

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.08.013

一种强碱性树脂脱硅液的综合利用技术研究

李光辉,何斌,桂增杰,段和军,黄健,张锋

(中核内蒙古矿业有限公司,呼和浩特 010010)

摘要:针对酸法地浸采铀矿山树脂脱硅作业过程中产生的强碱性高硅酸根、硫酸根的含铀溶液的处置开展了研究。提出利用氧化钙固化溶液中的 SiO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} ,使用硫酸洗涤残渣进行脱硅液综合利用的技术方法。应用结果表明,该方法可实现杂质的固化、铀的回收和碱液的再生利用。在反应温度为20℃、反应180 min、氧化钙投加量达到化学反应理论用量的1.05倍的条件下,溶液中杂质离子的去除率在85%以上,铀沉淀率达到76.92%,氧化钙的投入与氢氧化钠的产出比为0.86,回用的溶液满足配制脱硅剂需要。使用硫酸溶解残渣并控制硫酸浓度在10 g/L以上,可溶解并回收其中96.25%的铀。

关键词:强碱性富硅含铀溶液;氧化钙;沉降分离;综合利用

中图分类号:TL212.1⁺2

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)08-0100-06

Research on Comprehensive Utilization Technology of a Strong Alkaline Resin Desiliconizing Liquid

LI Guang-hui, HE Bin, GUI Zeng-jie, DUAN He-jun, HUANG Jian, ZHANG Feng

(Inner Mongolia Mining Co., Ltd., CNNC, Huhhot 010010, China)

Abstract: Disposal of strong alkaline high silicate and sulfate-containing uranium solutions produced during resin desilication in uranium mines by acid leaching was carried out. A technical solution was proposed to use calcium oxide to solidify SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and CO_3^{2-} in solution, wash residue with sulfuric acid, and comprehensively utilize desiliconization solution. This scheme can realize the solidify of impurities, recovery of uranium and regeneration and utilization of lye. The results show that removal rate of impurity ions in solution is 85% above and precipitation rate of uranium reaches 76.92% under the conditions including reaction temperature of 20℃, reaction time of 180 min, and dosage of calcium oxide of 1.05 times of theoretical amount of chemical reaction. The ratio of input of calcium oxide to output of sodium hydroxide is 0.86, and reused solution meets the requirements for preparing silicon removal agent. It can dissolve and recover 96.25% of uranium by using sulfuric acid to dissolve residue and control concentration of sulfuric acid above 10 g/L.

Key words: strong alkaline silicon-rich uranium-containing solution; calcium oxide; sedimentation and separation; comprehensive utilization

硅在自然界中广泛分布,其在地壳中的含量达到25.9%。铀矿石中含有大量硅酸盐、硅铝酸盐,

在硫酸浸出过程中,硅部分溶解,形成硅酸,硫酸浸出液中硅酸浓度波动较大,一般在1~5 g/L,高者

收稿日期:2021-06-16

基金项目:国家自然科学基金核技术创新联合基金资助项目(U1967209)

作者简介:李光辉(1987-),男,安徽亳州人,工程师;通信作者:何斌(1976-),男,江西宁都人,高级工程师

可达 10 g/L。在使用离子交换树脂从硫酸浸出液中提取铀的过程中,部分硅酸被树脂吸附,随着树脂中硅酸的积累,其操作容量下降、穿透体积减少、解吸体积增加、机械强度变差,最终需要采取脱硅措施来恢复树脂的性能。

树脂脱硅一般采用 5%~7% 的氢氧化钠溶液作为脱硅剂,氢氧化钠可与聚硅酸反应生成碱性条件下可溶的硅酸钠,从而实现树脂脱硅。在脱硅过程中,树脂中的多聚硅酸、 SO_4^{2-} 、U 等组分大量转移到溶液中,脱硅后溶液中仍残留 3%~5% 的氢氧化钠。若脱硅后的溶液直接排放会导致氢氧化钠大量浪费,同时产生大量废水。若脱硅剂循环使用,一方面, SiO_3^{2-} 的积累导致溶液变得黏稠, SO_4^{2-} 的积累导致过饱和结晶产生芒硝堵塞管道;另一方面,在树脂脱硅过程中脱硅剂与树脂接触的初期,树脂中的残余的 HSO_4^- 与脱硅剂反应,消耗其中的氢氧化钠,溶液 pH 下降,溶液中的 SiO_3^{2-} 快速水解转化为硅酸凝胶,硅酸凝胶的生成会产生树脂板结、管道堵塞等问题,最终导致操作无法进行。

当前比较成熟的分离去除 SO_4^{2-} 的方法有钡法^[1]、钙法^[2]、冷冻法^[3]、离子交换法^[4]和膜分离法^[5],另外也有利用硫酸盐还原菌将 SO_4^{2-} 还原为单质硫或者硫离子的研究^[6]。而针对 SiO_3^{2-} 的处理,在铝冶炼方面有较为深入的研究,一般将脱硅分为原料脱硅、过程脱硅、溶液脱硅^[7]三个方面,其中溶液脱硅主要向溶液中加入含钙药剂^[8-13]将 SiO_3^{2-} 转化为不溶物从而从溶液中去除。

目前关于使用氢氧化钠解聚法进行树脂脱硅后的溶液的处理方面的研究较少。本文通过研究树脂脱硅过程中脱硅液的组分变化,提出了使用氧化钙与 SiO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 反应生成沉淀物,从而实现**对强碱性高硅酸根、硫酸根的含铀溶液进行杂质的固化、铀的回收和碱液的循环利用的技术方案。**

1 材料和方法

1.1 试验材料

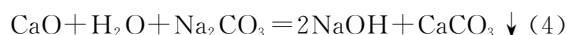
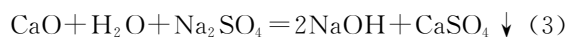
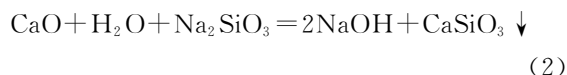
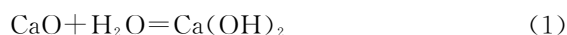
内蒙某酸法地浸采铀矿山树脂脱硅后的溶液,主要成分(g/L):U 0.52(部分为沉淀物)、 Na_2SiO_3 18.63(以 SiO_2 计)、 Na_2SO_4 88.75、NaOH 38.12、 Na_2CO_3 22.15。

试剂为分析纯氧化钙、硫酸,分析测试所用试剂均为分析方法所规定的试剂。

1.2 试验原理及方法

取树脂脱硅出液,向其中加入氧化钙,考察影响

杂质沉淀效果以及回收液中氢氧化钠浓度的因素。使用硫酸对过滤后的沉淀物进行洗涤,考察洗涤液酸度对沉淀物中铀回收的影响。试验过程中首先取树脂脱硅液进行组分分析,确定杂质组分的含量。通过试验确定除杂剂(沉淀剂)的使用量和使用方法。将杂质沉淀后的溶液进行固液分离,液相返回配制树脂脱硅的脱硅剂,固相使用硫酸进行溶解,在回收其中的铀的同时实现了固体杂质中铀的去除。试验过程中主要反应:



1.3 试验仪器与分析方法

电子天平(ME204E)、电热鼓风干燥箱(101-2AB)、恒温搅拌器、单相旋片式真空抽滤泵、可见分光光度计(T6 新悦)。采用亚钛还原钒酸铵滴定法测定铀,双指示剂法测定溶液中碳酸根、碳酸氢根,比浊法测定硫酸根,硅钼蓝比色法测定硅。

2 结果与讨论

2.1 氧化钙除杂影响因素试验

考察氧化钙加入量、加入方式、反应温度、反应时间等因素对杂质沉淀效果以及回收液中氢氧化钠的浓度的影响。

2.1.1 氧化钙加入量对杂质沉淀效果的影响

取树脂脱硅出液各 500 mL,在 30 ℃条件下,向其中定量加入氧化钙,搅拌时间为 300 min,考察氧化钙用量(以理论量的倍数表示)对杂质去除率的影响,试验结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着氧化钙加入量的增加,杂质去除率也增加,当氧化钙加入量达到理论值的 1.05 倍时,杂质去除率达到峰值,此时 SiO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 去除率分别为 92.15%、85.71%、88.95%,继续增加氧化钙用量,杂质去除率基本保持不变。

2.1.2 氧化钙加入方式对杂质沉淀效果的影响

取树脂脱硅出液各 500 mL,在 30 ℃条件下,氧化钙用量设定为理论量 1.05 倍,搅拌时间为 300 min,考察加入氧化钙和加入石灰乳(氧化钙加 50 mL,试验用脱硅出液进行熟化,下同)对杂质去除率的影响,试验结果如图 2 所示。由图 2 可知,3 种操作方式对杂质沉淀的效果以石灰乳最优,一次

性加入氧化钙最差,均匀加入氧化钙与加入石灰乳时杂质去除率差异较小,均明显优于一次性加入氧化钙。

一次性加入氧化钙效果较差,是因为一次性加入氧化钙的过程中,部分氧化钙被生成的杂质包裹,无法参与后续反应,导致氧化钙的利用率降低。

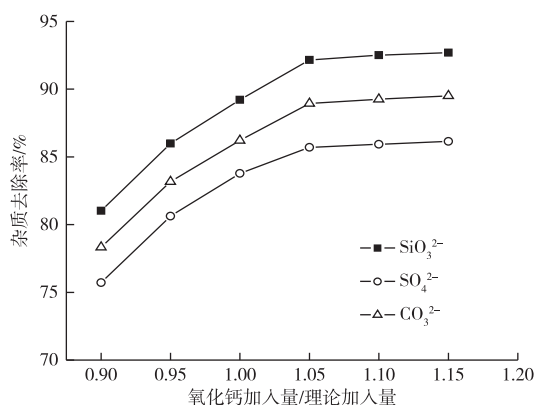


图1 氧化钙加入量对杂质去除率的影响

Fig. 1 Effects of calcium oxide addition on impurity removal rate

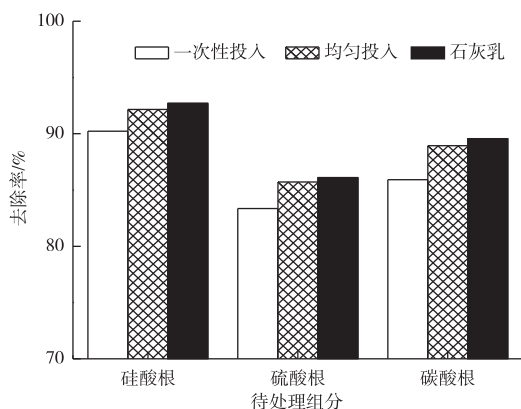


图2 氧化钙加入方式对杂质去除率的影响

Fig. 2 Effects of calcium oxide addition method on impurity removal rate

2.1.3 反应时间对杂质沉淀效果的影响

取树脂脱硅出液各 500 mL,在 30 °C 条件下,均匀加入理论用量 1.05 倍的氧化钙,然后持续搅拌,每 60 min 监测溶液中各组分含量变化,考察反应时间对杂质去除率的影响,试验结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着反应时间的增加,杂质去除率也增加,当反应时间超过 180 min 时,杂质去除率保持基本稳定, SiO₃²⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 去除率分别为 91.89%、85.98%、87.95%。

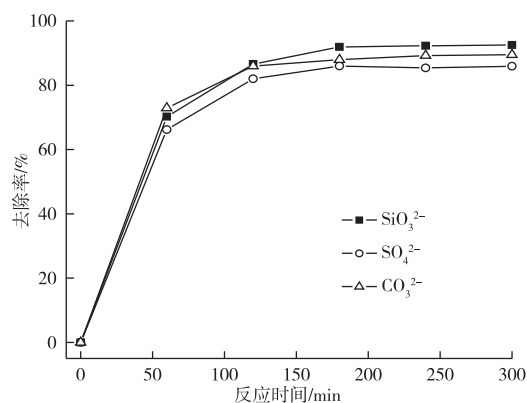


图3 反应时间对杂质去除率的影响

Fig. 3 Effects of reaction time on impurity removal rate

2.1.4 反应温度对杂质沉淀效果的影响

取树脂脱硅出液各 500 mL,将溶液温度分别控制在 20、30、40、50 °C,加入理论用量 1.05 倍的氧化钙,继续搅拌 180 min。考察反应温度对杂质沉淀效率的影响,试验结果如图 4 所示。由图 4 可知,在一定温度范围内,随着反应温度的上升,杂质去除率也增加,当沉淀温度达到 50 °C 时, SiO₃²⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 去除率分别为 98.15%、90.71%、92.66%。

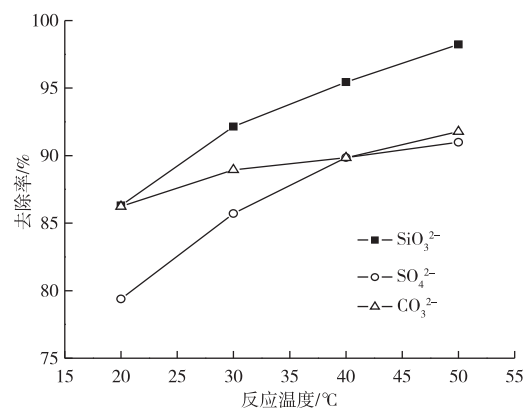


图4 反应温度对杂质去除率的影响

Fig. 4 Effects of reaction temperature on impurity removal rate

2.2 沉淀物洗涤试验

使用抽滤瓶对沉淀物(30 °C 条件下,均匀加入 1.05 倍理论用量的氧化钙反应 180 min 制备)进行过滤,称取滤渣 50 g(湿重),进行多次制浆洗涤,洗涤后过滤,将滤饼在 105 °C 烘干恒重,考察液固比(体积质量比, mL/g,下同)和洗涤次数对洗涤效果的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,当洗涤液固

比为 0.5 时,经过 3 次洗涤后,渣损失量不再增加,此时洗涤总液固比为 1.5。当洗涤液固比为 1.0 时,经过 2 次洗涤后,渣损失量不再增加,此时洗涤总液固比为 2.0。

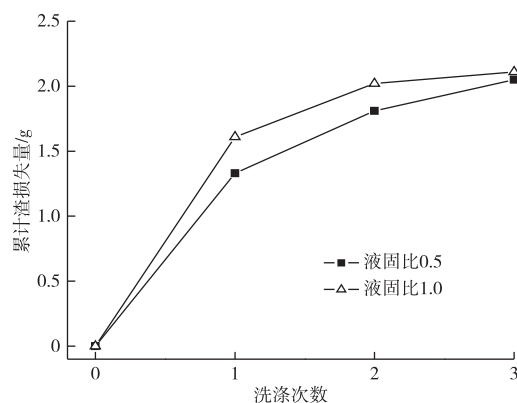


图 5 液固比对渣洗涤效果的影响

Fig. 5 Effects of L/S on slag washing effect

随着单次洗涤液固比的增加,单次洗涤的效果也在增强,将渣中水溶物洗涤干净所需次数减少,但洗涤的总液固比也随之增大,洗涤水用量增加。

以液固比为 1.0,3 次洗涤后的渣重计算,渣中水溶性杂质(不含水)组分占渣重(湿基)的 4.22%,其主要成分为 NaOH。

鉴于滤渣中水溶性杂质含量较低,在实际操作过程中,应根据处理量、制浆洗涤、二次过滤等作业的工作量和洗涤水的用途、酸碱等原材料的价格等因素综合考虑洗涤方式。鉴于地浸作业过程中本身需要外排酸性废水,故现场操作时控制洗涤液固比为 1.0,进行一次制浆洗涤。

2.3 沉淀物酸溶试验

称取沉淀物 50 g(湿重,30 °C 条件下,均匀加入 1.05 倍理论用量的氧化钙反应 180 min,洗涤液固比为 1.0,一段制浆洗涤过滤制备),向其中加入清水 25 mL,搅拌均匀,在不断搅拌的状态下逐滴加入分析纯硫酸,考察硫酸的消耗量以及铀的回收情况,试验结果如图 6 所示。由图 6 可知,体系 pH 变化呈阶梯状,主要是滤渣中残余少量氢氧化钠,故 pH 较高,在加入硫酸后,硫酸优先和氢氧化钠反应,体系 pH 快速下降至近中性;中期滤渣中的碳酸钙、氧化钙等与硫酸反应,消耗硫酸,但 pH 变化不明显;后期体系中耗酸物质基本反应完全,体系快速由近

中性转化为强酸性。

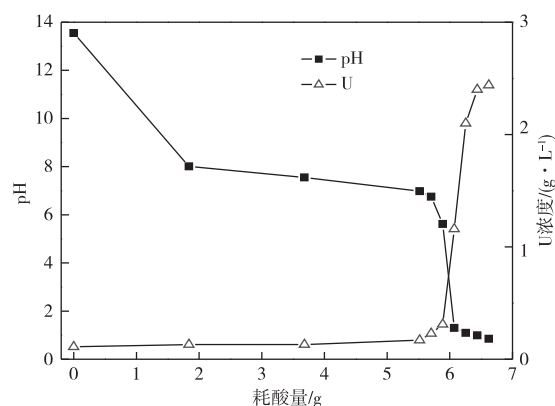


图 6 硫酸消耗量与体系 pH、U 浓度的关系

Fig. 6 Relationship between consumption of sulfuric acid and change of pH value and U concentration in system

体系中铀浓度呈先缓慢上升,然后迅速上升,再稳定趋势。其趋势变化与体系中 pH 变化相关联,在体系 pH>5 时,硫酸主要与体系中的氢氧化钠、碳酸钙、氧化钙反应,当体系 pH 进一步下降时,体系中的铀被溶解,故而体系中的铀浓度快速上升。

当体系的 pH 达到 0.99 时(化学分析 H₂SO₄ 浓度为 10.5 g/L),铀浓度达到 2.4 g/L,此后再增加硫酸,体系铀浓度保持稳定,此时消耗分析纯硫酸 6.44 g,按湿渣计,折合 128.8 kg/t。

取酸溶后的残渣进行 3 次制浆洗涤、烘干,称其质量为 26.83 g。取酸溶前后的渣样进行铀含量分析,酸溶前渣品位(干基)为 0.33%,酸溶后干基渣品位为 0.0031%,铀回收率达到 99.06%。

2.4 工业流程试验

在实际生产过程中,对溶液进行加热需要消耗大量的能源,同时高温液体对设备的耐温耐腐蚀能力有较高要求,根据前述试验情况,结合生产实践。控制反应温度为 20 °C(日常操作条件下脱硅出液为 20 °C,加入氧化钙后可达 30 °C),反应时间为 180 min,氧化钙加入量为理论用量 1.05 倍(均匀加入),单次制浆洗涤(液固比为 1.0),使用工业硫酸溶解并控制体系剩余硫酸浓度为 10 g/L。取 10 L 树脂脱硅出液进行全流程扩大试验,考察选取的条件下杂质的固化、铀的回收和碱液再生的情况。试验结果见表 1、表 2。

表1 流程试验前后溶液中各组分变化情况

Table 1 Changes of components in solution before and after process test

组分	试验前/(g/L ⁻¹)	试验后/(g/L ⁻¹)	去除率/%
U	0.52	0.12	76.92
Na ₂ SiO ₃	18.63	1.55	91.67
Na ₂ SO ₄	88.75	13.55	84.73
Na ₂ CO ₃	22.15	2.27	89.76
NaOH	38.12	119.34	—

表2 流程试验各物料消耗及产出情况

Table 2 Consumption and output of each material in process test

类别	总产出或消耗	单位体积脱硅出液 产出或消耗
消耗氧化钙	0.67 kg	67.36 kg/m ³
产出处理后的溶液	9.29 L	0.93 m ³ /m ³
滤渣洗涤消耗清水	2 L	0.2 m ³ /m ³
滤渣溶解消耗工业硫酸	0.29 kg	28.83 kg/m ³
产出铀	3.85 g	0.39 kg/m ³
产出渣(干基)	1.07 kg	107 kg/m ³
产出 NaOH	0.78 kg	77.97 kg/m ³

由表1、表2可知:

在选定条件下,使用氧化钙作为沉淀剂,对溶液中 SiO₃²⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 去除率分别达到 91.67%、84.73%、89.76%,溶液回收率达到 92.9%,溶液中氢氧化钠浓度达到 119.34 g/L,满足配制树脂脱硅剂的需要。

在操作过程中受碱度增加和 CO₃²⁻ 浓度下降的影响,溶液中部分铀发生沉淀,在设定条件下其沉淀率达到 76.92%,使用硫酸溶解残渣回收沉淀的铀时,铀的回收率达到 96.25%。

使用 0.67 kg 氧化钙产出 0.78 kg 氢氧化钠(未计残渣夹带的 NaOH),氧化钙的转化率达到 81.46%。

每处理 1 m³ 溶液需消耗 67.36 kg 氧化钙,同时产生 107 kg 沉淀渣(干基),虽然产物质量达到投入物料的 1.59 倍,但其所占体积不到待处理溶液体积的 10%,使用该方法可大幅度减少废弃物堆放体积。

3 结论

1) 氧化钙对碱性溶液中的 SiO₃²⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 有较好的去除效果,使用氧化钙对酸法地浸采铀矿山树脂脱硅作业过程中产生的强碱性高硅酸根、硫酸根的含铀溶液进行综合利用是可行的。在实现杂质固化的同时实现了铀的回收和氢氧化钠的

循环利用。

2) 随着氧化钙投加量的增加、温度的上升、反应时间的延长,溶液中 SiO₃²⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 的沉淀率有所增加,但实际应用过程中应根据处理量、操作成本、操作难度、树脂脱硅对杂质含量的要求综合考虑,选择合适的参数。

3) 树脂脱硅液综合利用的控制参数为:反应温度 30 ℃、反应时间 180 min、氧化钙加入量为理论用量 1.05 倍(均匀加入)、单次制浆洗涤(液固比 1.0)、沉淀物酸溶硫酸浓度 10 g/L。

4) 氧化钙与氢氧化钠的理论投入产出比为 0.7,实际投入产出比为 0.86,其虽然高于理论值,但所消耗物料的质量仍然少于直接使用氢氧化钠。同时工业氧化钙的吨成本约为氢氧化钠的 30%,使用工业氧化钙除杂同时进行碱液再生,可获得较高的收益。

参考文献

- [1] 王崇雷,赵妍. 氯化钡法与碳酸钡法去除盐水中硫酸根比较[J]. 辽宁化工,2015,44(11):1363-1364.
WANG C L, ZHAO Y. Comparison of the barium chloride method and the barium carbonate method for removing sulfate from brine [J]. Liaoning Chemical Industry, 2015, 44(11): 1363-1364.
- [2] 孙晓春. 氯化钙除硫酸根的试验[J]. 中国氯碱,2000(5): 10-11.
SUN X C. Calcium chloride removal of sulfate [J]. China Chlor-Alkali, 2000(5): 10-11.
- [3] 祝清生. 卤水中硫酸根的去除方法[J]. 氯碱工业, 2004, 40(12): 10, 37.
ZHU Q S. Method for removal of sulfate from brine [J]. Chlor-Alkali Industry, 2004, 40(12): 10, 37.
- [4] 杨晓宇,王丽波,李双. 活性炭、离子交换树脂应用于去除水中硫酸根的比较[J]. 内蒙古石油化工, 2010, 36(5): 72-73.
YANG X Y, WANG L B, LI S. Comparison of the application of activated carbon and ion exchange resin in the removal of sulfate from water [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2010, 36(5): 72-73.
- [5] 付军凤. 纳滤膜法除硫酸根技术进展[J]. 氯碱工业, 2009, 45(1): 7-10, 36.
FU J F. Technical progress of sulfate removing by nanofiltration membrane method [J]. Chlor-Alkali Industry, 2009, 45(1): 7-10, 36.
- [6] 王海霞. 固定化硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水的实验研究[D]. 济南: 济南大学, 2019.