

铀矿石酸化-细菌柱浸的动力学分析

刘玉龙^{1,2}, 李广悦¹, 王有团¹, 胡 南¹, 喻 清¹, 马 亮², 丁德馨^{1,*}

(1. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 湖南 衡阳 421001;

2. 中广核铀业发展有限公司, 北京 100029)

摘要:研究了沥青铀矿石酸化阶段和细菌浸出阶段体系中 pH 值、Eh 值和浸出率随时间的变化规律, 采用 JMA 动力学模型分析了酸化过程和细菌浸出过程的动力学行为特征。结果表明: 在酸化阶段, 同一级数中各酸化体系的 pH 值和浸出率随酸化时间的增加而升高, Eh 值随酸化时间的增加而降低; 在细菌浸出阶段, 同一级数中各浸出体系的 pH 值、Eh 值和浸出率随浸出时间的增加而升高; 随着酸化级数和细菌浸出级数的增加, 各酸化体系和浸出体系的 pH 值、Eh 值和浸出率随时间的变化量减小。动力学分析结果表明: 酸化阶段的动力学方程为 $-\ln(1-\alpha) = (0.534\ 9 \sim 0.310\ 3)t^{0.175\ 7 \sim 0.701\ 6}$, 初、中期反应过程属于扩散控制, 后期反应过程属于混合控制; 细菌浸出阶段的动力学方程为 $-\ln(1-\alpha) = (0.132\ 5 \sim 0.002\ 3) \cdot t^{0.212\ 7 \sim 2.033\ 0}$, 初期反应过程属于扩散控制, 中期反应过程属于混合控制, 后期反应速率接近于零。

关键词: 铀矿石; 酸化浸出; 细菌浸出; 通气柱浸; 分段动力学

中图分类号: TF88

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2018)02-0227-08

doi: 10.7538/yzk.2017.youxian.0189

Kinetic Analysis of Uranium Ore in Acidification and Bacteria Column Leaching

LIU Yulong^{1,2}, LI Guangyue¹, WANG Youtuan¹, HU Nan¹,

YU Qing¹, MA Liang², DING Dexin^{1,*}

(1. Key Discipline Laboratory for National Defense for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. CGNPC Uranium Resources Co., Ltd., Beijing 100029, China)

Abstract: The change regulation of pH value, Eh value and leaching rate with time during the process of uranium ore acid leaching and bacteria leaching in column was studied, the kinetic characteristic of acid leaching and bacteria leaching was analyzed by JMA dynamics model. The results show that in the acidification stage, the pH value and uranium leaching rate increase, while the Eh value decreases with time in the same series of the acidification system. In the bacterial leaching stage, the pH value, Eh value and uranium leaching rate increase with leaching time in the same series of the leaching system, and with the increase of acidification and bacterial leaching series, the

收稿日期: 2017-03-26; 修回日期: 2017-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50774047); 湖南省自然科学基金资助项目(06JJ2037)

作者简介: 刘玉龙(1983—), 男, 陕西延安人, 高级工程师, 硕士, 从事铀矿采冶和生物冶金研究

* 通信作者: 丁德馨, E-mail: dingdx@nhu.edu.cn

网络出版时间: 2017-09-15; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20170915.0844.008.html>

variable quantities of the pH value, Eh value and uranium leaching rate decrease. The dynamics analyses show that acidification dynamics equation is $-\ln(1-\alpha) = (0.534\ 9 - 0.310\ 3)t^{0.175\ 7 \sim 0.701\ 6}$, the leaching process is controlled by chemical reaction in initial stage and controlled by diffusion in later stage. The bacterial leaching dynamics equation is $-\ln(1-\alpha) = (0.132\ 5 - 0.002\ 3)t^{0.212\ 7 \sim 2.033\ 0}$, the leaching process is also controlled by the chemical reaction in initial stage and controlled by diffusion in middle stage, and the reaction rate is close to zero in later stage.

Key words: uranium ore; acidification leaching; bacterial leaching; aeration column leaching; subsection dynamics

改进铀矿石浸出工艺流程,探索合理的浸出条件和浸出参数,充分利用铀矿石中的有利元素为浸出过程提供氧化环境及酸性环境,缩短浸出周期,提高浸出率,减少铀矿石浸出过程中对环境的污染是当前铀矿试验和生产中的热点问题,也是难点问题。细菌浸铀具有综合解决上述问题的潜在优势而被国内外广大科技工作者重视,其中细菌浸铀机理^[1-2]、细菌浸铀工艺^[3-7]和添加剂对铀矿浸出效果影响^[8-10]的研究较多,关于铀矿石酸化-细菌浸出的动力学研究却鲜有报道。

有色金属、黑色金属和非金属领域目标矿物浸出的动力学研究较多,可为铀矿石酸化-细菌浸出动力学研究提供参考。伍赠玲等^[11]研究认为,硫酸铁酸性浸出硫砷铜矿符合典型的缩核模型,属于表面化学控制反应。胡宝益等^[12]研究了汽车失效催化剂在 $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4\text{-NaClO}_3$ 体系中铈的浸出反应动力学,结果表明铈的浸出遵循未反应核缩减模型,受化学反应控制。康新颖等^[13]研究认为,黄磷炉渣酸解过程中铁的浸出属于化学反应控制的液-固相反应,可用收缩未反应核模型描述。郑琨玉等^[14]的研究结果表明, V_2O_5 的浸出过程动力学适用于收缩未反应核模型,浸出服从化学反应控制。杨利娇等^[15]研究表明 NaCl-HCl 体系浸出铅渣中的铅符合液-固多相反应的收缩核模型,过程受化学反应控制。廖亚龙等^[16]揭示了烟尘中砷的浸出规律和动力学行为,结果表明其浸出符合 JMA 模型,浸出受扩散控制。齐美富等^[17]研究了废铅酸蓄电池中铅膏在 HCl-NaCl-CaCl_2 体系中浸出铅属于固膜扩散控制过程。刘志宏等^[18]的研究成果表明,硅锌矿在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 中的浸出过程遵循孔隙扩散控制粒子模型,扩散和化学反应并

非仅发生于颗粒外表面,而是发生在整个外表面及孔隙内部,浸出受孔隙扩散控制。孙维义等^[19]研究认为,软锰矿的浸出过程为扩散-化学反应混合控制过程。畅永锋等^[20]的研究结果表明, Ni 的浸出动力学可用 Avrami 方程描述,其浸出受内扩散过程控制。郑雅杰等^[21]的研究结果表明, Na_2SO_3 浸出 Se 的过程符合 Avrami 模型,浸出过程属于混合控制。

本文参考上述文献,以我国某铀矿山的沥青铀矿为研究对象,采用嗜酸氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 作为浸出菌种,设计酸化-细菌通气浸出铀矿石的柱浸试验,研究酸化和浸出两个阶段不同级数中铀矿石浸出的动力学控制模型和动力学行为,以期丰富铀矿石浸出理论。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 细菌

试验所用嗜酸氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*, A. f) 为南华大学铀矿冶生物技术国防重点学科实验室自行分离的菌株。嗜酸氧化亚铁硫杆菌的培养基为改进的 9K 培养基^[22]。

2) 铀矿石

试验使用的铀矿石取自我国某堆浸铀矿山,铀矿石的化学成分列于表 1。

由表 1 可看出,矿石中含有大量的 Fe 和 S 元素,为细菌的生长提供了能源物质,细菌氧化 Fe 和 S 后的产物为铀矿石的浸出提供了氧化剂和溶溶剂。脉石矿物主要是硅酸盐类矿物,易耗酸的碳酸盐类矿物的含量较少。矿石适合开展酸化和细菌浸出试验。

表 1 铀矿石的化学成分

Table 1 Chemical component of uranium ore

成分	含量/%	成分	含量/%
U	0.113	Ca	2.23
Al ₂ O ₃	6.47	Mg	0.20
SiO ₂	80.24	S	0.594
Fe ₂ O ₃	1.243	P	0.013
FeO	0.616		

1.2 试验过程

1) 试验准备

大量的铀矿石经混匀、缩分、破碎等综合工艺处理后,筛分出粒度为 5~10 mm 的铀矿石,清洗矿石表面的矿尘,自然风干后待用。浸出柱尺寸为 ϕ100 mm×1 000 mm,材料为聚氯乙烯。4 个浸出柱中分别装入 6 kg 的铀矿石,装矿高度约为 800 mm。矿石装好后待用。

2) 润洗、酸化和浸出过程

润洗阶段:将 4 个装有矿石的浸出柱在自来水中浸泡 1 d,使矿石颗粒的含水率达到饱和,保证浸出柱中的水平衡。润洗结束后排出浸出柱中的溶液。润洗过程中及润洗结束后,润洗溶液的 pH 值约为 7.0。

酸化阶段:首先将硫酸浓度为 20 g/L 的酸化溶液等分成 4 份,每份 2.8 L;其次将 4 份酸化溶液中硫酸亚铁的浓度分别配置成 0.0、0.5、2.0、2.5 g/L;然后将 4 份含硫酸亚铁的酸化溶液依次倒入 4 个浸出柱中。打开空气压缩机,从浸出柱底部通气,每天通气 8 h,通气量为 0.2 m³/h。当浸出柱中酸化溶液的 pH 值达到 2.5~3.0 时,更换酸化溶液,每更换 1 次酸化溶液表示酸化了 1 级,当某一级酸化结束时酸化溶液的 pH 值基本稳定在 2.5,即达到适应细菌生长的 pH 值,酸化阶段结束。每级所用酸化溶液相同。

细菌浸出阶段:首先将硫酸浓度为 0.5 g/L 的浸出剂等分成 4 份,每份 2.8 L;其次将 4 份浸出剂中硫酸亚铁的浓度分别配置成 0.0、0.5、2.0、2.5 g/L;然后将 4 份含硫酸亚铁的浸出剂依次倒入 4 个酸化后的浸出柱中,按照 10% 的接种量向浸出柱中加 *A. f* 菌液;打开空气压缩机,从浸出柱底部通气,每天通气 8 h,通气量为 0.2 m³/h。当浸出柱中浸出剂的 pH 值高于 2.5 时,更换浸出剂,每更换 1 次浸出剂

表示开展了 1 级浸出试验,当浸出液中铀离子浓度低于 50 g/L 时,细菌浸出试验结束,每级溶浸所用浸出剂和菌液量均相同。

1.3 测试分析

每天监测酸化体系和细菌浸出体系的 pH 值、Eh 值和铀离子浓度,计算浸出率。更换酸化溶液和浸出剂时,要监测上一级酸化体系和浸出体系最终的及下一级酸化体系和浸出体系的初始 pH 值、Eh 值和铀离子浓度。酸化和细菌浸出体系的 pH 值及 Eh 值采用 PHS-3C 精密 pH 计测定,铀浓度的测定采用三氯化钛还原/钼酸铵氧化滴定法。采用下式计算铀的浸出率 α:

α = cV/mp × 100% (1)

式中:c 为浸出液中铀的浓度,g/L;V 为浸出液体积,L;m 为矿石量,kg;p 为矿石品位,%。

2 结果与分析

2.1 特征参数随时间的变化规律

1) pH 值

图 1a~c 为酸化阶段酸化溶液中不加硫酸亚铁和硫酸亚铁含量分别为 0.5、2.0、2.5 g/L 的 4 种酸化体系中各级 pH 值随酸化时间的变化规律。由图 1a、b、c 可看出,在同一级数中,4 种酸化体系的 pH 值均随酸化时间的延长而增大,且增长速率基本相同,pH 值增长的主要原因是矿石中含有耗酸的碳酸盐类矿物。随着酸化级数的递增,pH 值增长的速率依次减小。

图 1d~g 为细菌浸出阶段浸出剂中不加硫酸亚铁和硫酸亚铁含量分别为 0.5、2.0、2.5 g/L 的 4 种浸出体系中各级 pH 值随浸出时间的变化规律。由图 1d 可看出,在浸出体系初始 pH 值为 2.0 时,浸出剂中不加硫酸亚铁和硫酸亚铁含量分别为 0.5、2.0、2.5 g/L 的 4 种浸出体系中 pH 值随浸出时间的延长而增长,增长的速率与浸出体系中 Fe²⁺ 的加入量呈反比。与图 1d 相比,图 1e 中 4 种浸出体系的 pH 值增长速率的变化越来越明显,加入 Fe²⁺ 的量越大,末期 pH 值越低,对矿石中铀的浸出越有利。

由图 1f 可看出,在浸出体系初始 pH 值为 1.5 时,浸出剂中不加硫酸亚铁和硫酸亚铁含量分别为 0.5、2.0、2.5 g/L 的 4 种浸出体系的 pH 值随浸出时间的增长而增长,增长的速率在初中期基本相同,后期略有差别,这也体现了

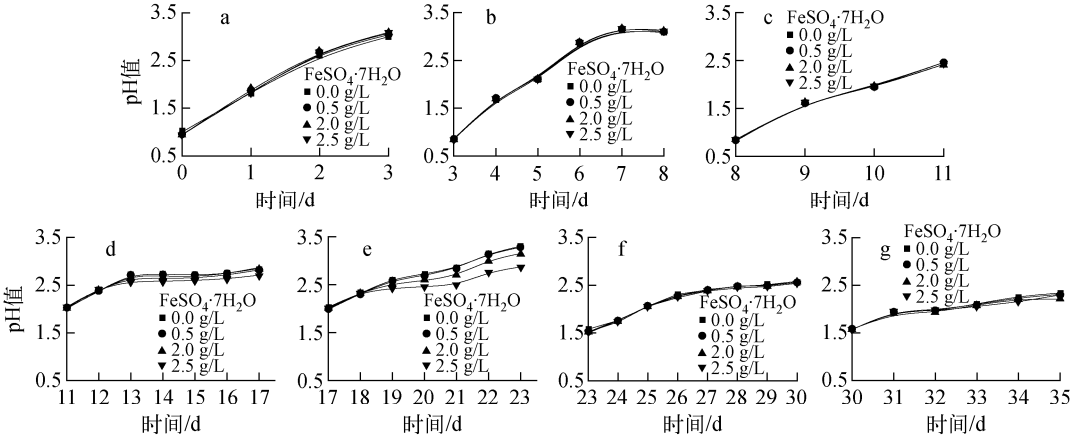


图 1 pH 值随浸出时间的变化
Fig. 1 Change of pH value with time

细菌逐步适应高酸环境的过程。与图 1f 相比，图 1g 中 4 种浸出体系的 pH 值增长速率均减小，主要是矿石中耗酸物质减少引起的。

2) Eh 值随时间的变化规律

图 2a~c 为酸化阶段酸化液中不加硫酸亚铁和硫酸亚铁含量分别为 0.5、2.0、2.5 g/L 的 4 种酸化体系各级 Eh 值随酸化时间的变化。可看出，在同一级数中，4 种酸化体系的 Eh 值随酸化时间的延长而降低，降低速率基本相同，Eh 值降低的主要原因是体系的 pH 值逐渐升高，pH 值升高会降低体系中 Fe^{3+} 的浓度；随着酸化级数的递增，Eh 值降低的速率依次减小。

图 2d~g 为细菌浸出阶段浸出剂中不加硫酸亚铁和硫酸亚铁加入量分别为 0.5、2.0、2.5 g/L 的 4 种细菌浸出体系 Eh 值随浸出时间的变化。

由图 2d 可看出，浸出剂中不加硫酸亚铁和硫酸亚铁含量分别为 0.5、2.0、2.5 g/L 的 4 种浸出体系中，在浸出初中期 Eh 值随浸出时间的增长而增长，增长的速率与浸出体系中 Fe^{2+} 的加入量呈正相关，在浸出后期由于 Fe^{3+} 的沉淀，导致 Eh 值随时间的变化有降低的趋势。

由图 2e 可看出，浸出剂中不加硫酸亚铁和硫酸亚铁含量分别为 0.5、2.0、2.5 g/L 的 4 种浸出体系的初始 Eh 值依次为 -569、-526、-469、-439 mV，随着浸出时间的增长，4 种体系中 Fe^{2+} 迅速被氧化，Eh 值急剧上升并达到稳定的最高值，一直持续到浸出结束；4 种浸出体系中 Eh 值达到稳定后的数值与浸出体系中加入的 Fe^{2+} 量呈正相关。

图 2f、g 中 Eh 值随浸出时间的变化规律与图 2e 的变化规律基本相同。

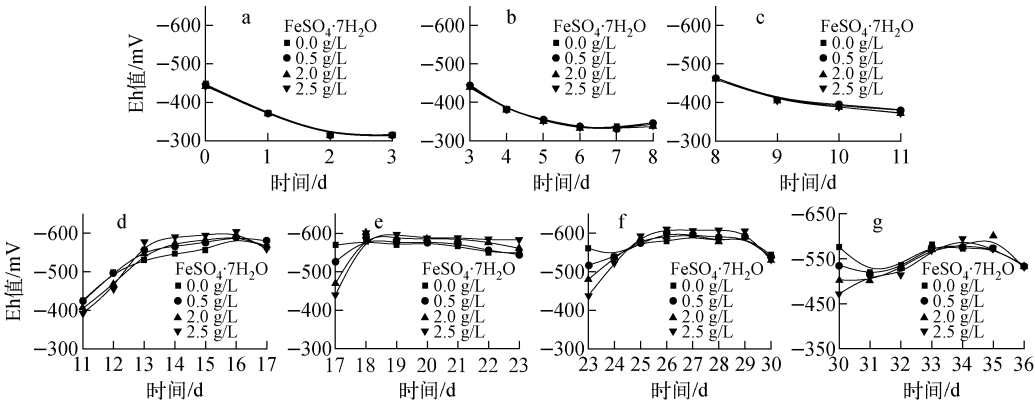


图 2 Eh 值随时间的变化
Fig. 2 Change of Eh value with time

3) 浸出率随时间的变化规律

图 3a~c 为酸化阶段浸出剂中不加硫酸亚铁和硫酸亚铁含量分别为 0.5、2.0、2.5 g/L 的 4 种酸化体系各级浸出率随酸化时间的变化规律。

由图 3a 可看出,4 种酸化体系的浸出率随酸化时间的延长均呈快速上升的趋势,浸出率随酸化时间的变化幅度基本相同。图 3b 中,4 种酸化体系的浸出率与酸化时间呈正相关,浸出率随酸化时间的变化率 $\Delta\alpha$ 从大到小依次为 $\Delta\alpha_0 > \Delta\alpha_{0.5} > \Delta\alpha_2 > \Delta\alpha_{2.5}$,这与酸化体系中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 有关。在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 总量一定的情况下, Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的浓度比值($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)越大,氧化环境越强,越有利于加快 U^{4+} 的氧化溶解。图 3c 中,4 种酸化体系的浸出率随酸化时间的延长而增长,但增长速率小于图 3a、b。

综合对比图 3a、b、c 可发现,随着酸化级数的递增,浸出率随酸化时间的变化率逐渐减小。其原因是在酸化初期,矿石表面及孔隙、裂隙浅部的铀在氧化及酸性环境中快速氧化溶解,浸出率随酸化时间快速增长;酸化中后期浸出剂通过微孔隙和裂隙缓慢向矿石内部扩散,并与孔隙和裂隙内的铀矿物发生氧化及溶解的界面化学反应,该过程浸出速率取决于浸出剂的扩散速度,浸出率增长变慢。

图 3d~g 为细菌浸出阶段浸出剂中不加硫酸亚铁和硫酸亚铁含量分别为 0.5、2.0、2.5 g/L 的 4 种细菌浸出体系各级浸出率随浸出时间的变化规律。

图3d、e中浸出率随浸出时间的增加而缓慢

增大,这与浸出体系的 pH 值较高有关,高 pH 值不利于铀矿石的浸出。与图 3d、e 相比,图 3f、g 中 4 种浸出体系中铀浸出率的生长量随浸出时间的推移而快速增大,其主要原因是细菌适应环境后,生长稳定,氧化活性强,不断地把矿石中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,为 U^{4+} 氧化溶解提供了源源不断的氧化剂,同时由图 1f、g 可知,体系的 pH 值较图 1d、e 的 pH 值低,也利于铀的化学溶解析出。

氧化亚铁可为 *A. f* 的生长提供充足的能源物质,降低浸出体系的 pH 值和提高 Eh 值,可为矿石中铀的浸出提供必要的氧化和酸性环境。因此,在铀矿石的细菌浸出中,要分析矿石中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的总量,如果矿石中含有的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的总量能为细菌的生长提供必要的能源物质,无需再向浸出体系中加入 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} ,否则要补充一定量的 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 。

2.2 浸出过程动力学模型选择及分析

铀矿在堆浸或原地破碎浸出时,被浸出的矿石一般是矿块,矿块的浸出属于典型的液-固多相反应的动力学过程。在研究铀矿块的浸出过程动力学时,需考虑浸出剂在矿块孔隙和裂隙中的扩散和浸出剂与目标矿物的化学反应。研究液-固多相反应常见的模型为未反应收缩核模型,该模型中浸出速率取决于化学反应控制或扩散控制。化学反应控制和扩散控制遵循的动力学方程分别为:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_1 t \tag{2}$$
$$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_2 t \tag{3}$$

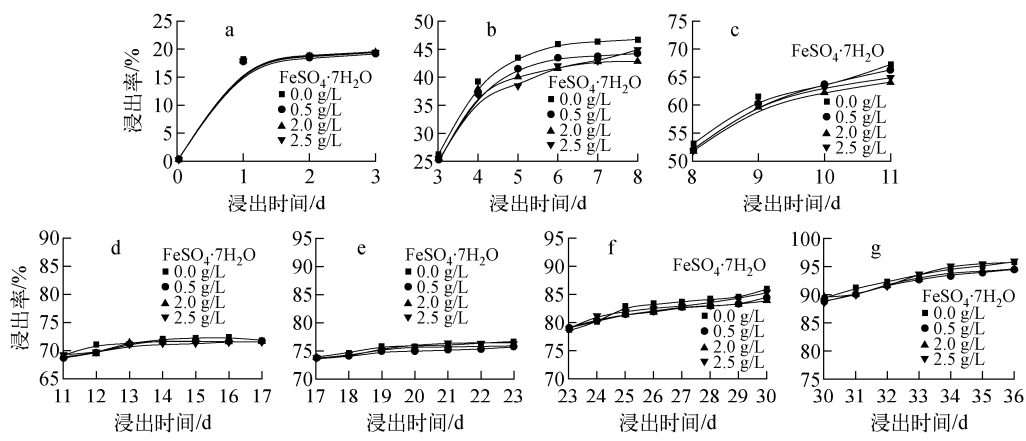


图 3 浸出率随时间的变化
Fig. 3 Change of leaching rate with time

式中: t 为反应时间; k_1 为化学反应速率常数; k_2 为扩散速率常数。

利用上述 2 个动力学方程对酸化和细菌浸出阶段各级浸出率与反应时间进行线性拟合,分析拟合要素。拟合结果表明,所得线性方程常数项较大, R^2 值较小,标准偏差较大,说明采用未反应收缩核模型不能准确描述铀矿块酸化和细菌浸出的动力学过程。

JMA 模型的动力学方程与矿块浸出曲线特征较吻合,被广泛应用于金属矿物的酸浸动力学研究。JMA 模型的动力学方程^[21]为:

$$-\ln(1-\alpha)=kt^n \tag{4}$$

式中: k 为表观反应速率常数; n 为特征参数。反映过程控制机理,仅与固体晶粒的性质和几何形状有关,不随反应条件而变。 $n<1$ 时,初始反应速率较大,反应速率随反应时间的延长而不断减小; $n=1$ 时,初始反应速率有限; $n>1$ 时,初始反应速率接近于零。廖亚龙等^[16]对 $n<1$ 时的情况进行了分类:当 $n<0.5$ 时,反应过程属于扩散控制;当 n 接近 1 时,属于化学反应控制;当 n 处于两者之间时,属于混合控制。

将式(4)两边取自然对数得:

$$\ln(-\ln(1-\alpha))=\ln k+n\ln t \tag{5}$$

将图 1 酸化和细菌浸出阶段各级浸出所得铀矿石浸出率带入式(5),以 $\ln(-\ln(1-\alpha))$ 对 $\ln t$ 作图,拟合所得直线斜率和截距分别代表 n 和 $\ln k$,各级浸出对应值列于表 2。

由表 2 可知,在酸化阶段,0~8 d, $n<0.5$,初始反应速率较大,反应速率随反应时间的延长而不断减小,反应过程属于扩散控制;8~11 d, $0.5<n<0.9$,反应过程属于混合控制。在细菌浸出阶段,11~23 d, $n<0.5$,初始反应速率较大,反应速率随反应时间的延长而不断减小,反应过程也属于扩散控制;23~30 d, $0.5<n<0.9$,反应过程也属于混合控制;30~36 d, $n>1$,初始反应速率接近于零,后续反应速率也较低。与图 3 进行对比,上述酸化阶段和细菌浸出阶段各级浸出的动力学分析与试验结果一致。

2.3 浸出的动力学方程

由图 3 和表 2 可看出,酸化阶段和细菌浸出阶段,4 种浸出体系在同一级数中动力学方程基本相同。根据模拟所得的 $\ln k$,求解反应

速率常数 k ,得出酸化浸出和细菌浸出各级浸出的动力学方程。

表 2 JMA 模型的 n 值和 $\ln k$ 值
Table 2 n and $\ln k$ of JMA model

浸出 时间/d	硫酸亚铁含量/ (g·L ⁻¹)	n	$\ln k$	R^2
0~3	0.0	0.173 4	-0.610 05	0.997 1
	0.5	0.179 9	-0.643 01	0.983 1
	2.0	0.176 9	-0.623 58	0.985 5
3~8	2.5	0.172 6	-0.625 71	0.975 5
	0.0	0.336 2	-1.128 4	0.938 8
	0.5	0.319 7	-1.171 0	0.925 7
	2.0	0.244 3	-1.068 2	0.971 9
8~11	2.5	0.382 0	-1.313 5	0.986 5
	0.0	0.774 2	-1.759 2	0.963 6
	0.5	0.817 8	-1.874 1	0.998 5
	2.0	0.599 3	-1.409 9	0.997 8
11~17	2.5	0.615 3	-1.426 0	0.994 2
	0.0	0.162 3	-1.892 8	0.984 3
	0.5	0.206 2	-2.022 1	0.967 9
	2.0	0.224 9	-2.066 1	0.960 5
17~23	2.5	0.275 3	-2.103 8	0.989 2
	0.0	0.205 1	-2.232 1	0.958 0
	0.5	0.253 4	-2.382 7	0.965 9
	2.0	0.232 8	-2.325 9	0.979 2
23~30	2.5	0.276 6	-2.451 1	0.971 2
	0.0	0.726 2	-3.762 5	0.963 6
	0.5	0.561 3	-3.255 4	0.972 7
	2.0	0.481 6	-2.996 0	0.989 4
30~36	2.5	0.595 9	-3.346 6	0.987 5
	0.0	2.108 1	-6.296 7	0.997 7
	0.5	1.691 5	-4.903 1	0.984 7
	2.0	1.762 8	-5.142 3	0.966 6
	2.5	2.569 7	-7.920 2	0.975 1

酸化浸出阶段,浸出动力学方程为:

$$-\ln(1-\alpha)=(0.534\ 9\sim0.310\ 3)t^{0.175\ 7\sim0.701\ 6} \tag{6}$$

细菌浸出阶段,浸出动力学方程为:

$$-\ln(1-\alpha)=(0.132\ 5\sim0.002\ 3)t^{0.212\ 7\sim2.033\ 0} \tag{7}$$

3 结论

通过铀矿石酸化阶段和细菌浸出阶段特征参数随时间变化规律和各级浸出动力学的研究,得到如下结论:

1) 细菌浸出铀矿石时,细菌把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,为 U^{4+} 提供了氧化环境,有利于提高铀矿石浸出速率和浸出率,且浸出速率和浸出率与铁离子的浓度呈正相关。

2) 在酸化阶段,同一级数中各酸化体系的 pH 值随酸化时间的增加而升高,Eh 值随酸化时间的增加而降低,铀的浸出率随酸化时间的增加而升高;随着酸化级数的增加,各酸化体系的 pH 值、Eh 值和铀的浸出率随酸化时间变化趋于平缓。在细菌浸出阶段,同一级数中各浸出体系的 pH 值、Eh 值和铀的浸出率随浸出时间的增加而升高;随着浸出级数的增加,各浸出体系中 pH 值和铀离子浓度的增长率减小,Eh 值的增长率由大到小变化。

3) 铀矿石酸化-细菌通气柱浸的动力学符合 JMA 模型。酸化阶段,浸出的动力学方程为 $-\ln(1-\alpha)=(0.534\ 9\sim0.310\ 3)t^{0.175\ 7\sim0.701\ 6}$, 0~8 d,反应过程属于扩散控制,8~11 d,反应过程属于混合控制。细菌浸出阶段,浸出的动力学方程为 $-\ln(1-\alpha)=(0.132\ 5\sim0.002\ 3)\cdot t^{0.212\ 7\sim2.033\ 0}$, 11~23 d,反应过程属于扩散控制;23~30 d,反应过程属于混合控制;30~36 d,反应速率接近于零。

参考文献:

[1] 胡凯光,胡鄂明,康泉,等. 细菌浸矿机理和影响因素[J]. 中国矿业,2004,13(4):73-77.
HU Kaiguang, HU Eming, KANG Quan, et al. Bacteria leaching mechanism and effect factors [J]. China Mining Magazine, 2004, 13(4): 73-77(in Chinese).

[2] 丁德馨,李广悦,刘玉龙,等. 沥青铀矿石细菌浸出机理的实验研究[J]. 过程工程学报,2008,8(5):859-865.
DING Dexin, LI Guangyue, LIU Yulong, et al. Experimental studies on bacteria leaching mechanism of uranium from uraninite[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(5): 859-865(in Chinese).

[3] 梁升,王学刚,孙占学. 铀矿石微生物柱浸串联工艺试验[J]. 有色金属:冶炼部分,2016(5):22-25.
LIANG Sheng, WANG Xuegang, SUN Zhanxue. Microbial column leaching series test of uranium ore[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2016(5): 22-25(in Chinese).

[4] 史维浚,周义朋,孙占学,等. 硬岩铀矿快速高效微生物池浸方法[J]. 东华理工大学学报:自然科学版,2015,38(4):369-374.
SHI Weijun, ZHOU Yipeng, SUN Zhanxue, et

al. A kind of quick and efficient sink bio-leaching technology for hard rock type uranium mine[J]. Journal of East China Institute of Technology: Natural Science Edition, 2015, 38(4): 369-374 (in Chinese).

- [5] 郭勤,韩文艳,李江,等. 铀矿堆浸酸化液连续培养浸铀微生物的研究[J]. 有色金属:冶炼部分,2014(11):39-42.
GUO Qin, HAN Wenyan, LI Jiang, et al. Study of continuous culture of bacterium for uranium bioleaching in uranium acidizing fluid[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2014(11): 39-42(in Chinese).
- [6] 刘亚洁,李江,陈功新,等. 高氟低硫铀矿石补加黄铁矿生物柱浸试验[J]. 有色金属:冶炼部分,2016(4):37-40.
LIU Yajie, LI Jiang, CHEN Gongxin, et al. Uranium column bioleaching from high fluorite and low sulfur-bearing uranium ore with additional pyrite[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2016(4): 37-40(in Chinese).
- [7] 陈波,刘金辉,周义朋,等. 温度、pH 值对浸铀细菌批式培养的影响研究[J]. 广东化工,2014,41(5):33-34.
CHEN Bo, LIU Jinhui, ZHOU Yipeng, et al. Effect of temperature, pH value of the bacterial leaching of uranium batch culture[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(5): 33-34(in Chinese).
- [8] 韩文艳,郭勤,孙占学,等. Al^{3+} 对浸铀混合菌活性的影响[J]. 金属矿山,2014,43(7):98-100.
HAN Wenyan, GUO Qin, SUN Zhanxue, et al. Effect of aluminum(Ⅲ) on the activity of mixed bacteria in bioleaching of uranium[J]. Metal Mine, 2014, 43(7): 98-100(in Chinese).
- [9] 张凯钧,王学刚,刘亚洁,等. 酵母提取物对浸铀混合菌群活性的影响[J]. 有色金属:冶炼部分,2016(3):32-35.
ZHANG Kaijun, WANG Xuegang, LIU Yajie, et al. Effect of yeast extract on activity of mixed bacterium in uranium bioleaching[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2016(3): 32-35 (in Chinese).
- [10] 吕洋,吕俊文,周剑良,等. 表面活性剂提高铀矿石浸出率研究[J]. 稀有金属,2016,40(2):182-187.
LV Yang, LV Junwen, ZHOU Jianliang, et al. Surfactant study on promoting leaching rate of

- uranium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(2): 182-187(in Chinese).
- [11] 伍赠玲, 吴智, 朱永官. 硫砷铜矿化学浸出动力学研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(8): 735-740.
WU Zengling, WU Zhi, ZHU Yongguan. Kinetics of enargite chemical leaching[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(8): 735-740 (in Chinese).
- [12] 胡定益, 余建民, 游刚, 等. 汽车失效催化剂中铑的浸出动力学研究[J]. 稀有金属, 2016, 40(2): 143-148.
HU Dingyi, YU Jianmin, YOU Gang, et al. Leaching kinetics of rhodium from spent automotive catalyst[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(2): 143-148(in Chinese).
- [13] 康新颖, 苏毅, 赵榆林, 等. 黄磷炉渣酸解过程铁浸出动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1 367-1 370.
KANG Xinying, SU Yi, ZHAO Yulin, et al. Study on Fe leaching kinetic in the acid solution process of yellow phosphorus slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(6): 1 367-1 370(in Chinese).
- [14] 郑琍玉, 于少明, 刘彬, 等. 石煤提钒碱浸过程动力学研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(1): 105-109.
ZHENG Liyu, YU Shaoming, LIU Bin, et al. Kinetics of leaching vanadium with alkaline from stone coal[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(1): 105-109(in Chinese).
- [15] 杨利姣, 陈南春, 钟夏平, 等. NaCl-HCl 体系浸出铅渣中铅的动力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1 705-1 712.
YANG Lijiao, CHEN Nanchun, ZHONG Xiaoping, et al. Kinetics analysis of leaching lead from lead residue in NaCl-HCl solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1 705-1 712(in Chinese).
- [16] 廖亚龙, 彭志强, 周娟, 等. 高砷烟尘中砷的浸出动力学[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2015, 47(3): 200-206.
LIAO Yalong, PENG Zhiqiang, ZHOU Juan, et al. Research on kinetics of leaching of arsenic from dust containing high arsenic[J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2015, 47(3): 200-206(in Chinese).
- [17] 齐美富, 郑园芳, 桂双林. 废铅酸蓄电池中铅膏氯盐体系浸取铅的动力学研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(6): 61-64.
QI Meifu, ZHENG Yuanfang, GUI Shuanglin. Kinetic study on leaching lead from waste lead-acid batteries for lead plaster chloride system[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(6): 61-64(in Chinese).
- [18] 刘志宏, 曹志闯, 刘智勇, 等. 硅锌矿在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中高液固比下的浸出动力学[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(2): 418-423.
LIU Zhihong, CAO Zhiyan, LIU Zhiyong, et al. Leaching kinetics of willemite in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at higher mass ratio of liquid to solid[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(2): 418-423 (in Chinese).
- [19] 孙维义, 丁桑岚, 苏仕军, 等. 二氧化硫液相浸取低品位软锰矿的动力学[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2011, 43(增刊 1): 199-203.
SUN Weiyi, DING Sanglan, SU Shijun, et al. Leaching kinetics of Mn from low grade pyrolusite with SO_2 in liquid phase[J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2011, 43(Suppl. 1): 199-203(in Chinese).
- [20] 畅永锋, 翟秀静, 符岩, 等. 还原焙烧红土矿的硫酸浸出动力学[J]. 分子科学学报, 2008, 24(4): 241-245.
CHANG Yongfeng, ZHAI Xiuqing, FU Yan, et al. Sulphuric acid leaching kinetics of pre-reduced laterite ores[J]. Journal of Molecular Science, 2008, 24(4): 241-245(in Chinese).
- [21] 郑雅杰, 陈昆昆. 采用 Na_2SO_3 溶液从硒渣中选择性浸出 Se 及其动力学[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 585-591.
ZHENG Yajie, CHEN Kunkun. Selective leaching Se from selenium residue by Na_2SO_3 solutions and leaching kinetics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 585-591 (in Chinese).
- [22] 李广悦, 刘玉龙, 王永东, 等. 一株新的氧化亚铁硫杆菌菌株的筛选及其生长特性的研究[J]. 南华大学学报: 自然科学版, 2007, 21(1): 7-9.
LI Guangyue, LIU Yulong, WANG Yongdong, et al. Isolation of a new strain of *Thiobacillus ferrooxidans* and its living characteristics [J]. Journal of University of South China: Science and Technology, 2007, 21(1): 7-9(in Chinese).