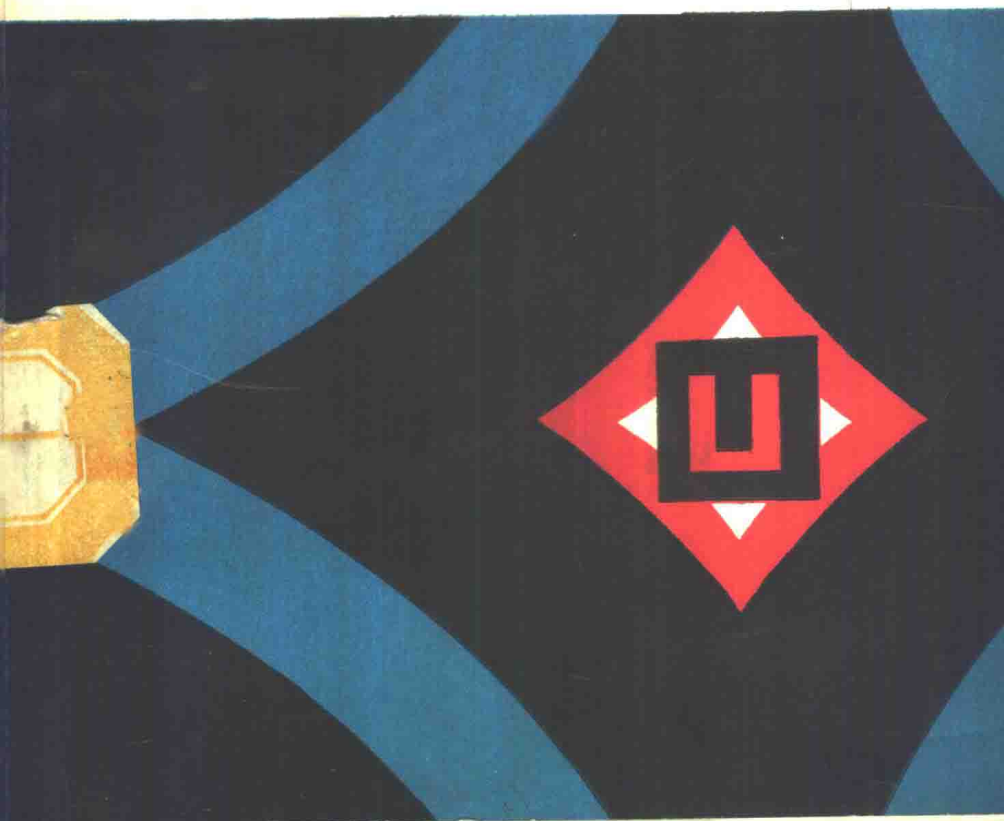


CONGMEIZHONG
TIQUYOU

从煤中提取铀

张仁里 编著

原子能出版社



从煤中提取糖

张仁里 编著

禄福延 审校

原子能出版社

内 容 简 介

本书叙述了铀煤共生矿的成因、特点,系统地讨论了铀煤共生矿的燃烧方法和设备,提出了燃烧过程中发生的煤灰烧结及其对铀的包裹作用是造成煤灰中铀难以浸出的原因。对煤灰浸出矿浆中存在的硅胶对液固分离、萃取的影响以及防止方法等也进行了叙述。

本书可供从事核工业、煤炭工业、有色及稀有金属湿法冶金、地质等专业的科研、设计、生产人员及高等院校有关专业师生参考。

从煤中提取铀

张仁里 编著

禄福延 审校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787\times 1092^{1/32}$ ·印张5.125·字数112千字

1988年5月北京第一版·1988年5月北京第一次印刷

印数1—850

统一书号: 15175·862 定价: 1.90元

ISBN 7-5022-0008-8 /TF·1

编 者 的 话

虽然世界上很多国家都已发现了与煤共生的铀矿床，但由于目前铀的市场不景气，以及从煤中提取铀技术上较为复杂，故这类矿床实际开发得并不多，只作为一种潜在的铀资源而广泛研究。我国科技工作者针对我国铀煤共生矿的特点，在煤的燃烧方法、燃烧设备、影响煤灰中铀浸出的因素、浸出矿浆中的硅胶对后续工序的影响、伴生元素如锗、钼的回收等方面，进行了较为深入的研究，并在实验工厂运行中得到了验证。为了总结这一领域内的工作成就及实践经验，以促使我国在铀煤共生矿处理技术方面取得更大的进展，特编写了这本小册子。

我国煤炭资源丰富，能源比重中又是以煤炭为主，故作者也希望本书对从事煤炭中稀散元素的综合勘探、综合评价工作的科技人员亦有所裨益。

本书在编写过程中得到了在这一领域从事研究和生产工作多年，并做出了重要贡献的许多同志的大力支持和帮助。他们是邓佐卿、李志恒、张林生、王书美、于鑫坤、刘占春、刘尚勇、张能成、谢访友、马民理、付子忠、刘澄凡、周浩治等，作者谨向他们表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，敬希读者不吝指正。

目 录

第一章 概述	1
第二章 铀煤共生矿的地质成因和矿物特征	5
一、地质成因	5
1. 地球化学作用	5
2. 地质条件	8
3. 成因类型	9
二、铀在煤中的赋存状态及煤中的无机组分	10
1. 铀在煤中的赋存状态	10
2. 煤中的无机组分	13
三、铀煤共生矿的基本特征	15
第三章 矿石加工类型的划分	18
1. 能量值比较的计算	18
2. 铀工业品位的要求	19
3. 辐射防护换算	19
4. 矿石加工类型的划分	22
第四章 铀煤共生矿的燃烧过程	24
一、煤的燃烧及产物	24
二、燃烧时无机矿物的反应及产物	26
1. 无机矿物的热分解	27
2. 分解产物之间的反应	30
3. 煤灰中的低熔点物相	30
三、燃烧过程中的铀化合物(煤灰中铀的化学状态)	35
1. 铀氧化物	35
2. 铀氧化物与煤灰中金属氧化物的反应	37
3. 铀氧化物与煤中常见的无机矿物的反应	42
四、煤灰中的含铀物相(煤灰中铀的物理状态)	46

1. 含铀熔球体	47
2. 含铀不规则体	50
3. 含铀透明体	51
4. 铀呈显微-超显微状态	51
5. 铀的氧化物	52
五、煤灰烧结及其对铀的包裹作用	53
1. 烧 结	53
2. 煤灰中铀的可浸性与燃烧温度的关系	55
3. 煤中常见无机矿物的烧结及其对铀的包裹作用	59
4. 含铀煤灰的烧结及其对铀的包裹作用	67
5. 烧结-包裹作用的类型	79
六、燃烧过程对灰中铀可浸性的影响	80
1. 燃 烧 温 度	81
2. 停 留 时 间	81
3. 燃烧时的气氛	81
4. 灰粒在燃烧炉内的运动状态	81
5. 原煤中铀的赋存状态	81
6. 原煤中无机组分的组成	82
7. 燃 尽 程 度	82
七、灰中未燃烧的碳对铀的包裹作用	82
第五章 燃烧设备及流程	87
一、U型煤粉燃烧炉	87
1. 简 介	87
2. 悬浮燃烧时煤灰颗粒的接触状态	89
3. 燃烧系统的工艺流程	92
二、沸腾燃烧炉	93
三、回转炉	96
四、堆烧	98
五、收尘设备	98
第六章 加盐焙烧	101

一、添加钙盐的焙烧	101
二、添加氯化物的焙烧	104
1. 添加NaCl或CaCl ₂ 的焙烧	105
2. 添加NaCl-FeS ₂ 焙烧	106
3. 添加CaCl ₂ -CaF ₂ 焙烧	108
三、煤灰的再焙烧	109
第七章 浸出和液固分离	111
一、煤灰浸出的酸用量	112
二、浸出液中的硅胶	116
1. 铝硅酸盐玻璃相的溶解	116
2. 浸出液中硅胶的凝聚	119
3. 防止硅胶在矿浆中凝聚的方法	121
三、浸出方法及流程	122
1. 拌酸-熟化浸出	122
2. 恒pH浸出	123
3. 脱硅浸出	123
4. 两段逆流浸出	127
四、液固分离	127
第八章 溶剂萃取及铀盐沉淀	129
一、用三脂肪胺从煤灰浸出液中萃取铀	129
1. 硅胶在萃取过程中的影响	129
2. 钼在萃取过程中的影响	132
3. 三脂肪胺萃取工艺流程	136
二、用二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)从加盐焙烧后的煤灰浸出液中萃取铀	137
三、矿浆萃取	140
1. 矿浆萃取中溶剂损失的分类	140
2. 影响矿浆萃取溶剂损失的因素	141
3. 矿浆萃取设备	144
四、铀盐沉淀	151
参考文献	152

第一章 概述

煤是人们熟悉的燃料和化工原料。可是有一类煤，却是提取稀有、稀散和放射性的元素原料，含铀的煤便是其中的一种。这类煤中既蕴藏着化学能的原料——煤，又蕴藏着核能的原料——铀，是具有双重能源价值的一种资源。

含铀的煤是在一定的地质条件和地球化学作用下形成的。发现这类矿床比在铀矿中发现放射现象（1896年）还早。1875年，贝尔索得（Berthoud）在美国科罗拉多高原地区的煤中最先发现有铀^[1]。1890年在瑞典明矾页岩中的柯姆煤（Kolm）里也发现了铀^[2]。本世纪五十年代初期，由于核工业兴起，世界上已在一些地区找到了含铀的煤，如美国西部的达科他州、怀俄明州的含铀煤，欧州联邦德国的巴伐利亚（Bavaria）含铀褐煤^[3]。但这类煤或是由于铀品位较低，或是由于矿层较薄开采困难，与同时期从砂岩型矿石中找到的铀矿比较，经济意义不大，故只是1963年至1967年间，美国在威利斯頓盆地（Williston）开采和回收了大约380吨铀^[4]。近十几年来，一方面由于易开发利用的铀资源不断被消耗，因而贫铀矿和复合共生矿的开发利用愈来愈受到重视。另一方面对煤中铀矿化现象的研究和对铀的有机地球化学研究的进展，使人们重新对从煤中寻找铀资源产生兴趣。此外，还由于对放射性物质污染环境的重视和严格的环境保护法规的建立，使得许多国家在煤田里进行铀的普查，或在勘探煤田的同时进行 γ 测量，或对过去已发现

的含放射性的煤重新进行评价。1980年美国电力研究所，发表了美国含铀煤中的铀储量、铀品位、煤灰中铀含量等资料，认为在美国37.3亿吨含铀煤中，约赋存有73000吨铀^[4]。西班牙对巴塞罗那（Barcelona）的卡拉夫（Calaf）盆地褐煤的勘探，发现在该盆地1.82亿吨褐煤中，蕴藏着33900吨铀，从这种煤中提取铀的费用估计为56美元/千克铀^[5]，故西班牙将含铀褐煤作为未来的铀资源而进行研究。意大利根据在撒丁岛的苏西世（Sulcis）盆地的勘探结果，估计有10000吨铀赋存于褐煤中^[6]。此外，在加拿大、南非、南斯拉夫、匈牙利、苏联、芬兰、土耳其等也都发现有含放射性的泥煤、褐煤。目前，由于技术、经济、环保等因素，含铀煤还未被大量开发利用，只是作为一种未来的能源资源正在加紧进行研究。波得（B.W. Boyd）根据核能增长对铀的需求，以及煤中铀的开采、回收等因素的综合考虑，预测至2020年，西方国家从煤中提取的铀，最多每年约2000吨^[7]。

我国幅员广大，煤炭资源丰富，从五十年代中期起，地质工作者便在我国许多含煤地层中发现了铀矿化现象，煤中铀含量一般达到0.04~0.1%，除铀外还通常伴生有锆、钼、钒、镓、硒等有价值元素。例如我国某侏罗纪褐煤矿床中，铀含量为0.1~0.2%，而且具有一定的发热量（ $1.7 \times 10^7 \sim 2.5 \times 10^7$ 焦耳/千克），除铀外还伴生有工业价值的硒、钼等元素。我国另一第三系褐煤中，不仅铀含量较高（ $>0.1\%$ ），而且锆含量也很高（约170ppm），是世界罕见的煤铀锆多金属共生矿。从煤中提取铀的方法，我国从五十年代末期便开始进行了大量的研究工作，并有了试验性生产。今后，随着我国地质工作贯彻“综合勘探、综合评价、综合开发、综合利用”的方针，将会查明更多的煤铀等多金属共生矿，为我

国四个现代化建设提供宝贵的能源矿产资源。

从煤中提取铀，无论是矿石开采或工艺过程，都比从普通铀矿石中提取铀要复杂和困难得多。这主要是由于铀矿化煤层通常较薄，且不稳定，以及含有构成煤的大量有机物质，会给工艺处理带来很多困难。

从煤中提取铀，主要有两种技术途径：

一、直接从原煤中提取铀。

二、从煤灰中提取铀。

直接从原煤中提取铀的方法，与从普通铀矿石中提取铀的方法相似，包括原煤破碎、渗滤浸出、液-液萃取和铀盐沉淀等工序。通常，在常规搅拌浸出时，由于煤中有机物会部分地溶解于常用的浸出试剂——稀硫酸溶液中，因而使矿浆液固分离困难，萃取时引起乳化。原煤经稀酸浸出后，煤的利用也较困难。并且，在相同的铀产率的条件下，直接从原煤中提取铀的工厂的规模、投资、管理等费用都比处理煤灰的工厂高。因此，直接从原煤中提取铀的方案，仅适用于煤的发热量低、灰分高、高温燃烧灰化后灰中铀浸出率较低的某些铀煤共生矿。

为了减少原煤浸出液中有有机物含量，避免液固分离困难，直接从原煤中提取铀通常在常温、低酸条件下进行渗滤浸出。由于煤自身有吸附铀的能力，煤中的铀大部分以吸附状态存在，故利用吸附能力较强的离子交换树脂，在常温、低酸条件下进行吸附-浸出，亦能得到满意的效果。

从煤灰中提取铀，包括两个主要过程：

一、火法处理过程，一般包括煤的破磨、燃烧灰化、热能利用、煤灰收尘等工序，某些煤灰还需增加加盐焙烧工序。

二、湿法处理过程，即煤灰硫酸浸出、矿浆液固分离、清液萃取、反萃取、铀盐沉淀等工序，或直接从矿浆中萃取铀工序。对于含钼、锗、钒、的煤铀多金属共生矿，还有铀-钼分离、铀-锗分离、铀-钒分离等工序。

与处理普通铀矿石比较，从煤灰中提取铀的过程中增加了复杂的火法处理过程。火法处理时，由于煤中无机矿物之间会发生复杂的多相反应，以及高温下无机矿物的烧结，或高温下多相反应生成物的烧结，从而可能使易浸的铀被难溶物相包裹，而导致灰中铀浸出率下降。火法处理时含放射性物质的粉尘会严重污染环境。因此，火法处理过程中，燃烧温度需严格控制，对燃烧设备、燃烧方式、收尘设备等也要认真加以选择。高温燃烧后，煤灰中还会形成多相聚集的铝硅酸盐玻璃相，当煤灰酸浸时，玻璃相会部分地溶解，使得浸出液中含有较多的硅胶及其它杂质，也会给以后的液固分离、萃取等工序带来困难。由此可见，从煤灰中提取铀比从普通铀矿石中提取铀，其工艺过程要困难和复杂得多。

从煤中提取铀的两种技术途径虽然技术上都存在着困难，但从煤灰中提取铀的方案，铀可以作为工厂的主产品回收（对铀含量高的铀煤共生矿而言），也可以作为电厂的副产品回收（对铀含量较低的铀煤共生矿而言），即对于不同的铀煤共生矿，这种方案具有较大的适应性。处理煤灰的工厂规模较小，经济上较为有利，故从煤灰中提取铀的方案是目前从煤中提取铀的主要技术途径。

第二章 铀煤共生矿的地质成因和矿物特征

一、地质成因

1. 地球化学作用

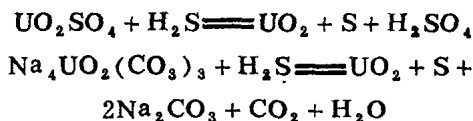
腐植可燃岩按其煤化、变质过程，可以分为原始植物质、泥煤、褐煤、烟煤、元烟煤、石墨。因此，在褐煤层中发现铀矿化现象时，起初人们以为是形成褐煤的原始植物吸收了铀的结果。霍夫曼 (Hoffmann) 等^[8, 9]人曾为此调查过植物灰中的铀含量，结果证明从非矿化土壤中收集的植物标本，其灰中铀含量非常低，只有生长在铀矿化土壤中的植物，其灰中铀含量才能达到1 ppm，个别情况下达到100 ppm。可见植物吸收的铀是很少的，故形成煤的原始植物不是煤中铀的来源，铀是煤的后生组分。

铀的化学性质很活泼，能形成可溶性的六价铀酰离子，如 UO_2^{2+} 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ，而被地下水或地表水迁运。当含铀的水溶液流过煤层或泥炭沼泽地带时，煤中有机物可能以下述三种作用使铀固存下来。

(i) 水溶液中的六价铀酰离子，被煤中有机物或从有机物中分解出的硫化氢气体还原成四价铀而沉淀于煤中。

涅克拉索娃 (З.А. Некрасова)^[10]研究富铀煤中的碳、氧元素的变化时，指出当煤中铀含量增加时，煤中氧含量也增加，碳含量则下降。这说明含铀溶液与煤中有机物接

触时，有机物作为铀的还原剂而被氧化，使煤中氧含量增加。铀被还原后从溶液中沉淀下来。煤中有机物分解放出的 H_2S 气体，或煤中硫酸盐被破坏放出的 H_2S 气体，在酸性和碳酸盐碱性溶液中也能按下式反应，使六价铀酰离子还原成四价铀沉淀于煤中^[11]：



(ii) 铀酰离子生成铀酰腐植酸盐而留于煤中。

腐植酸的分子组成中的羧基、酚基能以 H^+ 与溶液中 UO_2^{2+} 发生交换反应生成铀酰腐植酸盐。萨莱(Szalay)^[12] 测定的泥炭吸附 UO_2^{2+} 的等温线示于图 2-1。泥炭对铀的吸

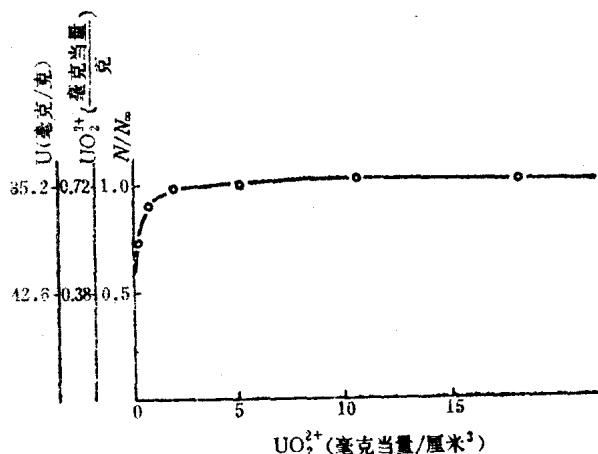


图2-1 泥炭对 UO_2^{2+} 的吸附等温源^[12] (pH = 6)

纵坐标: UO_2^{2+} 在泥炭上的平衡浓度; 横坐标: UO_2^{2+} 在水中的平衡浓度。

附等温线也可用朗缪尔 (Langmuir) 吸附理论的数学表达式来表示, 即

$$N = \frac{N_{\infty}AC}{1 + AC}$$

式中 N 为泥炭中铀含量 (毫克当量/克); C 为平衡水相中铀含量 (毫克当量/厘米³); N_{∞} 为 1 克泥炭吸附铀的饱和容量 (毫克当量/克); A 为常数。

由于天然水中铀浓度很低, 即 C 值很小, 故上式可写成:

$$N \approx N_{\infty}AC$$

即 $N_{\infty}A$ 为极低浓度时等温线的斜率, 它表示泥炭对天然水中铀的富集程度, 称为“地球化学富集指数 (geochemical enrich factor)”, 其数值为 1×10^4 , 即 1 克泥炭上的铀为 1 毫升水中铀量的 10^4 倍。由于煤中腐植酸具有阳离子交

表2-1 泥炭对某些元素的地球化学富集指数^[13]

元素离子	地球化学富集指数	pH	迁移时的状态
UO ₂ ²⁺	1×10 ⁴	5.0	UO ₂ ²⁺
Fe ³⁺	2.65×10 ⁴	4~4.5	Fe ²⁺
Fe ²⁺	9.1×10 ²	4~4.5	Fe ²⁺
Ni ²⁺	4.51×10 ²	4~4.5	Ni ²⁺
La ³⁺ (稀土)	2.3×10 ⁴	5.0	La ³⁺
Ba ²⁺	10 ⁴	5.0	Ba ²⁺
Mn ²⁺	5.0×10 ³	5.0	Mn ²⁺
Cu ²⁺	2.38×10 ³	4~4.5	Cu ²⁺
Co ²⁺	6.9×10 ³	4.6	Co ²⁺
VO ²⁺	5.0×10 ⁴	5.0	VO ₃ ⁻
MoO ₄ ²⁻	2.0×10 ²	4.0	MoO ₄ ²⁻
Zn ²⁺	8.6×10 ³	5.0	Zn ²⁺
Zr ⁴⁺	>10 ⁴	1	—

换剂的性质,故对钼、钒、钴、镍、铜、稀土等元素也有吸附能力。泥炭对某些元素的地球化学富集指数列于表2-1^[13]。

腐植酸吸附的铀,还可能被地下水或地表水淋洗而再迁运走,故只有存在还原的条件时,煤中腐植酸对铀的吸附作用与煤中有机物对铀的还原作用两者一起才能使铀沉淀于煤中^[14]。此外,瓦因(J.D.Vine)^[15]等人认为铀酰腐植酸盐被碱性水再迁运后,在褐煤层的低pH地段(pH为2.18)能沉淀形成铀的次生矿床。

(iii) 表面吸附和静电吸附作用使铀酰离子固留于煤中。

煤是一种高分子缩聚物,具有很大的内表面积,故离析了腐植酸的褐煤,仍能由表面吸附和静电吸附作用吸附铀酰离子。罗日科娃(Е.В.Рожкова)等人的试验证明^[16],原煤离析腐植酸后,比表面积由129米²/克增大至296米²/克,这种除去腐植酸后的褐煤,对铀的吸附容量并未降低,相反却增加了。试验还证明,相应于吸附容量最大时的pH值,溶液的Z-电动势也具有最大值,可见吸附时存在着库仑引力作用。

2.地质条件^[17~19]

煤对铀的吸附、还原作用,只能说明铀在煤中聚集的有机地球化学原因,而形成铀煤共生矿床,还必须具备一定的地质条件,如原生铀源地、围岩特性、沉积相类型、地形、地貌特点等。

原生铀源地是指铀的来源。由于铀是煤的后生组分,铀煤共生矿的形成必须有能形成原生铀的地质构造以提供煤中的铀。我国某侏罗纪含铀褐煤矿床中,铀矿化广泛分布于与

古生代酸性喷发岩、凝灰岩系呈构造接触的中、下侏罗系煤层中，在沉积过程的晚期，酸性喷发岩除带入大量碎屑物外，也给煤层带来了含铀的水溶液，即该古生代酸性喷发岩和凝灰岩提供了该铀煤共生矿中的铀。

地表水或循环地下水迁运铀的过程与煤层围岩的渗透性有关。煤中铀矿化常常分布于其顶板有透水性良好的砂岩的煤层中，这也是淋滤成矿的主要条件。我国某第三系含铀褐煤，铀矿化富集于其上覆为透水性良好的砂岩层和下覆为不透水的粘土岩层的夹层中，可见砂岩的渗透性和不透水的粘土岩层对含铀溶液的屏障作用，在含铀煤成因上起着重要作用。

古生代煤层由于煤的变质程度很深，煤中主要固定铀的有机物质大部分遭到破坏而失去固定铀的能力，故年代古老的海相沉积煤层中很少有铀矿化。中生代特别是新生代煤层，多数属于湖相沉积类型，煤的变质程度较浅，煤中有机物固定铀的能力较强，故铀煤共生矿床主要产于陆相沉积的构造中，铀矿化发生于变质程度较浅的晚期含煤盆地中。

煤层中的铀矿体常受构造地貌的控制，如苏联某第三系含铀煤矿床，产于下降的构造地段，铀矿化发生于含有第三系喷发岩沉积物和煤沉积物的凹地内。

3. 成因类型

由于地质条件不同，铀煤共生矿大致有三种成因类型。

(1) 同生类型：同生类型铀煤共生矿，铀和其它元素的矿化是与煤岩同时生成的。如我国某第三系含铀褐煤，是产于致密的不透水的高岭土、粘土的夹层中，不具有淋滤富集成矿的条件，铀只是在同生沉积过程中被吸附、还原而沉淀于煤中^[18]。

(ii) 后生类型：这种类型矿床是形成煤岩之后发生铀矿化的。对我国某三迭纪含铀烟煤矿床的研究，表明该矿床是经过同生沉积之后，再经过淋滤作用而形成的。在同生沉积阶段，煤中铀含量为0.001~0.01%，经过后生淋滤作用，铀含量才达到0.01%^[18]。对美国达科他州含铀褐煤的研究^[20]，也认为铀是从覆盖着煤层的凝灰岩中淋滤下来的，溶液透过煤层时，铀被还原吸附而形成后生类型矿床。

(iii) 多次矿化类型：经过多次矿化沉积而形成的铀煤共生矿，如我国某侏罗纪铀煤矿床，是经历了同生矿化阶段、成岩矿化阶段和后生矿化阶段，多次矿化富集而形成的工业铀矿体^[17]。在同生矿化阶段，是沉积物形成岩石之前，在沉积物堆积过程中的吸附、还原条件下发生的元素沉积作用。成岩矿化阶段，是沉积物之间的间隙由于压力增大、温度升高而缩小、固结并形成煤岩的阶段。铀在这一阶段形成非晶质铀矿集合体，并在还原条件更深的环境下被富集。后生矿化阶段发生在岩石形成之后，当铀矿化地段由于受地壳运动而上升隆起时，使同生矿化阶段和成岩矿化阶段聚集在煤层上覆岩层中的铀矿物露出于地表，在地表的氧化条件下，煤中黄铁矿能被氧化而造成酸性环境，从而使露于地表的铀矿物再次溶解，并向煤层中转移而再次得到富集。多次矿化富集形成的铀煤矿体，通常铀含量较高，可达0.1%以上。

二、铀在煤中的赋存状态 及煤中的无机组分

1. 铀在煤中的赋存状态

铀在煤中主要以吸附分散状态和铀酰腐植酸盐状态存