

引文格式: 易爱飞, 胥国龙, 谭雨涵, 等. 氨基三乙酸强化铀钍协同浸出研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(3): 86-95.

YI Aifei, XU Guolong, TAN Yuhuan, et al. Synergistic leaching of uranium and scandium enhanced by aminotriacetic acid [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(3): 86-95.

氨基三乙酸强化铀钍协同浸出研究

易爱飞^{1,2,3}, 胥国龙^{1,2}, 谭雨涵^{1,2}, 廖文胜^{1,2}, 苏学斌^{1,2}

(1. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149; 2. 铀资源探采与核遥感全国重点实验室, 北京 100029;

3. 中国铀业有限公司-东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西南昌 330013)

[摘 要] 以北方伴生铀砂岩铀矿为研究对象, 针对硫酸浸出体系堵塞孔道铀浸出率低问题, 创新性提出低酸浓度下有机配位体氨基三乙酸强化铀钍浸出技术, 以提高铀钍协同浸出率。研究考察了单因子硫酸浓度、氨基三乙酸(NTA)浓度、氟碳表面活性剂浓度对铀钍浸出率影响, 在此基础上选定水平, 开展硫酸浓度、氨基三乙酸浓度、氟碳表面活性剂浓度、浸出时间的四因子二水平正交设计及试验研究。根据正交实验结果, 通过线性回归分析和标准化效应 Pareto 图分析, 明晰对铀、钍浸出率影响显著因子, 构建浸出率与因子线性回归方程模型。结果表明以 $P < 0.0001$ 判断, 硫酸浓度对铀浸出率的影响程度大于浸出时间和氨基三乙酸浓度; 影响钍浸出率的重要因素为硫酸浓度和浸出时间。通过识别的显著因子 ($P < 0.0001$) 及二次项显著因子 ($0.01 < P < 0.05$), 构建铀浸出率与因子方程模型: 铀浸出率/% = $-0.46 + 14.39$ [氨基三乙酸浓度] + 7.46 [硫酸浓度] + 3.11 [浸出时间], 钍浸出率与因子方程模型: 钍浸出率/% = $14.35 + 6.59$ [硫酸浓度] + 3.51 [浸出时间] + 2.62 [硫酸浓度] × [浸出时间] - 4.6 [氨基三乙酸浓度] × [硫酸浓度]。通过响应优化器分析, 获得试验范围内最优水平工艺, 在氨基三乙酸浓度 2.0 g/L、硫酸浓度 2.0 g/L 条件下, 浸出 6 h, 铀浸出率达到 66.9% 、钍浸出率达到 18.7% 。本研究构建的方程模型可用于评估不同参数因子水平对铀钍浸出率影响, 在指导实际应用时, 还需结合考虑氨基三乙酸对水冶树脂提铀的影响。

[关键词] 铀砂岩铀矿; 铀; 钍; 协同浸出; 硫酸+氨基三乙酸; 氟碳表面活性剂; 正交试验; 响应优化器

[中图分类号] TF88; TF803.2 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6103(2026)03-0086-10

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.03.009

0 引言

砂岩型铀矿床是全球最重要的铀供给源, 也是我国铀资源主要类型。砂岩铀床常伴生稀散金属, 如层间氧化带前锋区常伴生富集钍(Sc)等^[1]。当铀矿床中钍含量达到 $2.5 \sim 3$ g/t 时, 即可认为经济型矿床^[2]。钍多以伴生形式稀疏分布, 很少作为独立矿床出现^[3]。钍在铝、铁、镍、钛、锡、钨、铀、钼、磷酸盐

等矿石中少量存在, 由于含量较低, 多以副产品的形式提取回收, 钍大部分进入到各工艺的产品和废料中^[4, 5]。目前, 世界各国砂岩铀矿地浸采铀主要有两种工艺方法, 一种是酸法浸出工艺, 一种是碱法浸出工艺, 并在常规碱法浸出工艺中衍化出 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 浸出工艺。独联体国家基本上采用酸法浸出工艺, 美国等国家主要采用碱法浸出工艺; 我国先期建设的地浸采铀矿山主要采用酸法浸出^[6], H_2SO_4 为主要浸出剂, 后期新建矿山多采用 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 浸出工艺^[7]。酸法地浸和 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 地浸采铀过程, 砂岩铀矿中伴生钍协同铀浸出进入地浸液。

目前, 乌兹别克斯坦对砂岩铀矿地浸液中钍的综合回收已有较多研究, 能实现砂岩铀矿浸出液中

[收稿日期] 2025-12-29 [修订日期] 2026-02-05

[录用日期] 2025-02-09 [出版日期] 2026-06-01

[收稿日期] 易爱飞, 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为铀矿冶。

[基金项目] 中国铀业有限公司-东华理工大学核资源与环境国家重点实验室联合创新基金项目(2023 NRE-LH-22)。

铀钍分离提取^[8,9];国内对砂岩铀矿伴生元素钍的回收研究处于起步阶段,主要聚焦铀钍的超声波强化协同浸出^[10],但对地浸液中钍提取回收缺乏详细研究。在酸法地浸过程中,由于矿物溶蚀^[11]和溶质运移过程中部分沉淀物作用导致孔隙的堵塞^[12],易造成铀钍浸出率低的问题。本研究以某地含钍砂岩铀矿为研究对象,针对酸法浸出体系堵塞孔道铀钍浸出率低问题,基于氨基三乙酸呈酸性特征以及能络合钙、铁离子效应,降低硫酸钙、铁相沉淀物生成缓解堵塞,从而强化浸出铀钍原理,创新性提出低硫酸浓度条件下氨基三乙酸强化铀、钍浸出技术,并通过单因素试验和正交试验研究氨基三乙酸作用下强化铀钍浸出规律,以指导铀钍高效综合

回收。

1 试验介绍

1.1 试验原料及试剂

试验用砂岩铀矿为某矿区采集岩心样品,经初步晾干后用木槌敲碎至自然粒度,粒径<0.5 mm 占 77.1%,采用荧光半定量分析(XRF)检测其化学组成,结果见表 1。通过自然晾干后混匀缩分制得试验矿样。

由化学定量分析可知原矿含总 U 为 171 $\mu\text{g/g}$,含 U^{6+} 123 $\mu\text{g/g}$,计算得出含 U^{4+} 48 $\mu\text{g/g}$,原矿中 U^{6+} 占总铀比例为 71.9%, $\text{U}^{6+}/\text{U}^{4+}$ 含量比值为 2.56。原矿含 Sc 4.02 $\mu\text{g/g}$ 。

表 1 原矿样品 XRF 分析结果(质量分数)

Table 1 XRF analysis results of raw ore sample(mass fraction)

%

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₃
含量	75.3	13.7	4.01	2.82	1.37	1.04	0.571	0.499	0.369	0.085
成分	ZnO	WO ₃	Cl	U	MnO	ZrO ₂	Rb ₂ O	SrO	Cr ₂ O ₃	CuO
含量	0.049	0.043	0.04	0.017	0.015	0.014	0.014	0.013	0.008	0.005

本试验研究所用的试剂包括:浓硫酸(H_2SO_4 ,分析纯,纯度 $\geq 98\%$),氨基三乙酸($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$,分析纯,纯度 $\geq 99.0\%$),氟碳表面活性剂为市售工业级。按试验用量要求,用去离子水配制相关试剂的水溶液。

1.2 试验设备与分析仪器

主要试验设备包括:数显恒速振荡器(HY-2B),电子天平(梅特勒托利多 ME204E),水浴加热锅(HP550-S)。

分析仪器包括:X 射线荧光光谱仪(德国布鲁克 S4 Pioneer),电感耦合等离子体光谱仪(美国赛默飞 ICAP-7400),电感耦合等离子体质谱仪(美国铂金埃尔默 NexION 350X)。

1.3 试验方法

本研究预先考察单因子氨基三乙酸浓度、硫酸浓度和氟碳表面活性剂浓度对铀钍浸出率的影响,以期找到合适的两水平,用于指导正交试验因子水平设计,找到有益于铀钍浸出的优化参数,提高铀钍浸出率。

1)浸出剂配制。按试验要求计算并称量氨基三乙酸和量取硫酸或氟碳表面活性剂,将其置于洁净 500 mL 三角瓶中,搅拌均匀。部分试剂溶液配制需要在水浴锅中 $60^\circ\text{C}(\pm 2^\circ\text{C})$ 恒温搅拌加热 1 h,待溶

液冷却至常温后,用于浸出试验。

2)浸出试验步骤。称取 60.00 g(± 0.05 g)砂岩铀矿矿样,置于三角瓶中,并按液固比 $L:S=5:1$ 加入浸出剂溶液,将加有矿样和浸出剂的三角瓶置于数显恒速振荡器中,室温,振荡 1 d 后完成浸出,固液分离,用去离子水洗涤滤渣,得滤液,量取滤液体积。取滤液样品分析铀、钍浓度,按公式(1)计算铀、钍浸出率。

$$\eta = (C_1 \times V_1) / (C_s \times M_s) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_1 为浸出液中有价金属的浓度,mg/L; V_1 为滤液体积,L; C_s 为矿石中有价金属的品位,mg/g; M_s 为用于浸出反应原矿石的质量,g。

3)分析方法。浸出液中铀钍浓度委托核工业化工冶金研究院分析中心(CNAS 认证)完成,铀、钍检测方法参照标准 HJ 700-2014,分析结果标准误差控制在 5% 以内。

正交试验设计、线性回归等采用 Minitab 试验版完成。

1.4 浸出铀钍化学反应式

砂岩铀矿中伴生钍,在酸法地浸和 CO_2+O_2 地浸采铀过程中,钍协同铀浸出进入地浸液,相关化学反应式见表 2^[10]。

表2 酸法地浸和CO₂+O₂地浸工艺中铀、钪浸出化学反应式Table 2 Chemical principles of uranium and scandium leaching by acid in-situ leaching and CO₂+O₂ in-situ leaching

方法	内容	化学方程式	
酸法地浸	浸钪化学原理	$\text{Sc}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	(2)
		$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$	(3)
	浸铀化学原理	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	(4)
		$\text{UO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	(5)
		$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{UO}_2\text{SO}_4$	(6)
		$\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_4^{2-} = [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	(7)
		$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-} + \text{SO}_4^{2-} = [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$	(8)
		$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$	(9)
CO ₂ +O ₂ 地浸	浸钪化学原理	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	(10)
		$\text{Sc}_2\text{O}_3 + 4\text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+ = 2\text{Sc}(\text{CO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	(11)
	浸铀化学原理	$\text{UO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	(12)
		$\text{UO}_3 + 2\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	(13)
		$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	(14)
		$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	(15)
		$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + \text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	(16)
		$2\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_6\text{O}_6 + 3\text{CaCO}_3(\text{s}) = 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{Ca}^{2+}$	(17)
氨基三乙酸减缓沉淀生成强化浸出铀钪化学原理		$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	(18)
		$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4(\text{s})$	(19)
		$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{3-} + \text{Ca}^{2+} = [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{Ca}]^-$	(20)

2 结果与讨论

2.1 氨基三乙酸对铀、钪浸出的影响

为研究低酸体系氨基三乙酸发挥的作用,分别开展变量氨基三乙酸(NTA)浓度0.25~2.0 g/L与变量硫酸浓度0.25~2.0 g/L独立浸出以及硫酸2.0 g/L条件下变量NTA浓度浸出研究,通过三种体系对比铀钪浸出率、浸出液pH和Eh变化,铀钪浸出率、杂质溶出结果如图1(a)和图1(b)所示。

由图1(a)可知,当 $C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}=0.25\sim 2.0$ g/L时,铀、钪浸出率随 H_2SO_4 浓度提高而增高,铀浸出率由11.3%增高至56.2%,钪浸出率由1.1%提高至5.7%; $C_{(\text{NTA})}=0.25\sim 2.0$ g/L时,铀、钪浸出率随NTA浓度提高而增高,铀浸出率由9.5%增高至62.1%,钪浸出率由4.1%提高至17.2%;硫酸浓度2.0 g/L、 $C_{(\text{NTA})}=0.25\sim 2.0$ g/L时,随NTA浓度提高,铀、钪浸出率变化不显著,铀浸出率在67.8%~74.7%范围内变化,钪浸出率在13%~14%范围内变化。

由图1(a)可知,当硫酸独立浸出体系 $C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ 或NTA独立浸出体系 $C_{(\text{NTA})}$ 在0.25~1.0 g/L范围时,铀

浸出率排序为:混合浸出体系 $\eta_{(\text{NTA} + 2.0 \text{ g/L } \text{H}_2\text{SO}_4)} > \text{硫酸独立浸出体系 } \eta_{\text{H}_2\text{SO}_4} > \text{NTA独立浸出体系 } \eta_{\text{NTA}}$ 。当硫酸独立浸出体系 $C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ 或NTA独立浸出体系 $C_{(\text{NTA})}$ 在1.0~2.0 g/L范围时,铀浸出率排序为:混合浸出体系 $\eta_{(\text{NTA} + 2.0 \text{ g/L } \text{H}_2\text{SO}_4)} > \text{NTA独立浸出体系 } \eta_{(\text{NTA})} > \text{硫酸独立浸出体系 } \eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 。当硫酸独立浸出体系 $C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ 或NTA独立浸出体系 $C_{(\text{NTA})}$ 在0.25~1.12 g/L范围时,铀浸出率关系为:混合浸出体系 $\eta_{(\text{NTA} + 2.0 \text{ g/L } \text{H}_2\text{SO}_4)} > \text{NTA独立浸出体系 } \eta_{(\text{NTA})} + \text{硫酸独立浸出体系 } \eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$,表明硫酸和NTA发挥了协同浸出铀作用。当硫酸独立浸出体系 $C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ 或NTA独立浸出体系 $C_{(\text{NTA})}$ 在1.12~2.0 g/L范围时,铀浸出率关系为:混合浸出体系 $\eta_{(\text{NTA} + 2.0 \text{ g/L } \text{H}_2\text{SO}_4)} < \text{NTA独立浸出体系 } \eta_{\text{NTA}} + \text{硫酸独立浸出体系 } \eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$,表明此条件下NTA与硫酸混合发挥浸出铀作用减弱,主要原因是 H_2SO_4 2.0 g/L时,NTA溶解度降低析出,部分NTA未发挥强化浸出效果。

由图1(b)可知,NTA独立作用体系中,在NTA浓度0.25~2.0 g/L范围内,随着NTA浓度逐渐升高,

浸出液pH逐渐下降,由3.6降至2.4;硫酸独立作用体系中,在 H_2SO_4 浓度0.25~2.0 g/L范围内,随着硫酸浓度逐渐升高,浸出液pH逐渐下降,由4.1降至1.9;NTA与硫酸(H_2SO_4 2.0 g/L)混合作用体系中,在NTA浓度0.25~2.0 g/L范围内,随着NTA浓度逐渐升高,浸出液pH几乎无变化,pH稳定在1.8左右。同时,当 H_2SO_4 或NTA浓度在0.25~0.72 g/L

时,浸出液Eh高低排序为 $\text{NTA}+2.0 \text{ g/L } \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NTA}$,表明此时硫酸溶蚀矿物作用使浸出液带电离子增多,电势增高;当 H_2SO_4 或NTA浓度在0.72~2.0 g/L时,浸出液Eh高低排序为 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NTA}+2.0 \text{ g/L } \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NTA}$,而NTA混合浸出体系中铀浸出率却高于单独硫酸作用体系,推测NTA和硫酸浸出铀化学路径可能存在差异。

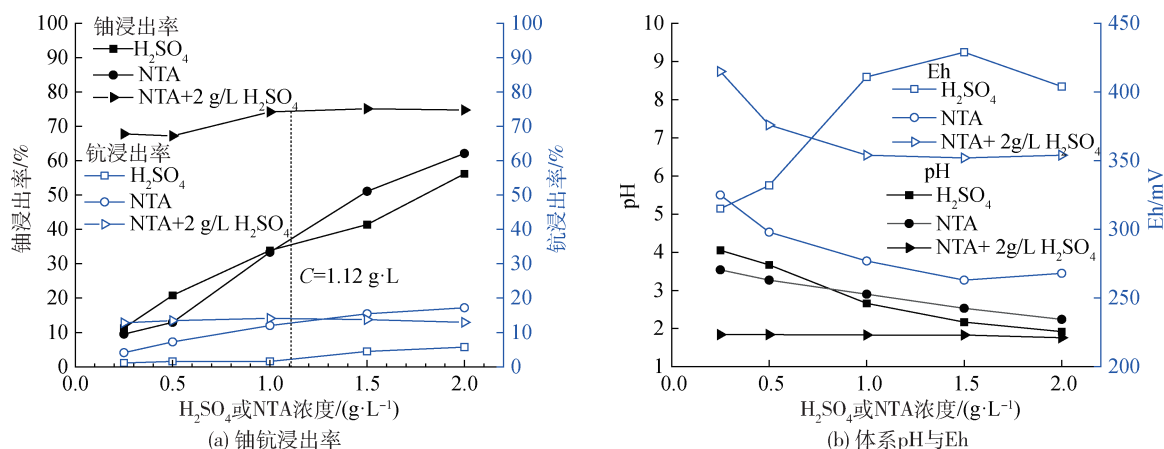


图1 NTA与 H_2SO_4 对铀、钪浸出率及体系pH和Eh的影响

Fig. 1 Comparison of the effects of NTA and H_2SO_4 on the leaching rate of uranium, scandium and pH, Eh of the system

2.2 氟碳表面活性剂浓度对铀、钪浸出的影响

在硫酸浓度2.0 g/L条件下,考察氟碳表面活性剂(浓度0.5~2.0 g/L)对铀钪浸出率影响;对比无硫酸添加情况下,同时考察氟碳表面活性剂(浓度0.5~2.0 g/L)独立作用对铀钪浸出率影响,试验结果如图2所示。

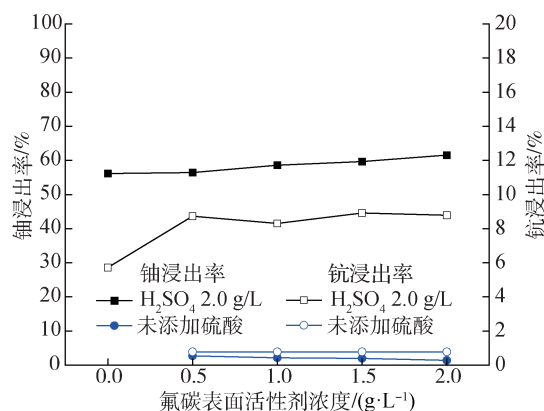


图2 氟碳表面活性剂浓度对铀钪浸出影响结果

Fig. 2 Effect of fluorocarbon surfactant concentration on uranium and scandium leaching results

由图2可知,当硫酸浓度为2.0 g/L时,随着氟碳表面活性剂浓度升高,铀浸出率在56%小幅度提升至61%,钪浸出率由5%提升至8%;当不添加硫酸时,氟碳表面活性剂单独作用时铀钪浸出率极低,铀浸出率约2%,钪浸出率约1%,说明当前试验条件下氟碳表面活性剂强化铀钪浸出作用不显著,但出于实际地层岩性,强化地层孔隙孔道的沟通联通,试验时仍考虑加入氟碳表面活性剂。

2.3 氨基三乙酸与硫酸交互对铀钪浸出的影响

针对氟碳表面活性剂浓度(A)、氨基三乙酸浓度(B)、硫酸浓度(C)、浸出时间(D)四因子,对应分别设定二水平条件:(0,0.5)、(0,2)、(0,2)、(1,6),设计四因子二水平正交试验方案并进行试验,试验结果见表3。

2.3.1 铀浸出率分析

2.3.1.1 铀浸出率线性回归分析

根据表3铀浸出率、钪浸出率结果,利用Minitab软件对主要因子与铀、钪浸出率建立数学方程,优化响应。对铀浸出率影响因子分析,结果见表4和表5。

表3 四因子二水平正交实验设计表

Table 3 Four-factor two-level orthogonal experimental design

运行序号	氟碳表面活性剂浓度/(g·L ⁻¹)	氨基三乙酸浓度/(g·L ⁻¹)	硫酸浓度/(g·L ⁻¹)	浸出时间/h	U/%	Sc/%
No.1	0.25	1	1	3.5	0.3	1.6
No.2	0.00	0	2	1.0	43.8	6.9
No.3	0.25	1	1	3.5	0.2	1.6
No.4	0.00	0	0	1.0	49.5	15.9
No.5	0.25	1	1	3.5	44.9	8.1
No.6	0.00	2	2	1.0	47.0	17.8
No.7	0.50	0	0	6.0	52.7	9.1
No.8	0.50	2	0	6.0	54.6	15.5
No.9	0.00	0	2	6.0	57.3	15.4
No.10	0.00	2	0	6.0	0.3	1.6
No.11	0.50	2	0	1.0	66.7	19.8
No.12	0.50	0	0	1.0	50.8	9.9
No.13	0.50	2	2	1.0	34.4	11.7
No.14	0.25	1	1	3.5	31.7	12.6
No.15	0.50	2	2	6.0	43.5	13.6
No.16	0.00	0	0	6.0	54.3	16.6
No.17	0.00	2	0	1.0	52.7	17.8
No.18	0.50	0	2	1.0	40.9	1.6
No.19	0.00	2	2	6.0	61.0	15.2
No.20	0.50	0	2	6.0	63.7	16.9

由表4可以看出,模型 $P < 0.0001$,说明模型非常显著。调整后的 R^2 (ADJ. R^2)值为0.828(表5),说明该回归模型能较好解释不同条件对铀浸出率的影响程度。从P值可知,氨基三乙酸浓度和硫酸浓度对铀浸出率的影响极显著($P < 0.0001$)(表4),浸出时间的影响二次项显著($0.01 < P < 0.05$)。由F值可知,对铀浸出率的影响程度为氟碳表面活性剂浓度 < 浸出时间 < 氨基三乙酸浓度 < 硫酸浓度,即硫酸浓度对铀浸出率的影响程度大于氨基三乙酸浓度和浸出时间。

2.3.1.2 铀浸出率标准化效应 Pareto图分析

用 Minitab 软件绘制铀浸出率标准化效应 Pareto图(图3(a)),用于显示从最大效应到最小效应的标准化效应的绝对值,并绘制统计显著性的参考线。图3(a)展示了主效应和交互作用效应的相对量值,图中的参考线表示显著性水平,通常为0.05,超出此线的效应被认为是显著的。由图3(a)可以识别出影响铀浸出率的重要因素为硫酸浓度、氨基三乙酸浓度和浸出时间。

已编码系数可以用来确定对响应具有统计意义显著效应的项,铀浸出率响应已编码系数表见表6。要确定响应与模型中每个项之间的关联在统计意义上是否显著,通过该项的P值与显著性水平进行比较以评估原假设。原假设声明该项的系数等于零,这意味着该项与响应之间没有关联。通常,显著性水平(用 α 或alpha表示)为0.05即可。显著性水平0.05指示在实际上不存在关联时的风险为5%。

表6中,氨基三乙酸浓度、硫酸浓度和浸出时间对应P值均小于0.05,表明三个因子对铀浸出率响应具有统计意义显著效应,与Pareto分析结果一致。交互因子氨基三乙酸浓度×硫酸浓度和硫酸浓度×浸出时间对应P值分别为0.108和0.279,均大于0.05,表明两组交互因子对铀浸出率响应无统计意义显著效应。

2.3.1.3 铀浸出率与因子线性回归方程模型

绘制铀浸出率残差图3(b)。通过残差图能够直观发现真实值与预测值之间的差异或垂直距离,

表 4 铀浸出率影响因子分析

Table 4 Analysis of factors affecting uranium leaching

来源	自由度(DF)	Adj SS*	Adj MS*	F 值*	P 值*
模型	8	6 997.47	874.68	12.43	0
线性	4	6 144.55	1 536.14	21.84	0
A 氟碳表面活性剂浓	1	101.39	101.39	1.44	0.255
B 氨基三乙酸浓度	1	1 839.04	1 839.04	26.14	0
C 硫酸浓度	1	3 675.52	3 675.52	52.25	0
D 浸出时间	1	528.6	528.6	7.51	0.019
2 因子交互作用	3	328.27	109.42	1.56	0.256
氨基三乙酸浓度*硫酸浓度	1	214.87	214.87	3.05	0.108
氨基三乙酸浓度*浸出时间	1	22.2	22.2	0.32	0.586
硫酸浓度*浸出时间	1	91.21	91.21	1.3	0.279
曲线	1	524.65	524.65	7.46	0.02
残差误差	11	773.87	70.35		
合计	19	7 771.34			

注: Adj SS 为调整后的平方和; Adj MS 为调整均方; F 值为两个均方的比值[效应项/误差项]; P 值为统计学中用于衡量结果显著性的一种指标。

表 5 铀浸出率响应模型汇总

Table 5 Summary of uranium leaching rate response model

S	R-sq (调整)	R-sq 预测
8.39	82.8%	60.6%

通过真实值与预测值之间的差异来对回归模型进行评估。残差图可以作为图形分析方法对回归模型进行评估、获取模型的异常值, 同时还可以检查模型是否是线性的, 以及误差是否随机分布。

通过 Minitab 分析构建铀浸出率模型, 见式(21)。

$$\text{铀浸出率}/\% = -0.46 + 14.39 [\text{氨基三乙酸浓度}] + 7.46 [\text{硫酸浓度}] + 3.11 [\text{浸出时间}] \quad (21)$$

2.3.2 钬浸出率分析

2.3.2.1 钬浸出率线性回归分析

对钬浸出率影响因子分析, 结果见表 7。

由表 7 可知, 模型 $P < 0.0001$, 说明模型非常显著。调整后的 R^2 (ADJ. R^2) 值为 0.957 (表 8), 说明该回归模型能较好解释不同条件对钬浸出率的影响

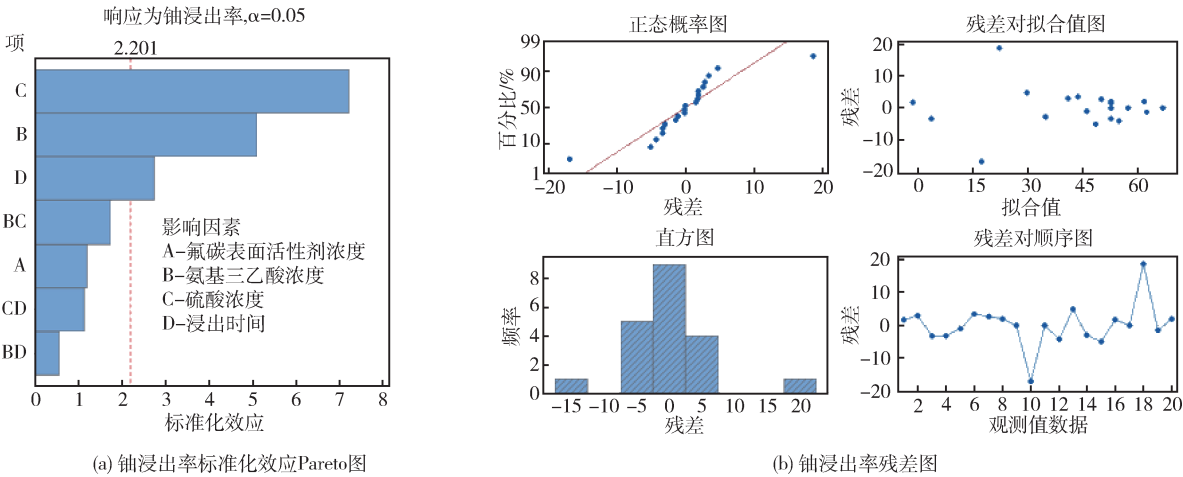


图 3 铀浸出率标准化效应 Pareto 图及铀浸出率残差图

Fig. 3 Pareto chart of standardized effect on uranium leaching rate and residual plot of uranium leaching rate

程度。从P值可知,硫酸浓度对钪浸出率的影响极显著($P < 0.0001$),浸出时间的影响二次项显著($0.01 < P < 0.05$)。由F值可知,对钪浸出率的影响

程度为 氟碳表面活性剂浓度 < 氨基三乙酸浓度 < 浸出时间 < 硫酸浓度。

表6 铀浸出率响应已编码系数

Table 6 Uranium leaching rate response encoded coefficients

项	效应	系数	系数标准误差	T值	P值	方差膨胀因子
常量		39.95	2.1	19.05	0.000	1.00
氟碳表面活性剂浓度	-5.03	-2.52	2.1	-1.2	0.255	1.00
氨基三乙酸浓度	21.44	10.72	2.10	5.11	0.000	1.00
硫酸浓度	30.31	15.16	2.1	7.23	0.000	1.00
浸出时间	11.5	5.75	2.1	2.74	0.019	1.00
氨基三乙酸浓度*硫酸浓度	-7.33	-3.66	2.1	-1.75	0.108	1.00
氨基三乙酸浓度*浸出时间	-2.36	-1.18	2.1	-0.56	0.586	1.00
硫酸浓度*浸出时间	-4.78	-2.39	2.1	-1.14	0.279	1.00

表7 钪浸出率影响因子分析

Table 7 Analysis of factors affecting scandium leaching rate

来源	自由度(DF)	Adj SS	Adj MS	F值	P值
模型	7	691.26	98.75	21.11	0
线性	3	544.2	181.40	42.53	0
A 氟碳表面活性剂浓度	1	31.99	31.99	5.64	0.098
B 氨基三乙酸浓度	1	40.54	40.54	7.15	0.075
C 硫酸浓度	1	695.23	695.23	122.57	0
D 浸出时间	1	197.1	197.1	34.75	0.005
2因子交互作用	3	22.37	7.457	4.66	0.022
氨基三乙酸浓度*硫酸浓度	1	16.57	16.57	10.36	0.007
氨基三乙酸浓度*浸出时间	1	5.24	5.24	3.28	0.564
硫酸浓度*浸出时间	1	0.563	0.563	0.35	0.564
曲线	1	124.69	124.69	77.94	0.000
残差误差	12	19.20	1.6		
合计	19	710.458			

表8 钪浸出率响应模型汇总

Table 8 Summary of scandium leaching rate response model

S	R-sq	R-sq(调整)	R-sq 预测
1.26	97.3%	95.7%	92.0%

2.3.2.2 钪浸出率标准化效应 Pareto 图分析

绘制钪浸出率标准化效应 Pareto 图(图4(a)),由图4(a)可以识别出影响钪浸出率的重要因素为硫酸浓度和浸出时间。钪浸出率响应已编码系数表见表9。表9中,硫酸浓度对应P值小于0.05,表

明硫酸浓度对钪浸出率响应具有统计意义显著效应,浸出时间对应P值为0.005,表明浸出时间对钪浸出率响应具有二次项显著效应。

2.3.2.3 钪浸出率与因子线性回归方程模型

绘制钪浸出率残差图4(b),通过Minitab分析构建钪浸出率模型,见式(22)。

$$\text{钪浸出率}/\% = 14.35 + 6.59[\text{硫酸浓度}] + 3.51[\text{浸出时间}] + 2.62[\text{硫酸浓度}] \times [\text{浸出时间}] - 4.6[\text{氨基三乙酸浓度}] \times [\text{硫酸浓度}] \quad (22)$$

2.3.3 响应优化器

在构建的铀浸出率/钪浸出率与因子线性回归

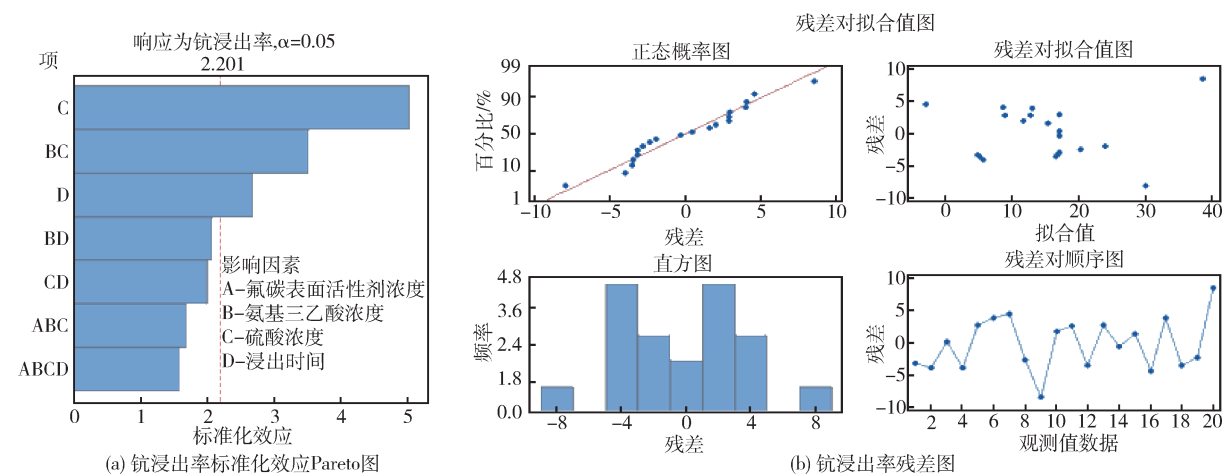


图4 铈浸出率标准化效应 Pareto 图及铈浸出残差图

Fig. 4 Standardized effect pareto chart and residual plot of scandium leaching rate

表9 铈浸出率响应已编码系数

Table 9 Encoded coefficients of scandium leaching rate response

项	效应	系数	系数标准误差	T值	P值	方差膨胀因子
常量		14.348	0.595	24.1	0.000	
氟碳表面活性剂浓度	2.828	1.414	0.595	2.37	0.098	1.00
氨基三乙酸浓度	3.184	1.592	0.595	2.67	0.075	1.00
硫酸浓度	13.184	10.72	0.595	7.79	0.000	1.00
浸出时间	7.02	1.076	0.595	3.4	0.005	1.00
氟碳表面活性剂浓度×氨基三乙酸浓度	-3.613					
氨基三乙酸浓度×硫酸浓度	2.012	-1.02	0.595	-3.22	0.007	1.00
氟碳表面活性剂浓度×浸出时间	3.254					
氨基三乙酸×浸出时间	-9.203	0.57	0.595	1.81	0.095	1.00
硫酸×浸出时间	-3.641	0.188	0.595	0.59	0.564	1.00

方程模型的基础上,通过响应优化器铈浸出率与钪浸出率望大特性,获得优化因子水平(图5)。由图5可知,在氨基三乙酸浓度(Aminotri)2.0 g/L、硫酸浓度(Sulfuric)2.0 g/L条件下,浸出6 h,铈浸出率最大为66.9%、钪浸出率最大为18.7%。

3 结论

针对伴生钪砂岩铈矿硫酸浸出体系孔道堵塞问题,本研究创新提出低硫酸酸浓度下有机配位体氨基三乙酸(NTA)强化铈钪浸出技术,并在单因素试验基础上,设计了正交试验,采用响应优化器对拟合模型进行优化,得到最佳工艺参数。

1)硫酸独立作用体系中,当C(H₂SO₄)=0.25~2.0 g/L时,在液固比5:1、常温浸出1 d的条件下,随H₂SO₄浓度提高,铈浸出率由11.3%增高至56.2%,

钪浸出率由1.1%提高至5.7%。

2)NTA独立作用体系中,当C(NTA)=0.25~2.0 g/L时,在液固比5:1、常温浸出1 d的条件下,随NTA浓度提高,铈浸出率由9.5%提高至62.1%,钪浸出率由4.1%提高至17.2%。

3)正交实验结果表明,影响铈浸出率的重要因素依次为硫酸浓度、浸出时间和氨基三乙酸浓度;影响钪浸出率的重要因素为硫酸浓度和浸出时间。铈浸出率模型为:铈浸出率/%=-0.46+14.39[氨基三乙酸浓度]+7.46[硫酸浓度]+3.11[浸出时间];钪浸出率模型为:钪浸出率/%=14.35+6.59[硫酸浓度]+3.51[浸出时间]+2.62硫酸浓度×[浸出时间]-4.6[氨基三乙酸浓度]×[硫酸浓度]。

4)通过响应优化器分析,获得试验范围内最优水平工艺。在氨基三乙酸浓度2.0 g/L、硫酸浓度

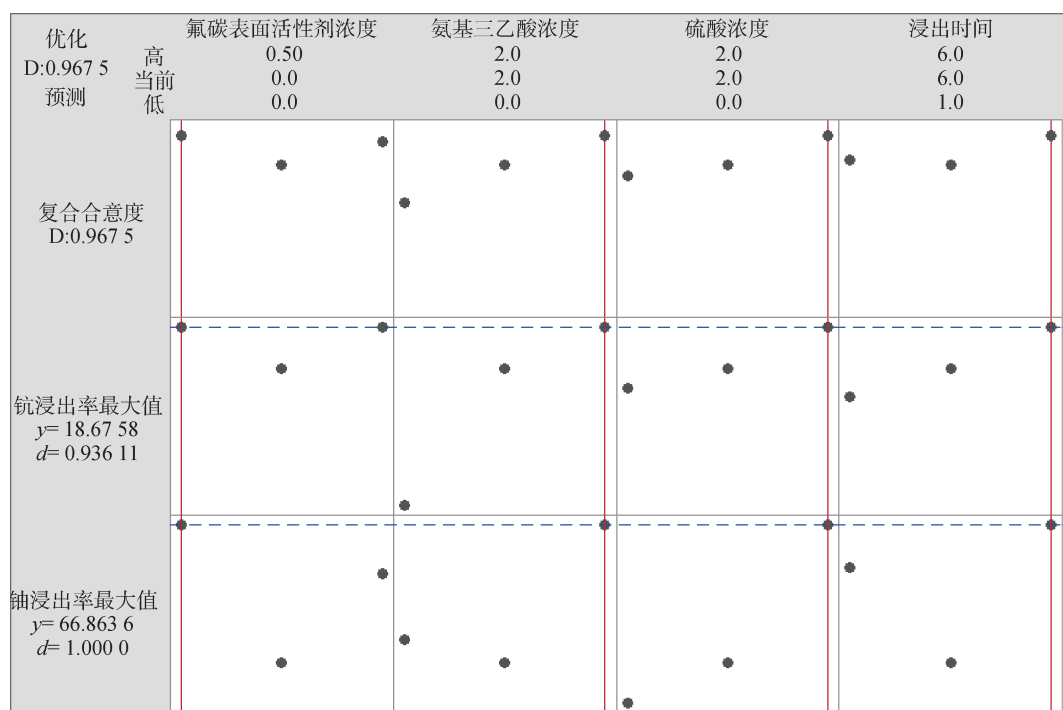


图5 铀钪浸出率响应优化器

Fig. 5 Uranium or scandium leaching response optimizer

2.0 g/L条件下,浸出6 h,铀浸出率最大为66.9%、钪浸出率最大为18.7%。

[参考文献]

- [1] 陈祖伊,郭庆银. 砂岩型铀矿床层间氧化带前锋区稀有元素富集机制[J]. 铀矿地质, 2010, 26(01): 1-8.
CHEN Zuyi, GUO Qingyin. The mechanism of rare elements concentration in the redox front area of interlayer oxidation type sandstone-hosted uranium deposits[J]. Uranium Geology, 2010, 26(01): 1-8.
- [2] SEREDKIN M, ZABOLOTSKY A, JEFFRESS G. In situ recovery, an alternative to conventional methods of mining: Exploration, resource estimation, environmental issues, project evaluation and economics[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 79: 500-514.
- [3] HE Fei, GAO Likun, CHEN Long, et al. Study on the mechanism and kinetics of sulfuric acid leaching scandium from rich scandium anatase[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2022, 58(3): 146-171.
- [4] WANG Weiwei, PRANOLO Yoko, CHENG Chuyong. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1-2): 100-108.
- [5] ZHANG Yanjun, ZHAO Hongbo, SUN Mengln, et al. Scandium extraction from silicates by hydrometallurgical process at normal pressure and temperature[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(1): 709-717.
- [6] 龙红福,徐屹群,阳奕汉,等. O₂氧化酸法地浸采铀工艺的研究与应用[J]. 铀矿冶, 2022(4), 43-49.
LONG Hongfu, XU Yiqun, YANG Yihan, et al. Research and application of O₂ oxidation process in acidin-situ leaching uranium[J]. Uranium mining and metallurgy, 2022(4), 43-49.
- [7] 袁新. 蒙其古尔铀矿 CO₂+O₂地浸中的溶质运移与孔隙演化特征[D]. 东华理工大学, 博士学位论文, 2023.
YUAN Xin. Solution transport and pores evolution in CO₂+O₂ ISL uranium at Mengqiguer deposit [D]. A Dissertation Submitted to East China University of Technology for Master's Degree, 2023.
- [8] 卡里莫夫 X. K, 等. 乌兹别克斯坦共和国乌奇库杜克型铀矿床[M]. 北京:核工业总公司地质总局, 1996.
KARIMOV X K, et al. The Uch-Kuduk uranium deposit in the Republic of Uzbekistan [M]. Beijing: General Bureau of Geology, China National Nuclear Corporation, 1996.
- [9] 尹志民,潘清林,姜锋,等. 钪和含钪合金[M]. 长沙:中南大学出版社, 2007.
YIN Zhiming, PAN Qinglin, JIANG Feng, et al. Scandium and its aoolys[M]. Changsha: Central South University Press, 2007.
- [10] 孔德悬. 某砂岩型铀矿石渣样中铀、钪强化浸出特征及动力学研究[D]. 江西: 东华理工大学, 2023.
KONG Dexuan. Study on the characteristics and kinetics of uranium and scandium enhanced leaching in a sandstone-type uranium ore tailings sample[J]. Jiangxi: East China University of Technology, 2023.
- [11] ZHAO Lixin, DENG Jinxun, XU Ying, ZHANG Chong.

- Mineral alteration and pore-plugging caused by acid in situ leaching: a case study of the Wuyier uranium deposit, Xinjiang, NW China [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2018, 11(22): 707. DOI: 10.1007/s12517-018-4064-712
- [12] 李衡, 周义朋. 地浸采铀溶质运移研究进展及展望[J]. *稀有金属*, 2019, 43(3): 319-330. DOI: 10.13373/j.cnki.cjrm.

xy18120015.

LI Heng, ZHOU Yipeng. Progress and prospect of research on solute transport during in-situ leaching of uranium[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2019, 43(3): 319-330. DOI: 10.13373/j.cnki.cjrm.xy18120015.

Synergistic leaching of uranium and scandium enhanced by aminotriacetic acid

YI Aifei^{1,2,3}, XU Guolong^{1,2}, TAN Yuhua^{1,2}, LIAO Wensheng^{1,2}, SU Xuebin^{1,2}

(1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, Beijing 101149, China;

2. National Key Laboratory of Uranium Resources Exploration-Mining and Nuclear Remote Sensing, Beijing 100029, China;

3. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, China Uranium Co., Ltd-East China, Nanchang 330013, China)

Abstract: Taking the northern by-product scandium sandstone uranium ore as the research object, this study addresses the problem of low uranium leaching rates caused by pore blockage in high-acid leaching systems. An innovative method is proposed using the organic chelating agent nitrilotriacetic acid (NTA) under low acid concentration to enhance the co-leaching of uranium and scandium, aiming to improve the co-leaching of uranium and scandium. Research on the NTA-enhanced co-leaching of uranium and scandium was conducted using northern by-product scandium sandstone uranium ore as the subject. The effects of single factors on leaching were examined, including sulfuric acid concentration, nitrilotriacetic acid concentration, fluorinated surfactant concentration, and leaching time. Based on this, a four-factor two-level orthogonal design experiment was carried out. Through linear regression analysis and standardized effect Pareto chart analysis, the factors significantly affecting the uranium and scandium leaching were identified, and a linear regression equation model correlating leaching with each factor was constructed. The results indicate that, taking $P < 0.0001$ as the criterion, sulfuric acid concentration has a significantly greater effect on uranium leaching than leaching time and NTA concentration; the important factors affecting scandium leaching are sulfuric acid concentration and leaching time. Based on the identified significant factors ($P < 0.0001$) and significant quadratic factors ($0.01 < P < 0.05$), the equation model for uranium leaching as a function of the factors was established: $\text{Uranium leaching}/\% = -0.46 + 14.39[\text{NTA concentration}] + 7.46[\text{Sulfuric acid concentration}] + 3.11[\text{Leaching time}]$. The equation model for scandium leaching is: $\text{Scandium leaching}/\% = 14.35 + 6.59[\text{Sulfuric acid concentration}] + 3.51[\text{Leaching time}] + 2.62[\text{Sulfuric acid concentration}] \times [\text{Leaching time}] - 4.6[\text{NTA concentration}] \times [\text{Sulfuric acid concentration}]$. Through response optimizer analysis, the optimal process level within the experimental range was obtained. Under conditions of 2.0 g/L amino tricarboxylic acid concentration and 2.0 g/L sulfuric acid concentration with a leaching time of 6 hours, uranium leaching reached 66.9% and scandium leaching reached 18.7%. The equation model constructed in this study can be used to evaluate the impact of different parameter factor levels on uranium and scandium leaching rates. When guiding practical applications, it is also necessary to consider the effect of amino tricarboxylic acid on uranium extraction from water-based resin.

Keywords: scandium sandstone uranium ore; uranium; scandium; synergistic leaching; sulfuric acid + amino triacetic acid; fluorocarbon surfactant Orthogonal experiment; Response optimizer