

P204 协同萃取磷酸介质中铀的工艺与动力学

张佳宇,牛玉清,康绍辉,叶开凯,任 燕,曹令华,周志全,申浩楠

(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘要:为从磷块岩制备磷酸所得溶液中,以副产品形式回收铀,研究构建了 P204+TOPO-磺化煤油协同萃取-Fe(II)还原反萃体系,考察了萃取反应时间、磷酸浓度、萃取温度及反萃取还原铁粉用量、反萃取温度等因素的影响,确定了最优工艺条件。结果表明:铀的萃取-反萃取符合扩散控制-相内反应规律,萃取反应表观活化能为 34.76 kJ/mol,反萃取反应表观活化能为 40.289 kJ/mol,体系同时受到传质与化学反应控制;最优萃取条件为室温,萃取时间 6 min,磷酸浓度 3.5 mol/L, $V_O/V_A=1/5$;最优反萃取条件为温度 323.15 K,反萃取时间 10 min,磷酸浓度 5 mol/L,还原铁粉用量为理论用量的 10 倍, $V_O/V_A=5/1$;在最优条件下,铀萃取率为 96%,反萃取率为 81.3%。

关键词:湿法磷酸;萃取;P204;铀;亚铁还原反萃取

中图分类号:TF804.2;TL212

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2026)03-0392-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.03.014

根据国际原子能机构(IAEA)矿床分类方案和全球铀矿床数据库(UDEPO),含铀磷块岩型与不整合相关型、砂岩型和火山岩型等并列为十五大铀矿床类型,含铀磷块岩型矿床中的铀资源量在十五大铀矿床类型中位居第 2^[1],占世界铀资源储量的 22.6%^[2]。

早在 20 世纪 60 年代,国内外学者就已着手开展磷块岩中铀的回收研究,研究主要聚焦于采用萃取法从磷块岩制备磷酸所得溶液中,以副产品形式回收铀。其中,针对 P204 萃取剂的研究较为深入;但由于 P204 单一萃取剂在磷酸介质中易乳化且反萃困难等问题,因此研究人员提出了 P204+TRPO+煤油协同萃取体系^[3]、P204+TOPO+煤油萃取体系、亚铁还原双循环萃取工艺^[4]等。这些方法普遍存在运行成本较高等缺点。为降低该工艺运行成本,开展了以 P204+TOPO+煤油为萃取剂、磷酸亚铁溶液(磷酸与还原铁粉配制)为反萃剂,从磷酸介质中回收铀的研究,并通过单因素试验及热力学计算分析了 P204 与 TOPO 协同萃取铀的最佳工艺参数。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

试验原料:磷块岩浸出液(以下简称浸出液),其中磷酸浓度为 3.5 mol/L,其他组分见表 1。

表 1 浸出液中主成分分析
Table 1 Major component analysis of phosphoric acid solution

acid solution			mol/L
Fe	Al	Ca	U
0.01	0.018	0.09	1.72×10^{-4}

试验试剂:P204 萃取剂(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);TOPO(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);磺化煤油(分析纯,武汉卡诺斯科技有限公司);还原铁粉(分析纯,天津聚恒达化工有限公司);磷酸(分析纯,天津聚恒达化工有限公司)。

试验设备:ICP-OES(美国赛默飞公司),UV-2600 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司),HCJ-E 型恒温水浴锅(常州恩谊仪器有限公司),分液漏斗(天津天玻玻璃仪器有限公司),1 L 容量瓶(四川蜀玻(集团)有限责任公司)。

收稿日期:2026-03-18;修订日期:2026-04-09

基金项目:国家自然科学基金核技术联合基金资助项目(U206720,U2267225);中国核工业集团有限公司研发平台稳定支持科研项目。

第一作者简介:张佳宇(1996—),男,硕士,工程师,主要研究方向为铀纯化转化。

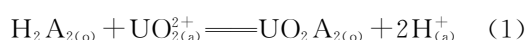
通信作者简介:牛玉清(1967—),男,硕士,正高级工程师,主要研究方向为铀纯化转化、核燃料循环。

萃取剂:0.4 mol/L P204 + 0.1 mol/L TOPO 的煤油溶液。

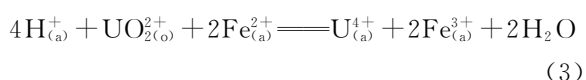
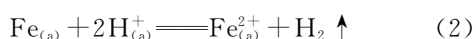
反萃剂:磷酸亚铁溶液,由不同浓度磷酸与一定理论用量还原铁粉配制而成。

1.2 试验原理

萃取原理:P204(H_2A_2)为酸性萃取剂,在磺化煤油中以二聚体形式存在。试验用浸出液中的铀以 UO_2^{2+} 形式存在^[3],P204 中 H^+ 会与 UO_2^{2+} 发生阳离子交换反应,形成稳定的中性配合物 $[UO_2A_2]$,并进入有机相,实现铀的提取^[4]。反应化学式如下:



还原铁粉与磷酸中的 H^+ 反应转化为 Fe^{2+} 。 Fe^{2+} 因具有较强还原性,可将有机相中的 UO_2^{2+} 还原为 U^{4+} 。由于磷酸对 U^{4+} 的配合能力远强于 UO_2^{2+} ,因此可形成稳定的配合物。 UO_2^{2+} 被还原为 U^{4+} 后,从有机相中释放到水相,实现铀的反萃取。反应化学式如下:



在常规溶液中,式(3)反应难以进行,原因是 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的标准电极电位($E^\ominus$)为 0.771 V^[5],高于 UO_2^{2+}/U^{4+} 电对的 $E^\ominus$ (0.334 V)^[6]。在磷酸溶液中, H_3PO_4 与 U^{4+} 和 Fe^{3+} 的配合作用改变了物质化学状态,降低了反应活化能,促使反应正向进行,且随磷酸浓度升高,使反应平衡向右侧移动^[7]。同时,反萃剂中的高浓度 H^+ 也可推动反应(3)正向进行:一方面 H^+ 作为反应物参与电子转移过程;另一方面 H^+ 与 P204 结合生成 H_2A_2 ,使 P204 的萃取活性得以恢复,实现贫有机相的循环使用^[7]。此外,高浓度磷酸根可与 U^{4+} 形成稳定配合物,从而防止 U^{4+} 水解沉淀,提高反萃液中铀的稳定性。本试验仅针对浸出液中的铀进行研究,Fe 等其他元素未涉及。

1.3 试验方法

1.3.1 萃取试验

反应前,分别将萃取剂与浸出液在恒温水浴锅中预热至设定温度;根据试验条件,将萃取剂与浸出液按设定相比充分混合,之后转移至分液漏斗静置分相(分相时间 ≤ 1 min);采用 ICP-OES 测定铀浓度,计算铀萃取率。计算公式如下:

$$E = \frac{[UO_2A_2]_{(o)} V_{(o)}}{[UO_2^{2+}]_{(a)} V_{(a)}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: E —铀萃取率,%; $[UO_2^{2+}]_{(a)}$ —浸出液铀离子初始浓度, mol/L; $V_{(a)}$ —浸出液体积, L; $[UO_2A_2]_{(o)}$ —负载有机相中铀离子平衡浓度, mol/L; $V_{(o)}$ —负载有机相体积, L。

1.3.2 反萃取试验

分别将磷酸亚铁溶液与负载有机相预热至设定温度;根据试验条件,将负载有机相与磷酸亚铁溶液按设定相比充分混合,之后转移至分液漏斗静置分相(分相时间 ≤ 1 min)。采用 ICP-OES 测定反萃液中铀浓度,计算铀反萃取率。计算公式如下:

$$S = \frac{[UO_2^{2+}]_{1(a)} V_{1(a)}}{[UO_2A_2]_{(o)} V_{(o)}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: S —铀反萃取率,%; $[UO_2^{2+}]_{1(a)}$ —反萃液中铀离子平衡浓度, mol/L; $V_{1(a)}$ —反萃液体积, L。

2 试验结果与讨论

2.1 铀萃取单因素试验

2.1.1 萃取时间对铀萃取率的影响

在萃取相比 $V_o/V_A = 1/1$ 、温度 298.15 K 条件下,考察萃取时间对铀萃取率的影响,结果如图 1 所示。

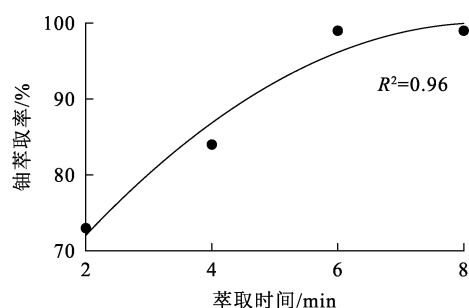


图 1 萃取时间对铀萃取率的影响

Fig. 1 Effect of extraction time on uranium extraction rate

由图 1 可知:随萃取时间延长,铀萃取率呈上升趋势;萃取时间超过 6 min 时,铀萃取率达最大值,为 99.30%,该时间比采用 P204 + TRPO 体系^[4]的萃取平衡时间(10 min)更短,原因是采用 TOPO 作为协萃剂时,磷氧键(P=O)中氧原子的孤对电子会与 $[UO_2A_2]$ 中的铀原子形成配位键,生成更稳定的三元协萃配合物 $[UO_2A_2 \cdot TOPO]$,同时 TOPO 的疏水长碳链产生空间位阻效应,抑制了磷酸根离子与 UO_2^{2+} 的接触,减少了铀-磷酸根配合物的生成,从而提升了萃取选择性与效率^[5]。由此可见,TOPO 的协萃作用加速了配合反应速率,使平衡时间显著缩

短。综合考虑萃取效率与生产效率,确定最优萃取时间为 6 min。

2.1.2 萃取相比对铀萃取率影响

在萃取时间 6 min、温度 298.15 K 条件下,考察萃取相比(V_O/V_A)对铀萃取率的影响,结果如图 2 所示。

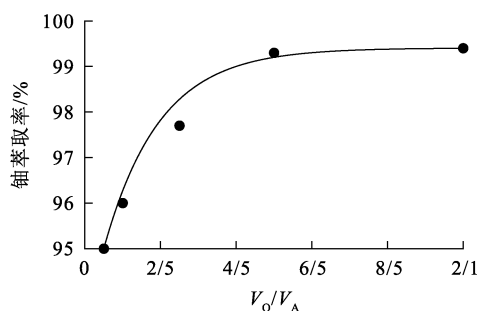


图 2 萃取相比对铀萃取率影响

Fig. 2 Effect of extraction ratio on uranium extraction rate

由图 2 可知:铀萃取率随 V_O/V_A 增大呈上升趋势;当 V_O/V_A 增至 1/1 时,铀萃取率达 99.3%; V_O/V_A 增至 2/1 时,铀萃取率升至 99.4%。这是因为随相比增大,溶液中铀与萃取剂的接触概率增加,反应主要受扩散控制影响;继续增大相比,铀萃取率变化不大,说明此时萃取反应已接近平衡,反应控制占主导。对比国外 P204 + TOPO 体系工艺(相比 $V_O/V_A=1/3\sim 1/4$)^[8],并综合考虑工业化生产成本,建议实际生产中调整相比 $V_O/V_A=1/5$,此时铀萃取率为 96%。此条件下,可在保证萃取率的同时,兼顾有机相使用效率,从而使生产成本降低。

2.1.3 磷酸浓度对萃取率影响

在萃取时间 6 min、萃取相比 $V_O/V_A=1/1$ 条件下,考察浸出液磷酸浓度对铀萃取率的影响,结果如图 3 所示。

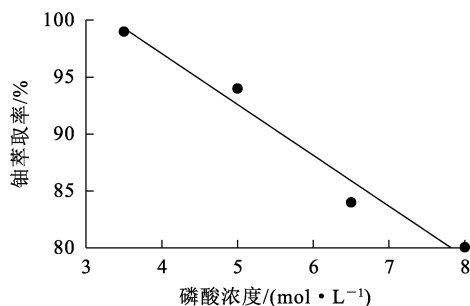


图 3 磷酸浓度对铀萃取率的影响

Fig. 3 Effect of phosphoric acid concentration on uranium extraction rate

由图 3 可知,铀萃取率随磷酸浓度升高呈显著下降趋势。这是因为随磷酸浓度升高, H^+ 浓度增大,会抑制配合反应正向进行;此外,随磷酸浓度升高,磷酸根离子浓度增大,会与 UO_2^{2+} 形成多种稳定配合物,降低游离 UO_2^{2+} 浓度^[4],从而抑制 UO_2^{2+} 与 P204 配合。在工业化生产中,湿法磷酸浓度通常为 3.5 mol/L^[2],与本试验条件相同,因此确定最优浸出液磷酸浓度为 3.5 mol/L。

2.1.4 萃取反应的表现活化能

反萃取过程的表现活化能是判断萃取控制过程的依据之一,表现活化能可通过 Arrhenius 方程计算,两边同时取对数得:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (6)$$

式中: k —反应速率常数; A —指前因子; E_a —表现活化能, kJ/mol; R —理想气体常数, 8.314 J/(mol · K); T —热力学温度, K。

在温度 303.15~333.15 K、 $V_O/V_A=1/1$ 条件下进行萃取试验,对 $\ln k-1000/T$ 进行线性拟合,结果如图 4 所示。

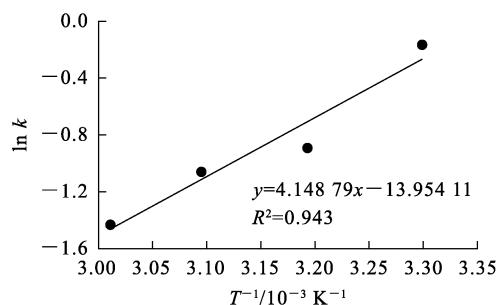


图 4 铀萃取的 $\ln k-1000/T$ 关系曲线

Fig. 4 Relationship curve of $\ln k-1000/T$ for uranium

通常情况下, $E_a < 21$ kJ/mol 时,反应过程主要受扩散控制; $E_a > 42$ kJ/mol 时,反应过程主要受化学反应控制; 21 kJ/mol $< E_a < 42$ kJ/mol 时,则反应过程由扩散和化学反应共同控制^[8]。由图 4 可知,斜率为 4.14879。将其代入式(6),求得 $E_a = 34.76$ kJ/mol,说明该反应同时受化学反应与扩散控制共同影响。萃取反应的相际扩散和相间配合化学反应为双重控速步骤:相比较小时, UO_2^{2+} 从水相扩散至液-液界面的过程为主要阻力,表现为萃取率与相比呈线性关系;萃取时间超过 6 min 后,相间配合化学反应达到热力学平衡,萃取率趋于平稳,验证了试验中确定最优萃取时

间、温度的合理性。此外,当相比较小时的萃取速率受扩散控制,其值显著低于比较大时的萃取速率,进一步佐证了上控速机制。

由式(1)可知,磷酸中铀萃取的平衡常数 K_U 表达式为:

$$K_U = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{A}_2] \cdot [\text{UO}_2^{2+}]} \quad (7)$$

反应过程中, $[\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}$ 为 0.5 mol/L, $[\text{H}^+]_{(o)}$ 为 0.17 mol/L,均远远过量于反应所需,可视为常数,由此可得条件平衡常数 K'_U 计算公式:

$$K'_U = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_2]_{(o)}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{(a)}} \quad (8)$$

将式(8)带入式(4)得

$$K'_U = \frac{E}{1-E} \quad (9)$$

ΔG 与 K'_U 关系可表示为:

$$\Delta G = -RT \ln K'_U \quad (10)$$

根据 Gibbs-Helmholtz 方程, K'_U 与 T 之间的关系式为

$$\ln K'_U = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (11)$$

式中: ΔH —萃取反应焓变, kJ/mol; R —理想气体常数, 8.314 J/(mol · K); T —热力学温度, K; C —与温度无关的常数。

通过 $\ln K'_U - 1/T$ 作图法求解 ΔH , 结果如图 5 所示。

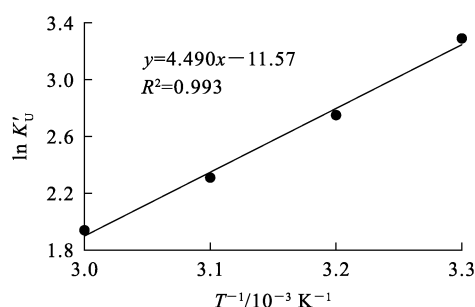


图 5 铀萃取的 $\ln K'_U - 1/T$ 关系曲线

Fig. 5 Relationship curve $\ln K'_U - 1/T$ for uranium extraction

由图 5 可知, $\ln K'_U - 1/T$ 拟合直线斜率为 4.490, 由式(11)求得 $\Delta H = -37.32$ kJ/mol。将 ΔH 代入热力学计算公式:

$$\Delta G = -RT \ln K'_U = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

得 $\Delta G = -6.767$ kJ/mol, $\Delta S = 96$ J/(mol · K)。热力学结果表明, P204-TOPO 协萃体系萃取磷酸

中铀的反应为熵驱动的放热自发反应 ($\Delta H < 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$), 温度升高不利于萃取, 根据勒夏特列原理, 温度升高会加剧铀和磷酸根的配合竞争, 与 UO_2^{2+} 形成稳定的铀-磷酸根配合物, 进一步降低游离 UO_2^{2+} 浓度, 抑制萃取反应^[9-10]。同时, 萃取过程中每萃取 1 个铀酰离子, 要向水相中释放 2 个质子, 虽因伴随铀酰离子与萃取剂分子的配合, 使体系趋于稳定, 但整体朝着更加无序状态发展, 使体系整体熵增加 ($\Delta S > 0$)。

P204+TOPO 体系在 298.15 K 下的铀萃取率达 99.30%, 高于采用单一 P204 体系在 313.15 K 下的铀萃取率 85%^[8], 说明加入 TOPO 具有显著的协同萃取作用。因此, 确定萃取温度小于 303.15 K 即可, 常温下即可自发反应, 无须额外加热。

2.2 亚铁还原反萃取单因素试验

2.2.1 反萃取温度和时间对铀反萃取率的影响

反萃取剂为 5 mol/L 磷酸与 10 倍理论用量的还原铁粉配制的磷酸亚铁溶液, 在反萃取相比 $V_O/V_A = 1/1$ 条件下, 控制温度为 303.15 ~ 333.15 K, 每 2 min 取样分析有机相与水相铀浓度。不同温度下反萃取时间对铀反萃取率的影响结果如图 6 所示。

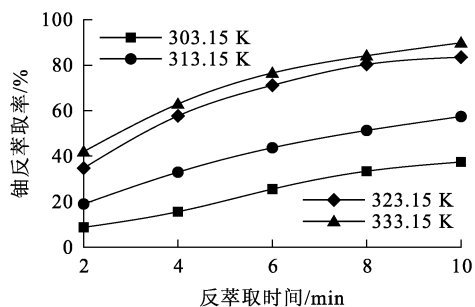


图 6 不同温度下反萃取时间对铀反萃取率的影响

Fig. 6 Effect of stripping time on stripping rate of uranium at different temperatures

亚铁还原反萃取的核心反应为 Fe^{2+} 还原 UO_2^{2+} 。反应过程中, Fe^{2+} 及 H^+ 均过量, 可视为浓度不变, 因此该反应对 UO_2^{2+} 可视为一级反应, 对应的本征微分速率方程为:

$$v = \frac{d[\text{UO}_2^{2+}]}{dt} = k_{\text{反}} \cdot [\text{UO}_2^{2+}] \quad (13)$$

式中: v —反应速率, mol/(L · min); t —反应时间, min; $k_{\text{反}}$ —一级表观反应速率常数, min^{-1} 。

对式(13)进行积分得:

$$\ln \frac{1}{1-S_t} = k_{\text{反}} \cdot t \quad (14)$$

式中: S_t —反应 t 时刻时的铀反萃取率, %; t —反萃取时间, min。

以反萃取时间为横坐标、 $\ln \frac{1}{1-S_t}$ 为纵坐标对图 6 进行一元线性回归拟合, 结果如图 7 所示。拟合直线的斜率即为 $k_{\text{反}}$ 。

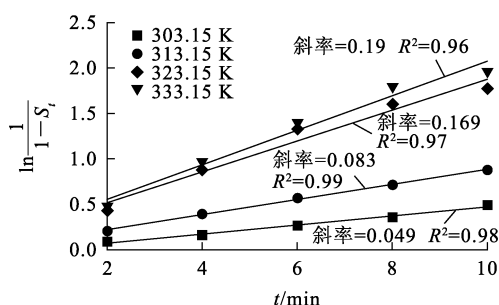


图 7 $\ln \frac{1}{1-S_t}-t$ 关系曲线

Fig. 7 Relationship curve of $\ln \frac{1}{1-S_t}-t$

对 $\ln k-1000/T$ 进行线性拟合, 结果如图 8 所示。可知, 拟合系数 $R^2=0.95$, 所得直线斜率为 -4.84678 。将所得结果代入式(6), 求得 $E_{a\text{反}}=40.289$ kJ/mol。该值大于扩散控制过程的表观活化能 21 kJ/mol, 略低于化学反应控制的活化能 42 kJ/mol, 说明该反应同时受化学反应与扩散控制影响, 但受化学反应控制影响较大。

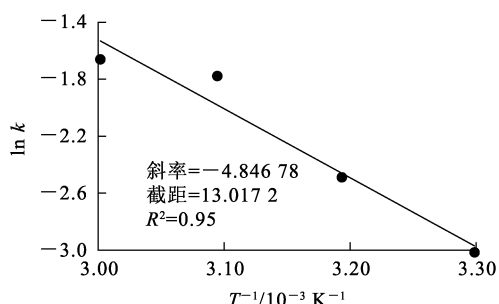


图 8 铀反萃取的 $\ln k-1000/T$ 关系曲线

Fig. 8 Relationship curve of $\ln k-1000/T$ for stripping of uranium

由式(3)得反萃取平衡常数 $K_{\text{反}}$, 计算公式如下:

$$K_{\text{反}} = \frac{[U^{4+}][Fe^{3+}]}{[H^+]^4[Fe^{2+}]^2} \quad (15)$$

反应过程中, $[Fe^{2+}]_{(a)}$ 及 $[H^+]_{(a)}$ 均远远过量, 可视为常数。由式(3)可得 $[Fe^{3+}]_{(a)}^2 = 2 \cdot [(U^{4+})]_{(a)}$, 结合式(5)得条件平衡常数 $K'_{\text{反}}$ 计算公式:

$$K'_{\text{反}} = \frac{4 \cdot [U^{4+}]^2 S}{(1-S)} \quad (16)$$

由式(12)对 $\ln K_{\text{反}}-1000/T$ 进行拟合, 结果如图 9 所示。通过 $\ln K_{\text{反}}-1/T$ 作图法求解反萃取 $\Delta H_{\text{反}}$ 。

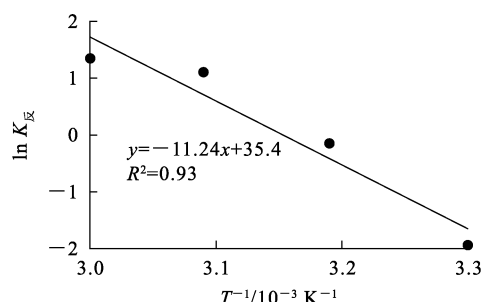


图 9 铀反萃取的 $\ln K_{\text{反}}-1000/T$ 关系曲线

Fig. 9 Relationship curve of $\ln K_{\text{反}}-1000/T$ for stripping of uranium

由图 9 可知, 拟合直线斜率为 -11.24 。由式(11)求得 $\Delta H_{\text{反}}=93.45$ kJ/mol。由式(12)可求得 $\Delta G_{\text{反}}=-1.66$ kJ/mol, $\Delta S_{\text{反}}=294.20$ J/(mol·K)。热力学计算结果表明, Fe^{2+} 还原反萃取铀的反应为自发吸热的熵增反应($\Delta H_{\text{反}}>0$, $\Delta G_{\text{反}}<0$, $\Delta S_{\text{反}}>0$), $\Delta H_{\text{反}}=93.45$ kJ/mol, 说明该反应为强吸热反应, 升温有利于反应平衡向右移动; 结合 $E_{a\text{反}}=40.289$ kJ/mol 的活化能特征, 说明温度升高可加快 Fe^{2+} 与 UO_2^{2+} 的电子转移速率, 促进 UO_2^{2+} 还原为 U^{4+} , 同时加快 H^+ 扩散速率, 推动反应(3)正向进行^[8]。升温从热力学和动力学两方面均对反萃取有利, 因此推断, Fe^{2+} 还原 UO_2^{2+} 是影响反萃取反应平衡与反应速度的关键步骤, 该过程包括电子迁移及配合平衡破坏, 需要吸收大量热量来克服能量壁垒。

温度升高能使磷酸根离子活度增大, 从而与 U^{4+} 形成稳定的铀-磷酸根配合物, 促进反萃取反应正向进行, 同时抑制 P204 与 U^{4+} 配合^[9]。当温度升高时, 由式(3)可知, 反萃取过程中每反萃取 1 个铀酰离子, 就减少 2 个质子。虽因伴随铀酰离子与萃取剂分子的配合, 使体系趋于稳定, 但整体朝更加无序状态发展, 使体系整体熵增加 ($\Delta S>0$)。温度超过 323.15 K 后, 反应速率接近极限, 继续升温对铀反萃取率提升作用有限。

2.2.2 磷酸浓度对铀反萃取率的影响

反萃剂为不同浓度磷酸与 10 倍理论用量还原铁粉配制的磷酸亚铁溶液,在反萃取相比 $V_O/V_A=1/1$ 、反萃取时间 10 min、反萃取温度 323.15 K 条件下,考察磷酸浓度对铀反萃取率的影响,结果如图 10 所示。

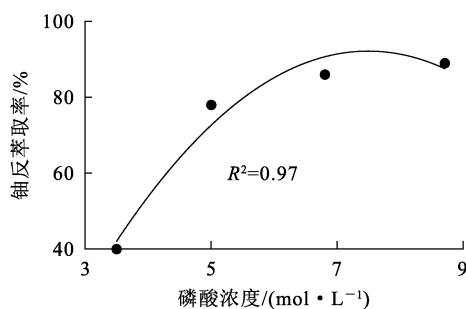


图 10 磷酸浓度对铀反萃取率的影响

Fig. 10 Effect of phosphoric acid concentration on stripping rate of uranium

由图 10 可知,铀反萃取率随磷酸浓度升高呈显著上升趋势。这是因为,随磷酸浓度升高,一方面 H^+ 浓度增大,可推动还原反萃反应正向进行;另一方面磷酸根浓度增大,可与 U^{4+} 形成稳定配合物,防止 U^{4+} 水解沉淀^[6]。考虑到磷酸浓度超过 5 mol/L 后, H^+ 浓度已满足反应需求,继续升高磷酸浓度对反萃率提升有限,因此,确定最优磷酸浓度为 5 mol/L。

2.2.3 还原铁粉用量对铀反萃取率的影响

反萃剂为 5 mol/L 磷酸与一定量还原铁粉配制的磷酸亚铁溶液,在反萃取相比 $V_O/V_A=1/1$ 、反萃取时间 10 min、反萃取温度 323.15 K 条件下,考察还原铁粉用量(相对于理论用量)对铀反萃取率的影响,结果如图 11 所示。可知:铀反萃取率随还原铁粉用量增加呈显著上升趋势;还原铁粉用量由理论用量的 2 倍增加至 10 倍时,铀反萃取率从 14.30% 升至 86.12%,进一步验证了该反应受化学反应控制影响较大。由式(3)可知, UO_2^{2+} 与 Fe^{2+} 的化学计量数之比为 1:2,理论上 2 倍理论用量的还原铁粉即可满足反应需求,但实际反应过程中,部分 Fe^{2+} 会被微量氧气氧化为 Fe^{3+} ,需适当过量以确保还原效果^[8];但试验中发现,还原铁粉用量超过理论用量的 10 倍后,过量的还原铁粉会沉积于体系底部,增加固液分离难度。综合

考虑,确定最优还原铁粉用量为理论用量的 10 倍。

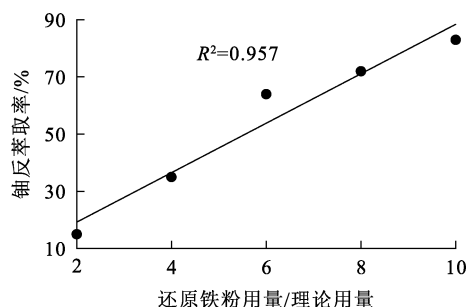


图 11 还原铁粉用量对铀反萃取率的影响

Fig. 11 Effect of reducing iron powder dosage on stripping rate of uranium

2.2.4 反萃取相对铀反萃取率的影响

反萃剂为 5 mol/L 磷酸与 10 倍理论用量还原铁粉配制的磷酸亚铁溶液,在反萃取时间 10 min、反萃取温度 323.15 K 条件下,考察反萃取相比 V_O/V_A 对铀反萃取率的影响,结果如图 12 所示。

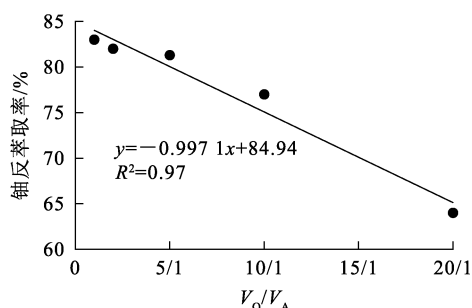


图 12 反萃取相比(V_O/V_A)对铀反萃取率的影响

Fig. 12 Effect of stripping ratio (V_O/V_A) on stripping rate of uranium

由图 12 可知:铀反萃取率随 V_O/V_A 增大呈缓慢下降趋势; $V_O/V_A=1/1$ 和 $V_O/V_A=5/1$ 时,铀反萃取率均大于 80%; $V_O/V_A>10/1$ 时,铀反萃取率降至 77.14% 以下。这是因为随 V_O/V_A 增大,反萃剂用量减小,负载有机相中的 UO_2^{2+} 与 Fe^{2+} 接触概率减小,导致反应不够充分; V_O/V_A 过小时(如 1/1),铀反萃取率虽较高,但反萃剂用量较大,导致反萃液中铀浓度降低,增加后续浓缩成本。为提高铀反萃取率、降低浓缩成本,确定最优反萃取相比为 $V_O/V_A=5/1$,此时反萃液铀质量浓度约 820 mg/L。

3 结论

采用 P204 + TOPO-磺化煤油协同萃取-Fe(Ⅱ)还原反萃体系,从磷块岩制备磷酸所得溶液中,以副产品形式回收铀具有可行性。针对磷酸浓度 3.5 mol/L 的介质,以 0.4 mol/L P204 + 0.1 mol/L TOPO 的煤油溶液为萃取剂,在相比 $V_O/V_A=1/5$ 、温度 298.15 K 条件下萃取铀 6 min,之后再采用 5 mol/L 磷酸+10 倍理论用量还原铁粉制备的磷酸亚铁溶液为反萃剂,在相比 $V_O/V_A=5/1$ 、温度 323.15 K 条件下反萃取 10 min,铀反萃取率可达 81.3%,回收效果较好。热力学分析表明,P204 从磷酸介质中萃取铀为放热反应,反应平衡常数随温度升高而降低,萃取反应的活化能 $E_a=34.76$ kJ/mol,说明该反应既受扩散控制,又受化学反应控制。亚铁还原反萃的核心是 Fe^{2+} 将 UO_2^{2+} 还原为配合能力极弱的 U^{4+} ,破坏配合平衡,高浓度 H^+ 进一步推动反应正向进行。该法可为从磷块岩制备磷酸所得溶液中以副产品形式回收铀提供一种可参考的技术路径。

参考文献:

- [1] 李治兴,秦明宽,漆富成,等.含铀磷块岩型矿床研究现状和未来展望[J]. 铀矿地质,2020,36(6):520-528.
LI Zhixing, QIN Mingkuan, QI Fucheng, et al. Research status and prospect of uranium-bearing phosphorite deposits [J]. Uranium Geology, 2020, 36(6): 520-528.
- [2] 韩杰. 世界天然铀分布及开发利用情况研究[J]. 采矿技术, 2025, 25(4): 297-301.
HAN Jie. Research on distribution, development and utilization of natural uranium in the world[J]. Mining Technology, 2025, 25(4): 297-301.
- [3] 钟平汝. 从含铀磷矿石回收铀技术回顾与展望[C]//中国核学会. 中国核科学技术进展报告(第三卷)——中国核学会 2013 年学术年会论文集第 2 册(铀矿冶分卷、核能动力分卷(上)). 北京:中国原子能出版社, 2013:133-138.
- [4] ABDEL-MAGIED F A, AMIN I M. Uranium(VI) extraction from concentrated Egyptian wet-process phosphoric acid using a synergistic organophosphorous solvent mixture [J]. International Journal of Industrial Chemistry, 2016, 7(1): 21-28.
- [5] KIHARA S, YOSHIDA Z, AOYAGI H, et al. A critical evaluation of the redox properties of uranium, neptunium and plutonium ions in acidic aqueous solutions[J]. Pure and Applied Chemistry, 2013, 71(9): 1771-1807.
- [6] 秦建新,林峰,刘文平,等. 酸性溶液中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 相互转换对电极还原行为的影响[J]. 电化学, 2017, 23(6): 702-707.
QIN Jianxin, LIN Feng, LIU Wenping, et al. Effect of Fe^{2+}/Fe^{3+} interconversion in acidic solution on electrode reduction behavior[J]. Journal of Electrochemistry, 2017, 23(6): 702-707.
- [7] PLAZANET C, LAMACHE M. Comportement électrochimique de l'uranium, du fer et du vanadium, dans l'acide orthophosphorique et dans le mélange H_3PO_4 5M-HF 1M: étude cinétique de la réduction de l'uranium (VI) par le fer (II)[J]. Electrochimica Acta, 1981, 26: 45-57.
- [8] AMAL M, JAMAL B A, BRAHIM A, et al. Competitive extraction and stripping behaviors of rare earth elements from industrial wet-process phosphoric acid using di-(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid solvent: optimization and thermodynamic studies [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 367: 120585.
- [9] 龙亮,郑楠,刘书衡,等. 从高磷酸含铀废液中回收铀的试验研究[J]. 铀矿冶, 2018, 37(4): 304-308.
LONG Liang, ZHENG Nan, LIU Shuheng, et al. Experimental study on the recovery of uranium from high phosphoric acid wastewater[J]. Uranium Mining and Metallurgy of China 2018, 37(4): 304-308.
- [10] 曾广军,王桂硕,刘忠臣,等. 用 N235 从某铀矿石酸性浸出液中萃取铀试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(4): 324-328.
ZENG Guangjun, WANG Guishuo, LIU Zhongchen, et al. Solvent extraction of uranium from acidic leaching solution of uranium ore using N235[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(4): 324-328.

(下转第 407 页)

conditions of ore particle size $-300\ \mu\text{m}-+150\ \mu\text{m}$ proportion $\geq 95\%$, sulfuric acid concentration of $5.5\ \text{mol/L}$, reaction temperature of $60\ ^\circ\text{C}$, each cycle leaching time of 30 min, liquid volume to solid mass ratio of $4:1$, and 4 extraction cycles of leaching, the average leaching rate of manganese is 98.35% , and the mass concentration of manganese in the leaching solution is $101.62\ \text{g/L}$. The proportion of manganese and impurities in the leaching solution is coordinated, and the solution composition is equivalent to the solution composition obtained by the leaching of imported manganese carbonate ore, which can provide qualified feed solution for the next step of manganese deep processing.

Key words: low-grade manganese carbonate ore; leaching; enrichment; manganese; sulfuric acid; cyclic leaching

—————
(上接第 398 页)

Process and Kinetics of P204 Synergistic Extraction of Uranium in Phosphoric Acid Medium

ZHANG Jiayu, NIU Yuqing, KANG Shaohui, YE Kaikai, REN Yan, CAO Linghua,
ZHOU Zhiqian, SHEN Haonan

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

Abstract: A P204-TOPO-sulfonated kerosene synergistic extraction-Fe(II) reduction stripping system was constructed. The effects of extraction reaction time, phosphoric acid concentration, extraction temperature, amount of iron powder and stripping temperature were investigated, and the optimal process conditions were determined. The results show that the extraction-stripping of uranium conforms to the law of diffusion control-in-phase reaction. The apparent activation energy of the extraction reaction is $34.76\ \text{kJ/mol}$, and that of the stripping reaction is $40.289\ \text{kJ/mol}$. The system is controlled by both mass transfer and chemical reaction. The optimal extraction conditions are room temperature, extraction time of 6 min, phosphoric acid concentration of $3.5\ \text{mol/L}$, and $V_{\text{O}}/V_{\text{A}}=1/5$. The optimal stripping conditions are temperature of $323.15\ \text{K}$, stripping time of 10 min, phosphoric acid concentration of $5\ \text{mol/L}$, reduced iron powder amount of 10 times the theoretical amount, and $V_{\text{O}}/V_{\text{A}}=5/1$. Under the optimal conditions, the uranium extraction rate is 96% and the stripping rate is 81.3% .

Key words: wet-process phosphoric acid; extraction; P204; uranium; ferrous reduction stripping