

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.08.010

柠檬酸溶浸硬岩铀矿的浸出特征及铀形态研究

徐玲玲^{1,2}, 张一诺², 周义朋¹, 刘莎莎², 蔡佳依², 童敏杰²

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013;

2. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 南昌 330013)

摘要:对硬岩铀矿开展柠檬酸溶浸试验。结果表明, 0.1 mol/L 的柠檬酸浸出 120 h 的铀浓度为 208 mg/L, 浸出率达到 41.2%, 比稀硫酸(pH=2.0)浸出率(3.7%)高 37.5 个百分点, 且酸碱平衡后, 柠檬酸与铀矿的络合作用明显; 柠檬酸铀酰结合 Fe^{3+} 的 $[\text{FeUO}_2\text{OHCit}]^+$ 形态占比达到 62.18%, 为浸出液中的优势形态, 对 Fe^{3+} 的亲合性有利于铀矿中 U(IV) 氧化溶浸; 质谱还检测到 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}]^+$ 、 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{CitH}_3\text{Cit}]^+$ 、 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}(\text{H}_3\text{Cit})_2]^+$ 、 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{CitH}_2\text{O}]^+$ 和 $[(\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit})_2\text{H}_3\text{Cit}]^{2+}$ 等形态; 溶浸过程中 CaCO_3 饱和指数始终为负值, 溶浸过程中 CaCO_3 处于未饱和状态, 不易形成沉淀; 柠檬酸溶浸硬岩铀矿可行。

关键词: 铀矿; 柠檬酸; 柠檬酸铀酰; PHREEQC中图分类号: TL212.1⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)08-0081-06

Study on Citric Acid Leaching Performance and Uranium Form of Hard-rock Uranium Ore

XU Ling-ling^{1,2}, ZHANG Yi-nuo², ZHOU Yi-peng¹,
LIU Sha-sha², CAI Jia-yi², TONG Min-jie²(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment,
East China University of Technology, Nanchang 330013, China;2. School of Water Resource and Environmental Engineering,
East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Test of citric acid leaching was performed on hard-rock uranium ore. The results show that uranium concentration is 208 mg/L after 120 h of leaching with 0.1 mol/L citric acid, and uranium leaching rate is 41.2%, 37.5 percent points higher than that with dilute sulfuric acid (pH = 2.0) leaching. In addition, after reaching acid-base equilibrium, citric acid and uranium ore show significant complexation. Form of $[\text{FeUO}_2\text{OHCit}]^+$ from combination of uranyl citrate with Fe^{3+} accounts for 62.18%, being the dominant form in leachate. Affinity to Fe^{3+} is favorable for oxidative leaching of U(IV) in uranium ore. $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}]^+$, $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{CitH}_3\text{Cit}]^+$, $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}(\text{H}_3\text{Cit})_2]^+$, $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{CitH}_2\text{O}]^+$, $[(\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit})_2\text{H}_3\text{Cit}]^{2+}$ and other forms are detected by mass spectrum. During leaching, CaCO_3 saturation index (SI) remains negative, indicating its unsaturated state, therefore not easy to precipitate. It is feasible to leach hardrock uranium ore with citric acid.

Key words: uranium ore; citric acid; uranyl citrate; PHREEQC

收稿日期: 2021-06-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41772266); 江西省教育厅科技计划项目(GJJ160563)

作者简介: 徐玲玲(1980-), 女, 黑龙江佳木斯人, 博士, 讲师

近年来,采用低分子量有机酸回收土壤、粉煤灰、复杂矿中重金属的研究成为新热点。柠檬酸等低分子量有机酸属于多元弱酸,可酸化溶解碱性矿物;有机酸结构中的—OH 与—COOH 等配位基团,可置换[H]络合金属离子形成可溶性配合物,从而实现金属矿物的络合浸出^[1-6]。

UO_2^{2+} 在水溶液中可与碳酸盐、磷酸盐、羟基和羧基等配体形成配合物,其中有机配体表现出很强的亲和力。 UO_2^{2+} 与柠檬酸形成可溶性有机酸铀酰络合物^[7-8],研究发现,同时含有 U(VI)与 U(IV)的有机酸复合物^[9-12]。因此,柠檬酸可以通过酸化浸出与络合浸出实现铀的溶解。BORKOWSKI^[13] 等研究表明,柠檬酸铀酰络合物的稳定常数比乙酸铀酰、

乳酸铀酰、UEDTA 和抗坏胆固醇铀酰络合物的稳定常数高出几个数量级。但在含有磷酸盐的体系中,柠檬酸铀酰络合物会分解,并可能形成铀沉淀 $[\text{K}(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{[14]}$ 。为明确柠檬酸溶浸铀矿的可行性与作用机理,本文开展柠檬酸溶浸铀矿试验,分析柠檬酸铀酰络合形态和碳酸钙饱和指数,研究铀浸出特征。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

硬岩铀矿来自中国南部的火山熔岩型铀矿,含铀矿物以沥青铀矿为主,含有较多黏土矿物、方解石与磷灰石等矿物。铀矿主要化学组成见表 1。

表 1 铀矿主要化学组成
Table 1 Chemical compositions of uranium ore

/%

组分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	
含量	65.29	14.18	3.63	2.00	0.870	4.01	2.62	3.72	
组分	MnO	TiO_2	P_2O_5	SO_3	S	LOI	U(IV)*	U(VI)*	全 U*
含量	0.205	0.391	0.551	0.41	0.39	4.18	2.094	432	2 527

注: * 单位为 $\mu\text{g/g}$

采用 0.1 mol/L 的柠檬酸溶液为溶浸剂,pH 为 2.0。柠檬酸是三元有机酸,三级解离常数分别为 $k_{a1}=7.44\times 10^{-4}$, $k_{a2}=1.73\times 10^{-5}$, $k_{a3}=4.02\times 10^{-7}$,三级电离较弱。以 pH 为 2.0 的硫酸稀溶液为溶浸对照组。

1.2 试验方法

1) 溶浸试验

铀矿石破碎到 74 μm 以下,以液固体积质量比 5:1(mL/g)混入 100 mL 溶浸液中,设置 3 份溶浸平行样,放置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 、200 r/min 的恒温振荡器中,连续振荡 120 h。浸出过程中,间歇采集浸出液样品;浸出结束后,离心分离固液两相。浸出液样品采用 ICP-OES 分析 U 等元素含量。

2) 质谱分析

采用三重四极杆质谱仪(G6460)进行无定标质谱检测,质谱检测条件:ESI 正模式扫描范围(质荷比 m/z)50~1 200,进样流速 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。以 200 eV 能量轰击含铀离子, m/z 269.9 产生 UO_2^{2+} 明显信

号,快速鉴别含铀离子形态^[15]。

2 结果与讨论

2.1 铀浸出结果

如图 1a 所示,硫酸溶浸铀矿 24 h 的浸出液铀浓度为 18.8 mg/L,柠檬酸溶浸铀矿 120 h 的浸出液铀浓度为 208 mg/L,铀浸出率分别为 3.7% 和 41.2%,柠檬酸浸出率远高于相近 pH 条件下的硫酸。如图 1b 所示,硫酸浸出液 pH 升高为 7.65,柠檬酸浸出液 pH 升高为 3.71。柠檬酸与铀矿作用 1 h 后,浸出液 pH 大于 3.0,随后在 3.40~3.60 浮动,柠檬酸与铀矿酸碱平衡迅速。与硫酸溶浸铀矿相比,柠檬酸浸铀反应持续时间长,达到酸碱平衡后,浸出液铀浓度仍持续升高。这表明在柠檬酸绝对过量的条件下,随着碳酸盐矿物、黏土矿物等不断溶蚀,铀矿颗粒孔隙增大,铀矿物表面暴露程度增大,内扩散速率提高,柠檬酸与铀的络合浸出作用显著。

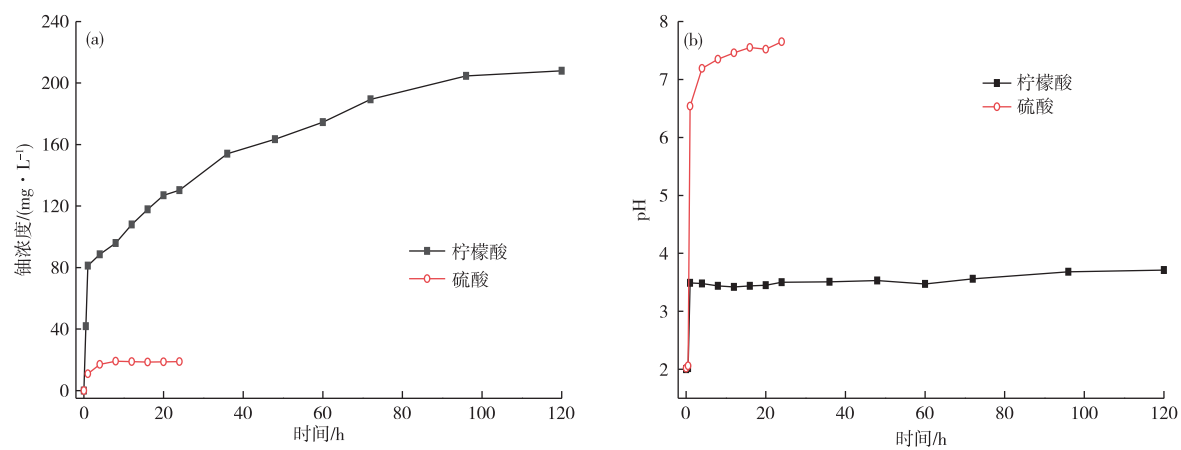


图 1 不同溶浸剂浸出液中铀浓度(a)和 pH(b)随时间变化曲线

Fig. 1 Curves of dissolved uranium contents in leaching solutions(a) and pH value(b) vs. time with different leaching agent

2.2 柠檬酸与铀的结合形态分析

为研究柠檬酸与铀矿作用产生的可溶性铀形态,通过质谱分析浸出液中柠檬酸铀酰形态,采用 PHREEQC 软件对浸出液中的铀酰形态分布进行地球化学模拟。

2.2.1 质谱形态解析

通过 ESI-MS/MS 分析柠檬酸溶浸铀矿的浸出液中的柠檬酸铀酰形态,浸出液质谱扫描结果见图 2。以 200 eV 能量轰击图 2 中质荷比信号明显的离子,以检测到 m/z 269.9 信号作为鉴别是否含 UO_2^{2+} 的依据^[15],筛选浸出液中柠檬酸铀酰形态见表 2。

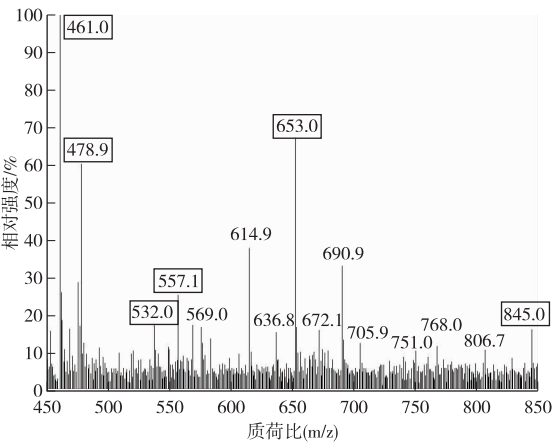


图 2 浸出液扫描质谱图

Fig. 2 Scan mass spectrum of leaching solution by ESI-MS/MS

由表 2 可知,浸出液中发现了 6 种柠檬酸铀酰配合形态,包括柠檬酸铀酰一聚物 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}]^+$,一

聚物结合柠檬酸分子的配合物 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{CitH}_3\text{Cit}]^+$ 和 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}(\text{H}_3\text{Cit})_2]^+$,一聚物结合水分子的配合物 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{CitH}_2\text{O}]^+$,双电荷的柠檬酸铀酰二聚物 $[(\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit})_2\text{H}_3\text{Cit}]^{2+}$,还包括结合 Fe^{3+} 的 $[\text{FeUO}_2\text{OHCit}]^+$ 配合物。质谱定性分析结果表明,柠檬酸对铀矿具有较强的络合浸出作用。

表 2 浸出液中柠檬酸铀酰形态

Table 2 Speciation of uranyl citrate in leaching solution

结构式	质荷比(m/z)
$[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}]^+$	461.0
$[\text{UO}_2\text{H}_2\text{CitH}_2\text{O}]^+$	478.9
$[\text{FeUO}_2\text{OHCit}]^+$	532.0
$[(\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit})_2\text{H}_3\text{Cit}]^{2+}$	557.1
$[\text{UO}_2\text{H}_2\text{CitH}_3\text{Cit}]^+$	653.0
$[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}(\text{H}_3\text{Cit})_2]^+$	845.0

2.2.2 地球化学模拟

PHREEQC 是水文地球化学模拟计算的软件程序,可应用于气、液、固三相系统中的热力学、动力学计算,模拟配合作用、离子交换等过程^[16-18]。利用 PHREEQC 软件中 wateq4f.dat 数据库,模拟柠檬酸与铀矿石反应中各种铀酰的存在形态及所占比例,模拟结果表明, $[\text{FeUO}_2\text{OHCit}]^+$ 的百分比为 62.18%,是浸出液中铀酰产物的优势形态;其次是 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}]^+$,占比 18.48%;此外,模拟产物中还存在游离态 UO_2^{2+} (占比 0.82%)、分子态 UO_2CitH (占比 8.30%)和负价态磷酸铀酰 $[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2]^{2-}$ (占比 10.23%)。

综合质谱正模式分析和模拟结果,柠檬酸与铀矿作用中表现出较强的亲 Fe^{3+} 性,形成溶解性铀酰形态 $[\text{FeUO}_2\text{OHCit}]^+$ 。 Fe^{3+} 作为 $\text{U}(\text{IV})$ 的氧化剂,可促进柠檬酸浸铀效率提高。

2.3 SEM 分析

对矿渣进行扫描电镜检测,研究柠檬酸溶浸液

对铀矿颗粒表面形态和孔隙的影响,结果如图 3 所示。矿渣颗粒表面形态表明,柠檬酸溶蚀铀矿效果明显。与原矿(图 3a)相比,柠檬酸溶浸矿渣微小孔隙增多,且以片层状孔隙为主(图 3b),指示片状矿物或者紧密接触颗粒边部矿物的溶解,这主要是铀矿中高岭土等黏土矿物的溶蚀痕迹。

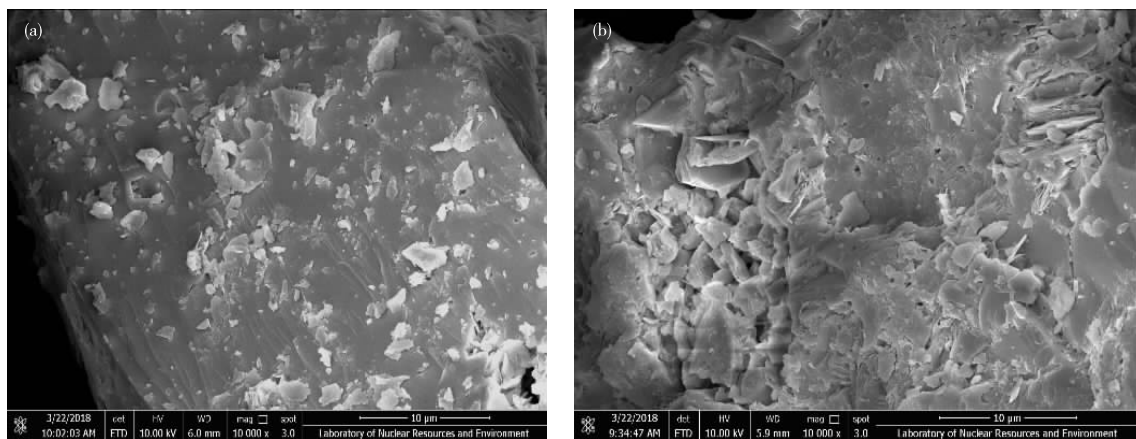


图 3 原矿(a)和矿渣(b)的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of ore (a) and slag (b)

2.4 碳酸盐矿物的影响

碳酸盐矿物溶解与铀矿物具有同步性,一方面可扩大裂隙,加快铀矿物的溶出;另一方面浸出液中碳酸盐浓度过高,可能产生碳酸钙次生沉淀,影响铀矿堆浸或地浸工艺的运行^[19]。钙和镁是碳酸盐矿物中主要的金属元素,二者浸出率与碳酸盐溶解正相关,可通过 MgO 、 CaO 数据判断铀矿中含碳酸盐矿物的浸出效果。残渣中 MgO 、 CaO 残留质量分数分别为 0.42% 和 1.51%,结合原矿成分可知, MgO 、 CaO 浸出率均超过 50%。

采用 PHREEQC 软件对浸出液中 CaCO_3 的饱和指数(SI)进行计算,分析柠檬酸溶浸铀矿过程中是否发生次生沉淀。随着溶浸作用的进行,浸出液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子浓度增大,pH 和 Eh 值变化,导致 SI 的变化如图 4 所示。图 4 结果

表明,SI 始终小于 0,溶浸过程中 CaCO_3 处于未饱和状态,不易产生次生沉淀。

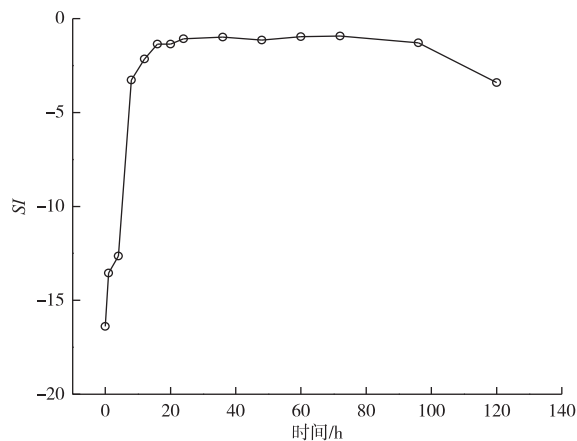


图 4 CaCO_3 饱和指数

Fig. 4 CaCO_3 saturation index

3 结论

1) 柠檬酸溶浸硬岩铀矿可行。0.1 mol/L 的柠檬酸溶浸硬岩铀矿,溶浸 120 h 的浸出液铀浓度为 208 mg/L,浸出率达到 41.2%;溶浸体系酸碱平衡后,柠檬酸持续溶解铀矿,黏土矿物、碳酸盐矿物溶蚀明显。

2) 柠檬酸铀酰络合作用强。质谱检测到 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}]^+$ 、 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{CitH}_3\text{Cit}]^+$ 、 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit}(\text{H}_3\text{Cit})_2]^+$ 、 $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{CitH}_2\text{O}]^+$ 、 $[(\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cit})_2\text{H}_3\text{Cit}]^{2+}$ 和 $[\text{FeUO}_2\text{OHCit}]^+$,地球化学模拟表明,柠檬酸铀酰结合 Fe^{3+} 的 $[\text{FeUO}_2\text{OHCit}]^+$ 形态占比达到 62.18%,为优势形态。

3) 柠檬酸溶浸硬岩铀矿不易形成碳酸钙次生沉淀。在柠檬酸过量的条件下,溶浸过程中碳酸钙饱和指数 SI 始终为负值,溶浸过程中 CaCO_3 处于未饱和状态。

参考文献

- [1] JONES D L, DENNIS P G, OWEN A G. Organic acid behavior in soils misconceptions and knowledge gaps[J]. Plant and Soil, 2003, 248: 31-41.
- [2] ZHANG H L, BLOOM P R. Dissolution kinetics of hornblende in organic acid solutions[J]. Soil Science Society of America Journal, 1999, 63(4): 815-822.
- [3] 吴宏海, 胡勇有, 黎淑平. 有机酸与矿物间界面作用研究评述[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 399-404.
WU H H, HU Y Y, LI S P. A review on interactions at the interface between organic acids and minerals[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2001, 20(4): 399-404.
- [4] GEFFROY C, FOISSY A, PERSELLO J, et al. Surface complexation of calcite by carboxylates in water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 211(1): 45-53.
- [5] 乔冬梅, 樊向阳, 齐学斌, 等. 不同有机酸对重金属镉形态及生物有效性的影响[J]. 灌溉排水学报, 2012, 31(6): 15-17, 31.
QIAO D M, FAN X Y, QI X B, et al. The effect of different organic acids on existing forms and bioavailability of cadmium[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2012, 31(6): 15-17, 31.
- [6] 吴俭, 潘玮斌, 林瑞聪, 等. 用酒石酸等有机酸清洗镉、锌、镉镍复合污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(6): 1076-1081.
WU J, PAN W B, LIN R C, et al. Remediation of soils co-contaminated with Cd-Zn and Cd-Ni by washing with organic acids[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(6): 1076-1081.
- [7] HEFNAWY M A, EL-SAID M, HUSSEIN M, et al. Fungal leaching of uranium from its geological ores in Alloga area, west central Sinai, Egypt[J]. Journal of Biological Sciences, 2002, 2(5): 346-350.
- [8] HARPER R, KANTER C. Encyclopedia of Ecology: Uranium[M]. Amsterdam: Elsevier, 2008: 3662-3665.
- [9] THIERRY L, IONUT M, NATACHA H, et al. The crystal chemistry of uranium carboxylates[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2014, 266-267: 69-109.
- [10] MIKHAILOV Y N, KANISHCHEVA A S, GORBUNOVA Y E, et al. Crystal and molecular structure of aquaacetate uranyl complexes with 18-crown-6, $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 18\text{-crown-6}$ and $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 18\text{-crown-6}$ [J]. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1997, 42(12): 1980-1985.
- [11] DUVIEUBOURG L, NOWOGROCKI G, ABRAHAM F, et al. Hydrothermal synthesis and crystal structures of new uranyl oxalate hydroxides: α - and β - $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(11): 3437-3444.
- [12] ROWLAND C E, CAHILL C L. Capturing hydrolysis products in the solid state: effects of pH on uranyl squarates under ambient conditions[J]. Inorganic chemistry, 2010, 49(19): 8668-8673.
- [13] BORKOWSKI M, LIS S, CHOPPIN G R. Complexation study of NpO^{2+} and UO_2^{2+} ions with several organic ligands in aqueous solutions of high ionic strength[J]. Radiochimica Acta, 1996, 74: 117-121.
- [14] FRANCIS A J, DODGE C J, GILLOW J B, et al. Biotransformation of uranium compounds in high ionic strength brine by a halophilic bacterium under denitrifying conditions[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(11): 2311-2317.
- [15] 曾凯, 陈焕文, 罗明标, 等. 电喷雾串联质谱快速鉴别水溶液中铀酰形态及在柠檬酸铀酰形态研究的应用[J]. 分析化学, 2019, 47(3): 429-438.
ZENG K, CHEN H W, LUO M B, et al. Rapid identification of uranyl speciation in solution by Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry and speciation research of uranyl citrate[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(3): 429-438.
- [16] 黄少波. 地球化学软件 PHREEQC 在湿法冶金计算热

- 力学中的应用[J]. 矿冶工程, 2018, 38(2): 70-73.
- HUANG S B. Application of geochemical software PHREEQC in computation of thermodynamics in hydrometallurgy [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(2): 70-73.
- [17] 陈经明, 李寻, 罗跃, 等. 基于 PHREEQC 拟合地浸采铀尾液中去除硫酸根离子模拟研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(3): 45-49.
- CHEN J M, LI X, LUO Y, et al. Simulation study on removal of sulfate ion in in-situ leaching uranium tail liquid based on PHREEQC [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(3): 45-49.
- [18] BARD A J, PARSONS R, JORDAN J. Standard Potentials in Aqueous Solution [M]. Boca Raton: Routledge, 2017. DOI:10.1201/9780203738764.
- [19] 吉宏斌, 周义朋, 孙占学, 等. 蒙古古尔铀矿床 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 地浸浸出过程分析与探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(3): 55-59.
- JI H B, ZHOU Y P, SUN Z X, et al. Analysis and discussion on $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ in-situ leaching of uranium process at Mengqiguer deposit [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(3): 55-59.