步降低 Na_2S 用量和提高铀、锆浸出率寻找方向。

我们用的矿样的四周为黑云母花岗岩,成份有斜长石、石英、黑云母,斜长石呈卡式双晶。斑晶粒度达 2—5 厘米,风化剧烈呈疏散粗粒。形成花岗岩之风化石,含铁质较多,成不规则脉状分布于花岗岩的裂缝中。有时有长英石。

长石、石英砂夹薄层中疏散的砾石和 1—4 层褐煤与花岗岩直接接触。有的煤质较纯,性脆,坚硬,含星散的石英粒,并有少量黄铁矿;有的具有烧焦现象,煤层间为细粒长英砂、粘土质页岩和粘土细砂。

生于花岗岩与第三世纪的接触带上的含矿岩性有长英砂、疏散砾褐煤层和花岗岩的风化石。在砾石和长英砂中有黄色和黄绿色的次生铀云母类矿物(钙铀云母),呈片状的晶形附于砾石的表面和砾石、长英砂的胶结物中。铀矿物在铁化带或裂缝中较富集。煤的分析结果如下:

煤的工业分析:

灰份(干基)	16.56%	水份	18.02%
挥发份(干基)	44.26%	总硫量	2.01%
固定碳(干基)	39.42%	低热值	5490 千卡/公斤

煤的光谱半定量分析:

U —	Fe 0.3—0.1%	Cu 0.0001%
Ge ~0.1%	Al ~0.1%	P 0.01%
V 0.03%	Ca 0.03%	Mn 0.001%
Mo 0.0002%	Mg 0.3%	Ga 0.001%
Ti 0.001%	Si 3—5%	La 0.0001%
Th ¹⁾ 0.002—0.008%	Ce ¹⁾ 0.02—0.05%	Nd ¹⁾ 0.05%
Yb ¹⁾ 0.003%		

Cr, Zr, Bi, As, Y 不存在

重点元素的化学定量分析:

U_3O_8 0.8—1.1%	GeO_2 0.11—0.12%	MoO_3 0.006%
V_2O_5 0.25—0.3%		

二、实验工作

关于含铀褐煤中铀的可能存在形式问题目前尚在争论中,有以下三种论点: 1)煤中铀是

1) 限于分析条件仅供参考。

以有机化合物或腐植酸盐形式存在的; 2) 铈在煤中呈细颗粒氧化物存在; 3) 铈在煤中呈被吸附状态, 并且对其吸附形式也有不同的看法, 有人假定为腐植酸盐或氧化物或离子形式^[10,11]。

我们认为在不同的含铈褐煤中铈的存在形式可能不同, 因而处理方法也有所差别。如铈以氧化物被吸附于煤上, 则使用一般试剂就可将铈浸出。如以有机化合物存在, 则须选择适当试剂破坏有机物才可浸出。

铈在煤中可能以硫化铈(包括硫铈化物, 如 AgGeS_6)、二氧化铈或处在被有机物吸附的状态存在, 还有可能与硅同晶。除最后一种状态外, 其他几种状态均可用试剂从原煤中浸出。

虽然一般文献中认为原煤浸取不成功或不经济, 但根据矿石中铈、铈存在状态及含量极高的特点, 采用原煤浸取, 同时浸出铈、铈是有可能的。这样可以避免因燃烧引起部分铈的损失, 同时由于烟灰中的放射性元素含量减少, 可以简化防护措施。如有必要可将浸后渣燃烧, 在灰中再进行浸取, 这样总收率必然较高。下面对各种实验分别叙述。

1. 原煤的硫酸浸取

对原煤的硫酸浸取, 研究了酸用量、时间、温度对铈浸出率的影响, 并同时分析了铈、铈、钒的行为。酸用量对铈浸出率的影响如表 1 所示。

从实验结果看来, 酸用量高于 20% 时, 浸出率提高不显著, 可见对浸取铈而言, 采用 20% H_2SO_4 已足。而浸取时间及浸取温度在我们的实验条件下, 对铈的浸出率看不出显著影响。我们用 15% H_2SO_4 在室温及加温下得到的浸出率为 80—85%; 用 20% H_2SO_4 在室温或加温下得到的浸出率为 83—88%。浸取时间为 2 小时或 4 小时所得的浸出率相同。

从上述单级浸取的结果看到, 当用酸量为矿重的 20% 时浸出率仅达 85%; 而浸取液中过剩酸很高, 其量约为原用酸量的三分之二。为了进一步提高浸出率并充分利用过剩酸, 进行了二级逆流浸取(H_2SO_4 用量为 20%; 温度 80°C; 每级浸取 2 小时)的实验, 所得浸出率为 92—95%。测得浸后渣的热值为 5890 千卡/公斤渣, 比原煤热值有所提高, 这是由于大量矿物质被溶解的结果。

从浸取液中分析铈、铈与钒的结果表明, 铈浸出率不超过 5%; 钒在加温条件下浸出率达 60%, 室温下可浸出 20—30%; 铈没有浸出。可见采用硫酸浸取对浸取铈是有效的, 浸后煤渣仍可利用热能, 但不能同时从此矿中浸出铈和铈。

2. 原煤的硝酸浸取

从硫酸的浸取结果看来, 说明此种含铈褐煤中的铈可能不是以简单的 GeO_2 状态存在。我们根据 GeS_2 能在碱液中溶解的性质, 采用了不同浓度的 Na_2CO_3 加 NaHCO_3 溶液进行浸取, 但铈的浸出率不大于 5%。这一结果说明可能铈也不是以简单的硫化铈状态存在于煤中。我们设想铈是以有机络合物状态存在, 或者煤中有机物质严重地妨碍了铈的浸出(并不否定硫化铈状态的可能性), 则必须用更强烈的能破坏煤中有机物质的试剂进行浸取。因此采用了硝酸溶液浸取原煤。试验结果证明铈的浸出率较高, 而铈的浸出率却稍低于用硫酸浸取。从实验过程观察到, 工艺操作条件对浸出率的影响很大。经过多次试验, 初步掌握了规律, 稳定了操作。

表 1 酸用量对铈浸出率的影响

(i) 原矿含铈 0.945%。(ii) 浸取条件: 矿样 100 克, 粒度 0.3 毫米, 温度 80°C, 固:液=1:2, 时间 2 小时, 加 MnO_2 2 克。(iii) 再制浆一次: 时间 0.5 小时, 温度 80°C, 固:液=1:1。

酸用量, 克/100 克矿	铈浸出率, %	过剩酸, 克/升
10	78	35
15	81	39
20	85	67
30	86	95

(1) 硝酸用量的影响 实验结果列于表 2。

表 2 硝酸用量的影响
浸取条件: 粒度 0.3 毫米, 温度 60°C, 时间 2 小时, 固:液=1:2。

酸用量, 克/100 克矿	铀浸出率, %	锆浸出率, %	过剩酸, 克/升
20	67	70	22
25	70	70	22—25
35	75	75—80	25—35

(2) 温度的影响 实验结果列于表 3。

表 3 温度的影响
HNO₃ 用量为 35% (重量), 除温度外其他条件同上。

温度, °C	铀的浸出率, %	锆的浸出率, %
不加热*	70—80	70
60	70—75	80

* 反应热使浸取过程的温度高于室温。

(3) 浸取时间的影响 实验结果列于表 4。

表 4 浸取时间的影响
HNO₃ 用量为 35%, 60°C, 固:液=1:2, 粒度 0.3 毫米。

时间, 小时	铀浸出率, %	锆浸出率, %
2	70	80
4	70	80

从实验结果看出 HNO₃ 浸取可以同时浸出铀与锆, HNO₃ 用量对铀、锆浸出率均有影响。反应温度对铀的浸出率影响不大, 而增高温度使锆的浸出率增高。在 2—4 小时的范围内, 浸取时间对浸出率没有影响。

综合上述结果, 当酸用量为矿重的 35% 时, 铀被浸出 70—80%, 锆被浸出 80% 左右, 钒被浸出约 60%。铀、锆的同时被浸出可以简化工艺步骤, 且可浸出放射性镭, 简化了处理煤渣时的防护问题。

(4) HNO₃ 浸后渣的高温(1200°C)燃烧和煤灰中铀、锆的回收 由于原煤中铀、锆含量较高, 而用 HNO₃ 浸取时浸出率不高, 浸取后的煤渣中铀、锆的含量不低, 所以必须对浸后渣进行处理。测定渣的热值为 4415 千卡/公斤, 显然仍有燃烧价值。因此考虑将煤渣燃烧后, 再从煤灰内进一步回收铀、锆。

燃烧温度是 1200°C, 燃烧过程在 KO-14 高温炉中进行, 属于缺氧情况, 因而锆有 75% 以上挥发。烧后灰磨至粒度为 0.3 毫米。用为灰重的 25% 的 HNO₃ 在固:液=1:2 时, 浸取 2 小时, 铀的浸出率为 45% (约合原煤含铀量的 11—13%)。用灰重的 25% 的 H₂SO₄ 时, 浸出率可达 30—33% (用原煤直接在 1200°C 温度下燃烧成灰, 后用 H₂SO₄ 浸取, 铀的浸出率约为 60%)。从原煤熔点试验及燃烧后煤灰的表面现象观察结果, 说明温度在 1100—1200°C 时, 无论原煤或浸后渣的煤灰都有烧结现象, 因而浸出率不高。

上述两段硝酸浸取的总浸出率为 U83—86%, Ge81—82%, V70%。

这个方法的缺点在于 HNO₃ 用量很大, 工业实现时, 需要大量的不锈钢设备。

3. 用硫化钠溶液浸取原煤

(1) 锆的浸取 用硝酸浸取原煤的结果说明,硝酸破坏煤中有机物质,有利于锆的浸出,但并未否定锆在煤中以 GeS 或 GeS_2 状态存在的可能。在进一步寻求腐蚀性较小的浸取剂时,我们认为应当考虑既能溶解硫化锆,又具有破坏有机物质的试剂。首先进行了用 1% $Na_2S + 10\% NaOH$ 溶液浸取煤的试探性实验。结果锆的浸出率小于 5%。10% $NaOH$ 溶液已具有对腐植酸足够的溶解能力^[12],但锆的浸出率仍低。说明锆的浸出并不单纯依赖于破坏有机物质。因此考虑进一步研究 Na_2S 用量对浸出率的影响,同时考虑到 Na_2S 的水溶液具有与 $NaOH$ 同等溶解煤中腐植酸的能力,在进一步的研究中采用了单纯的 Na_2S 溶液的浸取。实验结果表明锆的浸出率是随 Na_2S 用量增加而增加的,铀则几乎不被浸出。表 5—10 给出 Na_2S 浸取锆的全部条件试验的数据。

表 5 Na_2S 用量对浸出率的影响*

实验条件: 浸取段 固:液 = 1:2, 时间 20 分钟, 温度 90℃; 再制浆 固:液 = 1:2, 时间 10 分钟, 温度 91℃; 水洗 固:液 = 1:1(直接在过滤漏斗上冲洗)。

试剂用量, 克/100 克矿	锆 浸 出 率, %
6.5	21
9.8	29
13	45
19.5	65
26	80
32	81
39	84

* 所列浸出率为浸取液、再制浆和水洗液合并后的总浸出率; 浸取剂为工业 Na_2S (含 Na_2S 64%); 试剂用量均指纯 Na_2S 而言, 所列 Na_2S 用量指浸取段用量; 所有试验再制浆时均用 6.5% Na_2S (按矿重计), 以下所列各表与此同。

由表 5 看出, 锆的浸出率随 Na_2S 用量增加而上升, 但到达 26% 以后, 其影响趋于缓和。

表 6 浸取时间的影响

实验条件: 浸取段 Na_2S 用量 26%, 固:液 = 1:3, 温度 90℃。

浸 取 时 间, 分	4	11	19	23	41	81	101	121
锆 浸 出 率, %	29	67	78	78	77	78	78	78

由表 6 看出锆的浸出率随浸取时间延长而上升, 19 分钟以后达到了极限值。

表 7 浸取温度的影响

实验条件: Na_2S 用量 26%, 固:液 = 1:3, 时间 20 分钟。

温 度, °C	21	48	90
锆 浸 出 率, %	46	57	78

表 8 煤粉粒度的影响

实验条件: 浸取段 Na_2S 用量 26%, 固:液 = 1:3, 温度 90℃。

粒 度, 毫 米	锆 浸 出 率, %
0.3	78
0.6	78

对固液比的影响而言, 当试剂用量大时, 对浸出率影响不大。但当试剂用量小时, 则会产生较显著的影响(见表 9 与表 10)。

表 9 浸取段 Na_2S 用量为 13% 时固液比的影响
浸出时间 20 分钟, 温度 90℃。

固:液	锆 浸 出 率, %
1:2	45
1:3	40
1:4	32

表 10 浸取段 Na_2S 用量为 26% 时固液比的影响
浸出时间 20 分钟, 温度 90℃。

固:液	锆 浸 出 率, %
1:2	80
1:3	78
1:4	79
1:5	78

在上述试验中, 铀的浸出率均仅在 1% 左右。浸取液与再制浆液的过滤均很顺利。

综合上述条件试验,得出影响锆的浸出率的因素有: Na_2S 用量, 浸取温度和浸取时间。但浸取时间在 20 分钟以上时对浸出率无影响, 这说明反应速度甚快。综合煤样粒度和在 Na_2S 用量足够时, 固液比的变化对浸出率无影响的事实来看, 扩散传质速度和化学反应速度都不是控制浸出率的因素。实验过程中的若干迹象表明浸出过程中有某种“平衡”关系控制着锆的浸出率, 而这种平衡关系与浸取液(或再制浆液)中的剩余 S^{2-} 离子的浓度有关, 也与浸取后煤渣的吸附能力有关。这个问题目前我们还只能根据不够系统的实验数据提出初步意见作为进一步系统研究时参考。

(i) 根据阴离子交换树脂能有效地交换浸取液中的锆(浸取液酸化到 $\text{pH} = 4$) 的事实, 说明锆在浸取液中呈络合阴离子状态。因为在进一步酸化浸取液时即有锆的硫化物沉淀出来, 所以有可能为 GeS_2^- 或 Ge_2S_3^- 。

(ii) 浸取段 Na_2S 用量对锆的浸出率的影响极为明显, Na_2S 用量愈大, 浸出率愈高, 浸取液中剩余 S^{2-} 量亦多。因为在浸取和分离滤液后, 滤液的含湿量一般在 100% 左右, 当所用固液比为 1:3 时, 则滤饼中含有约 33% 的浸取液。滤液中的锆含量只是实际已转入溶液的锆量的三分之二左右。因此在计算浸出率时, 采用经过再制浆和水洗后全部滤液含锆量的总和。实验表明, 再制浆时所用溶液中的 Na_2S 含量对再制浆过程中锆的浸出率有极大影响。若用清水再制浆, 则滤液中的锆含量接近于零。这说明当滤饼中 Na_2S 浸取液被稀释后, 原来已经转入溶液的锆将会部分或全部“返回”固相中去, “返回”的多少因稀释的程度而异。表 11 列出用不同 Na_2S 浓度的溶液对同一滤饼进行再制浆的结果。

表 11 Na_2S 的浓度对滤饼再制浆时
锆浸出率的影响

浸取条件: Na_2S 26%, 固:液 = 1:3, 浸取 20 分钟, 温度 90°C 。浸取段浸出率为 55.6% (只计浸取段滤液中的锆含量); 再制浆条件: 固:液 = 1:2, 浸取 20 分钟, 温度 90°C 。

再制浆时的 Na_2S 用量, 克/100 克矿	再制浆过程中锆的浸出 率, %
0	0
3.3	8.8
6.5	25.6
9.8	26.9
13.0	26.4

由表 11 可知, 当再制浆的 Na_2S 用量小于 6.5% 时, 在浸取时已转入溶液的锆显著地“返回”固相。加入 NaOH 以保持再制浆液的碱度不能改变“返回”状况, 而溶液中 S^{2-} 离子浓度是随 Na_2S 用量减少而下降的, 因此认为 S^{2-} 离子浓度是控制这一现象的因素。

(iii) 锆从溶液中“返回”固相的机理是值得进一步深入研究的问题。一些试探性实验表明, 当浸出液用水经不同程度稀释后并无沉淀产生, 而将稀释过的溶液与浸后渣接触则溶液中锆的浓度减低, 乃至全部“返回”固相, 其规律与用不同 Na_2S 浓度再制浆的结果相同。这种现象说明固液相之间似乎有一吸附平衡存在。由于平衡关系为溶液中 S^{2-} 离子浓度的函数, 因此在吸附过程中可能还伴随着锆的络合离子与 S^{2-} 离子间的化学平衡。最后证实和定量关系的研究将是今后的工作任务之一。

在已有的数据的指导下, 我们确定了再制浆时 Na_2S 用量不得小于矿重的 6.5%。

(2) 以水为浸取剂浸取铀 在用 Na_2S 浸取铀的过程中, 铀仅损失约 1%。考虑到 H_2SO_4 浸取铀有较好的效果, 我们首先用 H_2SO_4 浸取“ Na_2S 浸后渣”。在得到与用 H_2SO_4 从原煤中浸取铀时的相同浸出率时, H_2SO_4 用量比浸原煤时的用量大 10%。多余的用量显然是消耗在中和渣中的过剩碱上。为了减低酸耗量, 先以清水洗“ Na_2S 浸后渣”, 然后再用 H_2SO_4 浸取铀。在工作过程中用于浸取铀的“ Na_2S 浸后渣”已在空气中放置数日, 经水洗之后发现大量铀已进入水洗液。这一现象与在浸取锆时, 用水洗“浸后渣”所产生的现象(铀不被洗出)完全不同。这种变化只能是由于渣在空气中老化的结果。因此我们进行了一系列用水为浸取剂时

老化时间对铀的浸出率的影响的实验。其结果如表 12 所示。

表 12 老化时间对铀的浸出率的影响

实验条件: (i) 浸取剂为自来水, 常温, 固:液=1:2, 时间 5 分钟;

(ii) 再制浆固:液=1:2(温度, 时间同上), 洗涤固:液=1:1(在漏斗上洗涤)。

放置老化时间, 小时	0	8	48	96	336
浸出率, %	0	60	76	77	76

由表 12 可知, Na_2S 作用后的铀若未经老化即不溶于水。经在空气中老化 48 小时左右后即有 76% 溶于水。延长老化时间, 或提高浸取温度均不能获得更高的浸出率。将“ Na_2S 浸后渣”在二氧化碳气氛中老化的结果表明, 铀不能被水浸出。这说明使铀转变为水溶性化合物的不是空气中的二氧化碳, 而是空气中的氧。为了明确浸取的化学机理, 探索进一步提高铀的浸出率的途径, 必须研究: 铀在煤中存在形态; Na_2S 作用后形成的铀化合物的结构和空气对这一化合物的作用。这将是我们的研究课题。

用水浸取铀的浸出率虽不高(76%), 但避免了一般酸法浸取对设备的腐蚀性。浸取过程不再用其他试剂, 因而降低了全部浸取过程的成本。

经过 Na_2S 浸取后的煤渣, 其热值为 4400 千卡/公斤, 仍有燃烧价值。

(3) 铀、锆浓缩物的制备 锆浓缩物的制备实验如下:

原煤的 Na_2S 浸取液由于溶解了大量腐植酸, 黑色粘稠(但不妨碍顺利过滤)。其中锆的浓度大约为 300 微克/毫升, 用丹宁沉淀锆的方法工业上已经使用多年了, 通常都是将溶液的酸度调到 $\text{pH} = 2$, 在 90°C 左右时, 加入(同时搅拌)相当于锆量 100 倍左右的丹宁。 Na_2S 浸取液系碱性, 调至 $\text{pH} = 2$ 要耗去大量的酸。为了寻求经济而有效的操作条件, 我们进行了溶液 pH 值和丹宁用量对锆沉淀率的影响的实验。

表 13 为在 60°C 时, 用 40 倍于溶液中锆含量的丹宁进行沉淀时, 溶液的 pH 值对沉淀的影响。由表 13 可知, 溶液只需中和到 $\text{pH} = 8$ 即可获得 98% 的沉淀率。

表 13 溶液 pH 值对锆沉淀的影响

pH	锆沉淀率, %
2	99
4	98
8	98

为了进一步减少丹宁用量, 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为助沉剂, 用量 1.5%。在溶液 $\text{pH} = 6$, 温度为 90°C 时, 要获得 98% 的沉淀率丹宁用量可减至为溶液中锆含量的 20 倍。

所得丹宁锆的沉淀, 在 450°C 下灼烧获得含锆 5—7% 的浓缩物。

铀浓缩物的制备过程如下:

这方面工作还做得较少, 小型试验表明, 水浸取液用 NaOH 碱化后铀的沉淀率为 98% 以上。沉淀过滤均无困难。沉淀物在 700°C 下灼烧可得含铀 60% 左右的浓缩物。

用 Na_2S 溶液浸取煤中的锆, 然后再用水浸取铀, 以获得铀锆浓缩物。全部流程及操作条件见图 1。这一流程的显著优点如下:

(i) 全部过程所用试剂仅有 Na_2S , NaOH 和丹宁三种。整个流程在碱性及弱碱性介质中操作, 腐蚀性小。三种试剂均可以固体状态运输, 有利于边远矿区的生产(用丹宁沉淀锆时需少量 H_2SO_4 调节 pH 值)。

(ii) 流程简单, 铀、锆分别被浸出, 避免了复杂的铀、锆分离操作。沉淀过程简单, 一次浓缩物的品位较高, 锆为 5—7%, 铀约为 60%。

(iii) 原煤浸取避免了燃烧过程中锆的挥发损失, 也避免了从燃烧产物中回收分散锆的复

杂操作,浸后渣的热值为 4400 千卡/公斤,仍有燃烧价值。

(iv) 浸取铈时, Na_2S 的用量虽高(连再制浆消耗量在内为 325 公斤/吨矿),但在浸取铈时不再用试剂,同时矿中铈、锆品位均高,可以降低按单位产品计的成本。

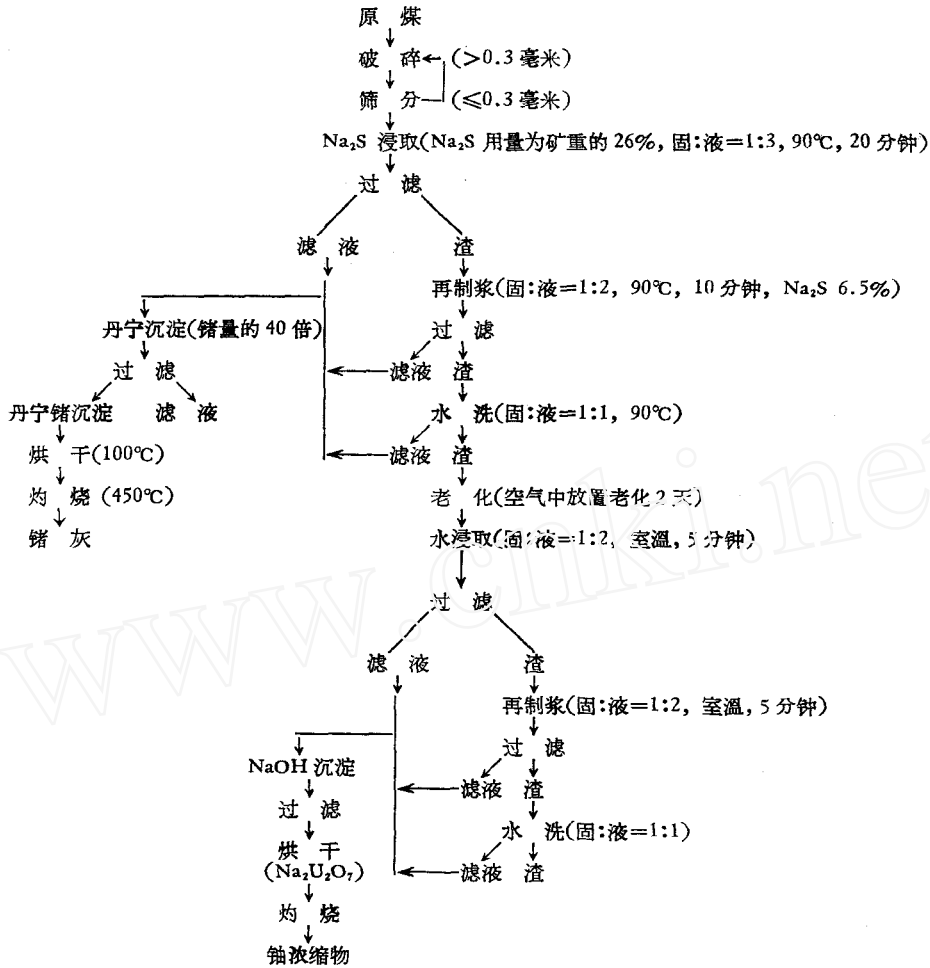


图 1 $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 法浸取铀、锆的流程

这一流程的主要缺点是铀、锆的浸出率都不高,铀为 76%,锆为 80%。浸取后的煤渣中剩余铀、锆含量均高。煤渣燃烧后铀将在渣灰中更加富集,锆将有一部分在烟道灰中,一部分富集在渣灰中,都需进一步回收。而高温煤灰的处理还是未解决的问题。因此如何进一步系统地研究 $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 法浸取铀、锆过程的化学机理与过程机理,在可靠的理论基础上寻求提高铀、锆浸出率的条件与方法,是今后工作的方向。此外综合提取钼、钒也是今后研究的课题。

三、结 论

1. 在用硫酸浸取原煤时,当酸用量为矿重的 20% 时,铀的浸出率仅达 85% 而锆的浸出率不超过 5%。
2. 在用硝酸浸取原煤时,当酸用量为矿重的 35% 时,铀的浸出率为 70—80%,锆的浸出率为 80% 左右。
3. 在用硫化钠溶液浸取原煤时,当硫化钠用量为 325 公斤/吨煤时,锆的浸出率为 80%。

此时铀的损失小于 1%。

4. 用丹宁沉淀硫化钠浸出液中的锆, 可得品位为 5—7% 的一次浓缩物; 锆的沉淀率为 98—100%。

5. 将硫化钠浸后渣在空气中放置(老化) 48 小时后, 用清水在室温下浸取铀, 浸出率为 76%; 用氢氧化钠碱化水沉淀铀的沉淀率在 98% 以上。

* * *

本工作中煤的光谱半定量分析承北京地质学院代做, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 聂符斯基, 原子能, 第 5 期, 441 (1959).
- [2] Атомная энергия, 4, Вып. 1, 87 (1959).
- [3] USAEC Report, WIN-54 (1957).
- [4] USAEC Report, ORNL-1569 (1953).
- [5] USAEC Report, ORNL-1442 (1952).
- [6] USAEC Report, BMI-237 (1950).
- [7] M. Jovanovic et al., Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, P/346.
- [8] 原子能, 第 4 卷, 第 5 期, 515 (1959).
- [9] Мерсон и др., Металлургия редких металлов.
- [10] З. А. Никрасова, Доклады на 2ой международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, P/2082.
- [11] Breger et al., Proc. 1st Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, P/49.
- [12] П. П. 格利果里耶夫, 固体燃料化学.

(编辑部收稿日期 1965 年 12 月 15 日)

www.cnki.net