

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.03.012

# 铀钼共生矿加压碱法浸出试验

李世俊<sup>1</sup>, 刘永涛<sup>1</sup>, 刘辉<sup>2</sup>, 高东星<sup>1</sup>, 程瑞泉<sup>1</sup>, 郭晓栋<sup>1</sup>, 刘硕<sup>1</sup>

- 中核沽源铀业有限责任公司, 河北 张家口 076561;
- 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

**摘要:**针对某低品位铀钼伴生矿复杂矿性的特点,开展了加压碱法浸出试验,分析了难处理铀钼伴生矿加压碱法浸出的主要反应原理及反应机理,查明了浸出的主要难点是硫化物包裹体中钼的有效浸出以及胶硫钼矿的有效破解溶解和氧化。试验结果表明,在矿石粒度 $-0.147$  mm、总压 $0.7$  MPa(氧分压 $0.5$  MPa)、碱总用量 $16\%$ (碳酸氢钠 $4\%$ 、碳酸钠 $12\%$ )、反应温度 $110$  °C、浸出液固比 $1.5$ 、反应时间 $3$  h的条件下,尾渣中铀和钼的品位分别降至 $0.009\%$ 和 $0.125\%$ 以下,浸出率分别达到 $89.77\%$ 、 $84.62\%$ 以上。解决了包裹型难处理硫化钼的高效分解的难题,实现了铀、钼金属的高效回收,为该类型矿石处理提供了技术路线选择的依据。

**关键词:**铀;钼;铀钼伴生矿;氧化;包裹体;加压碱浸

**中图分类号:**TL212.1<sup>+</sup>2;TF841.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2024)03-0090-06

## Pressure Alkali Leaching Test of Uranium-Molybdenum Symbiotic Ores

LI Shijun<sup>1</sup>, LIU Yongtao<sup>1</sup>, LIU Hui<sup>2</sup>, GAO Dongxing<sup>1</sup>,  
CHENG Ruiquan<sup>1</sup>, GUO Xiaodong<sup>1</sup>, LIU Shuo<sup>1</sup>

(1. Guyuan Uranium Co., Ltd., CNNC, Zhangjiakou 076561, Hebei, China;

2. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

**Abstract:** Address to the complex characteristics of a low-grade uranium-molybdenum associated ore, the pressure alkali leaching experiment was conducted to analyze the main reaction principles and mechanisms of pressure alkali leaching of refractory uranium-molybdenum associated ore. The main difficulties in leaching were identified as the effective leaching of molybdenum in sulfide inclusions, as well as the effective dissolution and oxidation of colloidal sulfur molybdenum ore. The experimental results show that the grades of uranium and molybdenum in the tailings drop to  $0.009\%$  and  $0.125\%$  below respectively, and the leaching rate is  $89.77\%$  and  $84.62\%$  respectively, under the conditions of ore particle size of  $-0.147$  mm, total pressure of  $0.7$  MPa (oxygen partial pressure of  $0.5$  MPa), total alkali dosage of  $16\%$  (sodium bicarbonate  $4\%$ , sodium carbonate  $12\%$ ), ratio of liquid to solid of  $1.5$ , reaction temperature of  $110$  °C, and reaction time of  $3$  h. It solves the problem of high efficiency decomposition of refractory molybdenum sulfide, realizes the high efficiency recovery of uranium and molybdenum metals, and provides the basis for the selection of technical route for the treatment of this type of ore.

**Key words:** uranium; molybdenum; U-Mo associated ore; oxidation; inclusions; pressurized alkaline leaching

收稿日期:2023-11-05

基金项目:中核集团集中研发项目(中核科发[2021]292号)

作者简介:李世俊(1983-),男,本科,高级工程师;通信作者:刘辉(1982-),男,硕士,正高级工程师

河北某铀钼矿是我国目前已发现的最大铀钼伴生矿床,既有铀含量低的单钼矿矿石,又有达到开采品位的铀钼矿矿石,两种矿石同属难浸矿石,而且矿性差别较大,国内外均无开发这类大型铀钼伴生矿床的经验可以借鉴。

该铀钼矿属于特殊的包裹型铀钼矿,矿石中以胶硫钼矿形式存在的钼矿物对所附着的矿石形成致密的硫化物包裹,细微包裹体的存在导致钼极难被溶解和氧化。因此,从该类矿石中提取铀、钼的技术成为研究热点。但由于该铀钼矿中含钼矿物以极其微细的胶状矿物嵌布在其他矿物中,矿物晶形差,导致可浮性很差,并且难解离、易泥化,磨矿粒度呈现哑铃状,无法通过选矿的方式有效实现钼的富集,因此只能对原矿直接处理。常用的处理方法有常压酸/碱浸、拌酸熟化浸出、强化堆浸、焙烧处理等<sup>[1-5]</sup>。常压酸/碱浸以双氧水、软锰矿或高锰酸钾等作为氧化剂,通过长时间加温搅拌浸出,但总体对钼的浸出率较低,并且氧化剂消耗量也居高不下。拌酸熟化浸出和强化堆浸等方法同样存在钼浸出率不高、矿石易泥化,导致堆浸渗透性差、工艺水回用难、试剂消耗高等问题。

对于该类包裹型难处理胶硫钼矿资源,采用加压氧化工艺可以增加矿物颗粒内部的微裂隙结构,利于溶浸剂的渗入,改善目标矿物的溶浸效果。采用加压酸法浸出工艺存在的主要问题是反应温度高、压力大,对设备材质要求高,并且固液分离困难、浸出液余酸高、杂质含量高,后续溶液处理工艺困难。而加压碱法浸出工艺在控制条件上要求较低,并且浸出液中的杂质含量低,有利于后续工序操作以及保证产品质量。本文拟采用加压碱法浸出工艺对硫化钼进行分解<sup>[6]</sup>,分别进行浸出条件及试剂消耗等方面研究,获取相应的工艺参数和技术指标。

## 1 原料性质及试验方法

### 1.1 原料性质

试验原料取自某铀钼矿山,共取得试验矿样

200 kg,在现场预先破碎至-10 mm,并采用四分法缩分出100 kg作为试验样品,其余作为副样。将100 kg试验样品破碎至-5 mm,然后采用四分法缩分出25 kg,再对辊破碎到-1 mm后混合均匀,缩分成4份,1份为分析样,其他3份分别磨至-0.246、-0.175和-0.147 mm进行粒度条件试验。另外75 kg样品,在确定浸出粒度后,磨至所需粒度,进行其它浸出条件试验。

原矿主要成分化学分析结果(%):SiO<sub>2</sub> 75.71、Al 5.74、Fe 3.17、S 3.28、Ca 0.23、P 0.158、U 0.088、Mo 0.813、As 0.156、Mg 0.038。分析结果表明,该矿石为低品位铀钼伴生矿。此外,岩矿鉴定结果(图1)表明,钼的存在形式较为复杂,以氧化物、钼酸盐、钼酰钼酸盐和钼的硫化物形式存在,相当量的钼存在于硫化物包裹体中。其中,氧化钼矿物中钼的占比为36.16%,这部分属于容易浸出类型;而被包裹的硫化钼矿物中的钼以非晶质的胶质硫化钼形式存在,占比高达56.86%,比较难以浸出,是影响钼浸出率的关键因素;而浸出难度稍低的钼钨铅矿、钼铅矿等复杂氧化态钼矿物所占比例较小,分别仅为4.49%、2.49%,对整体影响不大。可见,包裹体的破解及胶硫钼矿的有效溶浸是该铀钼伴生矿处理的难点。

### 1.2 试验方法

主要设备有电子天平、pH计、GSA型2L立式衬钛反应釜、真空过滤装置。主要试剂有氧气、碳酸钠、碳酸氢钠。

试验方法:将原矿物料按照一定液固体积质量比制成浆体后加入反应釜,密封后开启搅拌并升温至设定值,同时打开氧气阀门升压至反应设定值,当温度和压力均达到设定值时开始计时,达到设定反应时间后,通入冷却水对釜体进行冷却,然后对浸出矿浆进行真空抽滤、固液分离,滤饼用2:1的70℃清水洗涤2次,烘干后,分别对浸出渣和浸出液进行相关分析,由此计算浸出率。

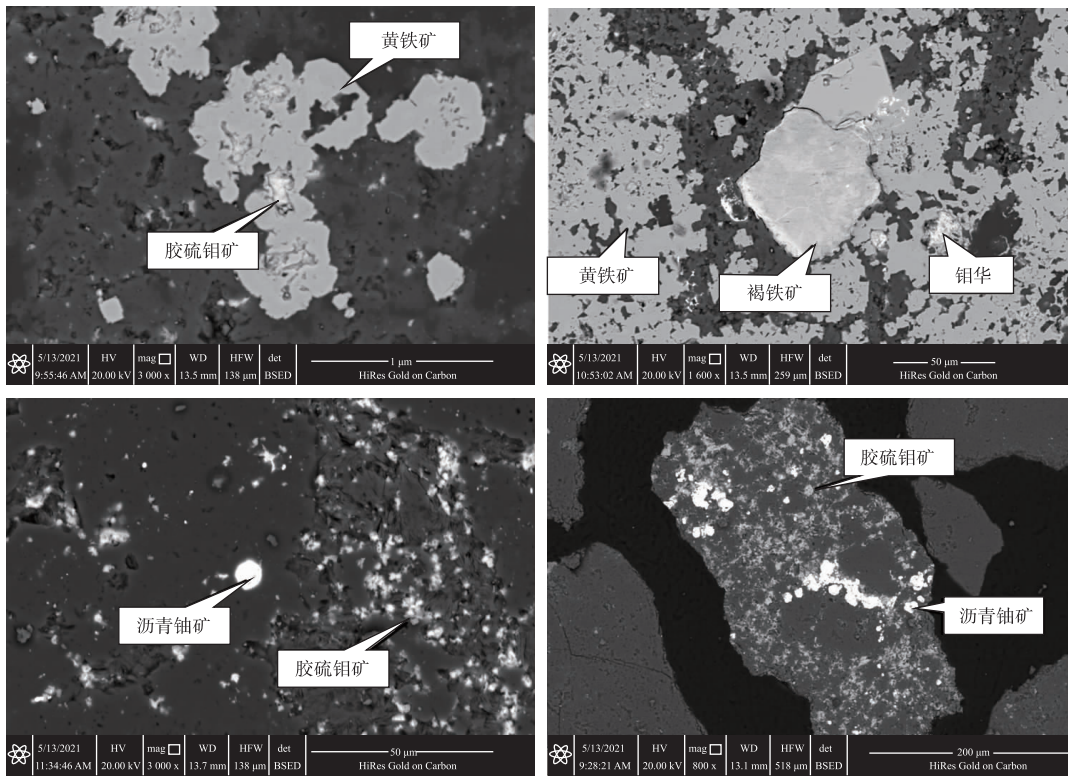


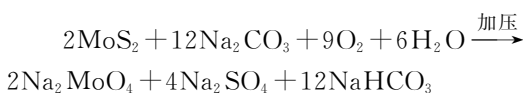
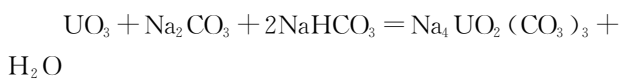
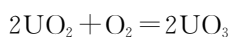
图1 铀钼原矿的U、Mo分布特征

Fig. 1 Distribution characteristics of U and Mo in uranium molybdenum raw ore

## 2 试验原理分析

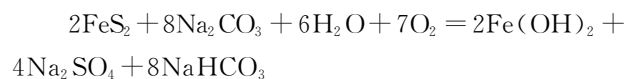
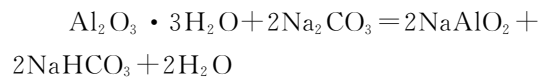
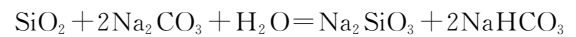
在常温常压条件下,氧气的溶解度极低,在1 L水中的溶解度仅为6 mL左右,而且溶解度随着温度的升高而减小,而在提高压力的情况下,如当氧分压为0.5 MPa,浸出温度110 °C时,氧在水中溶解度可达到2 000 mg/L,因此可以极大提高反应体系的氧化能力。

彭建蓉等<sup>[7]</sup>采用直接加压氧化碱浸技术处理原生辉钼矿,结果表明,用氢氧化钠在氧气压力0.6~1.0 MPa、90 °C浸出含钼4.02%左右的原生辉钼矿2 h,钼浸出率可达95%以上。而同属低价矿物的胶硫钼矿和辉钼矿,其分子式基本相同,同样可以采用加压浸出。铀钼矿的碱法加压浸出采用碳酸钠+碳酸氢钠的碱性试剂,在一定温度和氧压条件下浸出铀钼矿,使铀和钼同时进入浸出液<sup>[8-9]</sup>:



但是矿石中的其他杂质也参与反应,消耗碳酸

钠<sup>[10]</sup>,如:



由相关热力学数据计算得知<sup>[11]</sup>,对于硫化钼矿的加压碱法浸出,通过控制浸出剂浓度、反应压力、温度和氧气浓度等条件,可以维持反应ΔG值为极低,确保热力学反应条件。从动力学上看,难处理硫化钼加压氧化碱浸过程是一个气-液-固多相化学反应过程,包括氧气在固体表面的吸附和氧化反应、氧化反应产物与浸出剂的化学反应、最终反应产物脱离矿物表面并扩散到溶液中。因此,合适的磨矿粒度、反应的各种条件均将对浸出结果带来直接影响。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 浸出剂用量试验

浸出剂用量是浸出工序一个至关重要的参数,直接关系到浸出效果和经济成本。在铀钼矿的碱法浸出过程中,为了维持浸出时较为适宜的pH并促进铀的溶解,浸出剂采用碳酸钠+碳酸氢钠的混合

试剂。试验基本条件:矿石质量 100 g、矿石粒度—0.147 mm(占比 80%,下同)、浸出总压力 0.7 MPa、氧分压 0.5 MPa,浸出温度 110 °C、反应时间 3 h、液固比 2,浸出剂用量试验结果见表 1。由表 1 可见,在矿石粒度—0.147 mm 占 80%的条件下,随着碱用量增加,铀、钼的浸出率均有所提高,钼的浸出率提高更为明显。当总碱用量增至 14%后,铀浸出率提高幅度很小,但钼浸出率仍有较大的提高余地,当总碱用量增至 16%后,钼浸出率基本不再升高。从提高浸出率来看,应控制碳酸钠用量 12%、碳酸氢钠用量 4%,总碱用量 16%为宜。

表 1 浸出剂用量试验结果

Table 1 Test results of leaching agent dosage

总碱用量/%		渣品位/%		浸出率/%	
碳酸钠	碳酸氢钠	U	Mo	U	Mo
10	3	0.016	0.285	81.82	64.94
10	4	0.012	0.211	86.36	74.05
12	3	0.012	0.149	86.36	81.67
12	4	0.008	0.122	90.91	84.99
14	4	0.008	0.120	90.91	85.24

### 3.2 浸出压力试验

加压浸出的目的是提高浸出的压力和温度来获得较好的浸出效果,因此浸出压力是其必不可少的一个重要工艺参数。浸出压力分为总压和氧分压,试验基本条件:矿石粒度—0.147 mm、浸出温度 110 °C、碱总用量 16%(碳酸氢钠 4%、碳酸钠 12%)、反应时间 3 h、液固比 2,压力试验条件及结果见表 2。

表 2 浸出压力试验结果

Table 2 Test results of leaching pressure

氧分压/MPa	总压力/MPa	渣品位/%		浸出率/%	
		U	Mo	U	Mo
0.3	0.5	0.018	0.184	79.55	77.37
0.5	0.7	0.008	0.122	90.91	84.99
0.7	0.9	0.006	0.118	93.18	85.49

由表 2 可见,当氧分压从 0.3 MPa 增加至 0.5 MPa 时,铀的浸出率从 79.55% 增加至 90.91%,钼的浸出率从 77.37% 增加至 84.99%,表明氧分压的增加对铀和钼的浸出效果的改善均较为明显。但再提高压力到 0.7 MPa 时,对铀、钼的浸出率提高有限。由热力学分析可知,矿物氧化反应的进行与体系的氧化状态有极大关系,增加氧气浓度对提高反应程度和速度有利,但当溶液中的氧气浓度提高到一定程度后,对铀钼浸出率提高效果不大。根据表 2 结果,在本试验条件下,铀浸出率最高可达 93.18%,而钼浸出率最高仅达 85% 左右,说明钼的浸出难度要远高于铀。

### 3.3 浸出温度试验

浸出温度关系到矿石中目标金属与浸出剂反应进行的速度和程度及内外扩散的速度,对最终的浸出效果会产生较大的影响,也是浸出过程中能耗的一个重要指标。试验基本条件:矿石粒度—0.147 mm、浸出总压 0.7 MPa(氧分压 0.5 MPa)、碱总用量 16%(碳酸氢钠 4%、碳酸钠 12%)、液固比 2、反应时间 3 h,温度试验结果见表 3。由表 3 可见,提高浸出温度,对铀钼的浸出均有积极影响,当浸出温度从 90 °C 升至 110 °C,铀的浸出率从 77.27% 增加至 89.77%,钼的浸出率也从 76.88% 增加至 85.24%,但进一步升温至 120 °C 时,铀钼的浸出率基本没有提高。考虑到能耗和成本等因素,认为浸出温度 110 °C 比较合适。

表 3 浸出温度试验结果

Table 3 Test results of leaching temperature

试验温度/°C	渣品位/%		浸出率/%	
	U	Mo	U	Mo
90	0.020	0.188	77.27	76.88
100	0.015	0.148	82.95	81.80
110	0.009	0.120	89.77	85.24
120	0.007	0.121	92.05	85.12

### 3.4 浸出粒度试验

为了确定合适的磨矿粒度,使包裹体中的钼矿物尽可能解离出来,分别进行了不同磨矿细度的加压碱浸试验。前面试验已表明—0.147 mm 的粒级就可以获不错的浸出效果,所以不再对更细粒度进行试验,只对更粗粒级进行了研究。试验基本条件:反应温度 110 °C、浸出液固比 2、反应时间 3 h、总压 0.7 MPa(氧分压 0.5 MPa)、碱总用量 16%(碳酸氢钠 4%、碳酸钠 12%),浸出粒度试验结果见表 4。由表 4 可见,粒度对矿石的浸出效果影响很大,随着矿石浸出粒级的变细,铀、钼的浸出率也增高。考虑到铀、钼的综合浸出效果,认为—0.147 mm 的粒度比较适宜。

表 4 浸出粒度试验结果

Table 4 Test results of leaching particle size

矿石粒度/mm	渣品位/%		浸出率/%	
	U	Mo	U	Mo
—0.246	0.020	0.211	77.27	74.05
—0.175	0.014	0.184	84.09	77.37
—0.147	0.009	0.120	89.77	85.24

### 3.5 反应时间试验

浸出反应时间也是试验考察的一个主要参数,试验基本条件:矿石粒度—0.147 mm、反应温度

110 ℃、总压 0.7 MPa(氧分压 0.5 MPa)、碱总用量 16%(碳酸氢钠 4%、碳酸钠 12%)、浸出液固比 2, 反应时间条件试验结果见表 5。由表 5 可见,随着反应时间的延长,铀、钼的浸出率逐步上升,由于浸出剂和氧化剂从矿物外部进入到内部,并与矿物发生氧化溶解反应,再从矿物内部扩散到外部,是一个较为缓慢的过程,因此有必要在浸出过程中维持一定的反应时间,试验结果表明,维持 3 h 的反应时间比较适宜。

表 5 反应时间试验结果

Table 5 Test results of leaching time

反应时间/h	渣品位/%		浸出率/%	
	U	Mo	U	Mo
1	0.020	0.321	77.27	60.52
2	0.014	0.188	84.09	76.88
3	0.009	0.118	89.77	85.49
4	0.008	0.116	90.91	85.73

### 3.6 浸出液固比试验

不同浸出液固比会影响到浸出剂的浓度和浸出液中的金属浓度,会给浸出效果和后续工序的处理带来一定的影响,所以有必要对其进行试验比选。试验基本条件:矿石粒度—0.147 mm,浸出总压 0.7 MPa(氧分压 0.5 MPa)、碱总用量 16%(碳酸钠 12%、碳酸氢钠 4%)、反应温度 110℃、反应时间 3 h,液固比试验条件及结果见表 6。由表 6 可见,

浸出液固比在 1 : 1 时,U、Mo 金属浓度分别高达 0.855、8.05 g/L,尽管高浓度浸出液对后续处理工艺有利,但对金属离子从内向外扩散和过滤洗涤效率都将带来一定影响,从而使得最终浸出率不能最大化;当液固比较大时(2 : 1),浸出液中 U、Mo 金属浓度分别降至 0.439、4.11 g/L,溶液量的增加以及金属浓度的降低都不利于后续处理工序,综合认为 1.5 : 1 的浸出液固比更为适宜。

表 6 浸出液固比试验结果

Table 6 Test results of ratio of liquid to solid

液固比	浸出液浓度/(g · L <sup>-1</sup> )		渣品位/%		回收率/%	
	U	Mo	U	Mo	U	Mo
1 : 1	0.855	8.05	0.011	0.156	87.50	80.81
1.5 : 1	0.578	5.43	0.009	0.125	89.77	84.62
2 : 1	0.439	4.11	0.008	0.123	90.91	84.87

### 3.7 验证试验

为了考察工艺的重现性,采用上述条件试验确定的最优条件进行平行验证试验。试验条件:反应温度 110 ℃、矿石粒度—0.147 mm、总压 0.7 MPa (氧分压 0.5 MPa)、碱总用量 16%(碳酸氢钠 4%、酸钠 12%)、浸出液固比 1.5、反应时间 3 h,试验结果见表 7。由表 7 可见,验证试验取得很好的重复性,钼的平均渣计浸出率达到 84.81%,铀的平均渣计浸出率达到 90.34%。浸出渣 U、Mo 分布特征见图 2。

表 7 验证试验结果

Table 7 Verification test results

试验编号	浸出液					浸出渣/%		渣计浸出率/%	
	Mo/(g · L <sup>-1</sup> )	U/(g · L <sup>-1</sup> )	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /(g · L <sup>-1</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /(g · L <sup>-1</sup> )	pH	Mo	U	Mo	U
G1	5.55	0.568	3.32	33.10	9.18	0.125	0.009	84.62	89.77
G2	5.36	0.572	3.58	32.52	9.12	0.122	0.008	84.99	90.91

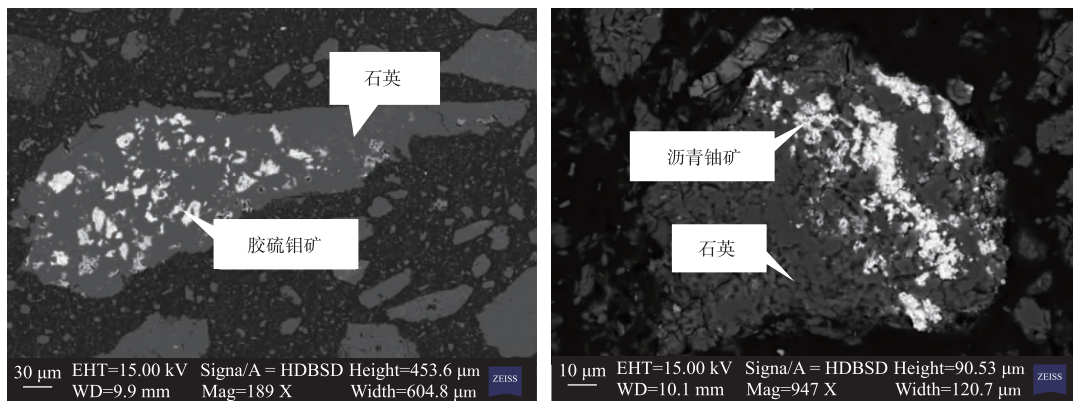


图 2 浸出渣中 U、Mo 分布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of U and Mo in leaching residue

图2表明,浸出渣中的胶硫钼矿、沥青铀矿主要呈不规则微细粒状分布于石英颗粒内部,解离度较差,整体矿物暴露程度在0~20%,通过进一步细磨以降低石英等脉石矿物粒度,能提高钼矿物和铀矿物的暴露面,改善浸出效果,但需要综合考虑磨矿成本及细磨后所带来的矿浆固液分离的难度。

## 4 结论

1)某低品位铀钼伴生矿矿性复杂,浸出的主要难点是硫化物包裹体中钼的有效浸出及胶硫钼矿的破解溶浸及有效氧化。

2)采用碳酸钠+碳酸钠加压碱浸工艺处理复杂铀钼伴生矿石,在矿石粒度—0.147 mm、总压0.7 MPa(氧分压0.5 MPa)、碱总用量16%(碳酸氢钠4%、碳酸钠12%)、浸出液固比1.5、反应温度110℃、反应时间3 h的条件下,尾渣的铀、钼品位分别降至0.009%以下和0.125%以下,浸出率分别达到89.77%、84.62%以上,实现了矿石中硫化钼的高效分解和铀钼金属的高效回收,为该类型矿石处理提供了技术路线选择的依据。

### 参考文献

- [1] 康绍辉,孟晋,王洪明,等.某铀钼矿强化浸出工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2013(9):45-48,59.  
KANG S H, MENG J, WANG H M, et al. Study on the enhanced leaching process of a certain uranium molybdenum mine[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(9): 45-48, 59.
- [2] 杨剑飞,师留印,刘会武,等.拌酸熟化法处理某低品位含铀钼矿试验研究[J].铀矿冶,2023,42(1):30-33.  
YANG J F, SHI L Y, LIU H W, et al. Experimental study on the treatment of a low grade uranium molybdenum ore by acid mixing and curing method[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2023, 42(1): 30-33.
- [3] 刘康,杨志平,刘永涛,等.某铀钼伴生矿赋存状态与浸出性能研究[J].铀矿冶,2017,36(2):93-98.  
LIU K, YANG Z P, LIU Y T, et al. Study on the occurrence state and leaching performance of a uranium molybdenum associated ore[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2017, 36(2): 93-98.
- [4] 杨剑飞,师留印,黄永,等.堆浸法从某低品位难选含铀钼矿中回收钼[J].有色金属(冶炼部分),2023(2):73-76.  
YANG J F, SHI L Y, HUANG Y, et al. Recovery of molybdenum from a low-grade refractory uranium molybdenum ore by heap leaching method [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(2): 73-76.
- [5] 梁耕宇,康绍辉,孟晋,等.某难处理钼矿浸出工艺研究[J].铀矿冶,2023,42(3):24-28.  
LIANG G Y, KANG S H, MENG J, et al. Study on the leaching process of a difficult to treat molybdenum ore[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2023, 42(3): 24-28.
- [6] 任志刚,程瑞泉,刘永涛,等.某铀钼矿尾渣特性及浸出工艺研究[J].山东化工,2022,51(20):154-156,159.  
REN Z G, CHENG R Q, LIU Y T, et al. Study on the characteristics and leaching process of tailings from a certain uranium molybdenum mine [J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(20): 154-156, 159.
- [7] 彭建蓉,杨大锦,陈加希,等.原生钼矿加压碱浸试验研究[J].稀有金属,2007,32(增刊1):110-113.  
PENG J R, YANG D J, CHEN J X, et al. Experimental study on pressure alkaline leaching of primary molybdenum ore[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 32(Suppl. 1): 110-113.
- [8] 朱禹钧.铀矿加压碱浸的研究与应用[J].铀矿冶,1989,8(2):7-12.  
ZHU Y J. Research and application of pressurized alkali leaching of uranium mines[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 1989, 8(2): 7-12.
- [9] 李政锋.氧压碱浸镍钼矿提钼试验研究[J].湖南有色金属,2017,33(1):30-33.  
LI Z F. Experimental study on extracting molybdenum from nickel molybdenum ore by oxygen pressure alkali leaching[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2017, 33(1): 30-33.
- [10] 何小燕,刘清.碱法浸铀技术发展及现状[J].甘肃冶金,2012,34(5):7-10.  
HE X Y, LIU Q. Development technology and current situation of alkaline uranium leaching [J]. Gansu Metallurgy, 2012, 34(5): 7-10.
- [11] 杨显万.高温水溶液热力学数据手册[M].北京:冶金工业出版社,1983.  
YANG X W. Handbook of thermodynamic data for high temperature aqueous solutions [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.