酸法地浸采铀中方解石的溶出动力学及机制研究

应江波[1,2],章艳红[1,2],方梦婷[2],罗仙平[1,2,3],罗　跃[1,2]

(1. 东华理工大学 铀资源探采与核遥感全国重点实验室,江西 南昌　330013;
2. 东华理工大学 核资源与环境教育部重点实验室,江西 南昌　330013;
3. 东华理工大学 水资源与环境工程学院,江西 南昌　330013)

摘要:酸法地浸采铀过程中,硫酸易与方解石反应生成硫酸钙沉淀并释放 CO_2,从而引起含矿层孔隙堵塞和渗透性下降,不利于铀资源的高效、绿色开采。为揭示方解石在酸法地浸中的反应特征及堵塞机制,开展了不同酸度、粒径及固液质量体积比条件下的单因素浸泡试验,分析了反应过程中 pH、饱和指数 SI、Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度的变化规律,基于缩核模型开展溶解动力学分析,并结合 SEM-EDS 和 XRD 对反应前后矿物的微观形貌与物相组成进行了机制研究。结果表明:碳酸钙与硫酸反应具有明显阶段性,体系中 pH 整体升高,Ca^{2+} 浓度呈先升高后回落并趋于稳定的变化特征,SO_4^{2-} 浓度持续下降后趋于稳定;酸度升高和粒径减小均会增强前期反应强度,并促使体系更早达到 $CaSO_4$ 过饱和状态,从而加剧沉淀生成与堵塞效应;较高固液质量体积比则增加了体系过饱和风险。动力学拟合结果表明,该反应过程更符合内扩散控制模型。微观表征显示,反应后矿物表面生成片状硫酸钙沉淀层,印证了上述化学分析结果。研究结果可为酸法地浸采铀过程中堵塞风险识别与工艺优化提供理论依据。

关键词:酸法地浸采铀;方解石;溶解;堵塞;缩核模型

中图分类号:TF803.21;TL212　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)05-0734-12

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.05.013

随着全球核能产业的快速发展,铀资源需求持续增长[1-3],2024 年国内铀资源消耗量达 13 130 t,预计到 2035 年将增至 14 400～20 500 t[4]。酸法地浸采铀因具有浸出效率高、工艺简单、地表扰动小等优势,已成为各国铀资源规模化开发的重要技术手段,在我国砂岩型铀矿开采中得到了广泛应用[5-7]。但在酸法地浸过程中易发生矿层孔隙堵塞和渗透性下降现象,会严重影响铀浸出效率,制约该技术推广应用[8-12]。针对该问题,研究人员通过原矿分析、柱浸试验及数值模拟等手段进行了大量研究[13-19],结果证实,造成含矿层孔隙堵塞的主要原因之一是铀矿层中的碳酸钙与硫酸反应会生成硫酸钙(石膏)沉淀并释放 CO_2。这一过程与反应体系中离子的持续积累密切相关,随反应进行,体系中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 不断累积并逐渐达到过饱和状态,易析出硫酸钙沉淀,从而占据孔隙空间、降低矿层渗透性能并阻碍浸出液迁移[19]。已有研究多基于热力学平衡分析液相组分的沉淀可能性及反应方向,但难以刻画水岩作用随时间推进的动态过程,也无法定量描述碳酸钙与硫酸体系的反应动力学,因此难以精准识别碳酸钙矿物在堵塞形成过程中的作用。

目前,针对碳酸钙的溶解过程,已建立包括传质动力学模型、PWP 动力学模型、半经验动力学模型和表面络合模型等在内的多种反应动力学模型[20-23]。对于酸性体系下碳酸钙表面生成固体产物层的反应过程,可采用缩核模型描述其固-液非均相反应动力学特征[24-25]。但现有关于碳酸

收稿日期:2026-06-09;**修订日期**:2026-06-29

基金项目:国家自然科学基金项目(42372295);国家科技重大专项(2024ZD700205-1);江西省科学技术厅新型研发机构项目(20252BEA820003)。

第一作者简介:应江波(2001—),男,硕士研究生,主要研究方向为地质工程。

通信作者简介:章艳红(1985—),女,博士研究生,副教授,主要研究方向为地浸采铀堵塞机理及解堵技术。

E-mail:yanhongzhang@ecut.edu.cn。

钙溶解动力学的研究多集中于地下水运移、CO_2-H_2O-$CaCO_3$体系、岩溶发育、海水碳酸盐平衡及湿法烟气脱硫等领域，而关于酸法地浸采铀条件下碳酸钙与硫酸反应过程的研究仍较少，尤其对硫酸钙产物层的控制机制认识尚不充分。因此，为进一步揭示其在酸法地浸过程中的演化机制，亟需开展碳酸钙矿物反应动力学研究。

试验以方解石为典型碳酸盐矿物代表，在不同酸度、颗粒粒径及固液质量体积比条件下开展单因素浸泡试验，系统分析了碳酸钙矿物的溶出特征，并借助 SEM-EDS 与 XRD 对反应前后矿物的微观形貌、元素分布及物相组成进行了表征，同时基于缩核模型理论对其反应动力学进行分析，旨在阐明 $CaCO_3$-H_2SO_4 体系的反应机制，以期为精准识别酸法地浸中碳酸钙矿物反应过程及其堵塞机制提供理论依据，从而进一步为酸法地浸工艺优化及铀资源高效绿色开发提供参考。

1　试验部分

1.1　反应机制

浸出过程中，方解石参与的主要化学反应如下：

$$CaCO_3+2H^+\longrightarrow Ca^{2+}+CO_2\uparrow+H_2O \quad (1)$$

$$Ca^{2+}+SO_4^{2-}\rightleftharpoons CaSO_4\downarrow \quad (2)$$

$$CO_2+H_2O\rightleftharpoons H_2CO_3\rightleftharpoons H^++HCO_3^- \quad (3)$$

$$CaCO_3(s)\rightleftharpoons Ca^{2+}+CO_3^{2-} \quad (4)$$

$$CO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HCO_3^-+OH^- \quad (5)$$

1.2　试验材料及预处理

试验用方解石固体颗粒：取自实验室保存的天然矿物样品。用去离子水清洗 3 次，自然风干，研磨至不同粒径，备用。

试验用不同酸度硫酸溶液由 98% 浓硫酸与去离子水配制。

1.3　试验方法

1.3.1　碳酸钙浸泡试验

选择粒径、酸度及固液质量体积比探讨不同因素对碳酸钙矿物-硫酸反应体系的影响。为便于对比研究，硫酸溶液体积均为 750 mL，单因素静态试验条件见表 1。碳酸钙矿物粒径分别为粗颗粒（20～30 目）、中颗粒（40～50 目）和细颗粒（60～80 目）；结合实际浸铀工艺中常用 8 g/L 的硫酸溶液，硫酸浓度分别设置为 5、10 和 20 g/L；固液质量体积比（g∶mL，下同）则分别设定为 1∶5、1∶10和 1∶20。为保证理想反应条件下体系中的硫酸被完全消耗，在所有试验组中，碳酸钙均设置为过量。

表 1　单因素静态试验条件

Table 1　Conditions of single-factor static tests

序号	影响因素	试验组别	试验组编号	粒径/目	酸度/(g·L^{-1})	固液质量体积比
1	酸度	1	1-1	20～30(粗)	5	1∶20
2			1-2	20～30(粗)	10	1∶20
3			1-3	20～30(粗)	20	1∶20
4	粒径	2	2-1	20～30(粗)	10	1∶20
5			2-2	40～50(中)	10	1∶20
6			2-3	60～80(细)	10	1∶20
7	固液质量体积比	3	3-1	20～30(粗)	10	1∶5
8			3-2	20～30(粗)	10	1∶10
9			3-3	20～30(粗)	10	1∶20

试验方法：首先将配制好的不同酸度的硫酸溶液加入 1 000 mL 锥形瓶中，然后迅速投入预先称量的不同质量的方解石样品，密封后在 25 ℃恒温条件下静置反应。溶液取样时间范围具体设置为 1 min～360 h，前期（1～6 h）内，分别以 1 min、5 min、1 h 为间隔时间进行取样，中后期（6～360 h）则以 12～24 h 为间隔时间进行取样，直至试验结束。

取样过程如图 1 所示，反应容器用橡胶塞严密紧固，取液管头部始终保持在液面以下，以形成有效内部液封。取样时无需开盖，直接通过外部连接的密封阀门和蠕动泵抽出反应液，全程保证体系的绝对密闭与气压稳定。每次取样完成后先测定溶液 pH，然后取 10 mL 溶液稀释 10 倍，加入 2～3 滴浓硝酸酸化处理，经 0.22 μm 滤膜过滤后，采用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES，5100 VDV，美国 Agilent）测定 Ca^{2+} 浓度。再取 10 mL 溶液稀释 20 倍，样品经 Na 型阳离子交换预处理小柱及 0.22 μm 过滤器处理后，利用离子色谱仪

(IC,ICS-1100,美国 Thermo Fisher Scientific)测定 SO_4^{2-} 浓度。饱和指数(SI)依据实测 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 浓度(25 ℃)计算离子活度,并求得离子活度积 IAP=$a(Ca^{2+})\cdot a(SO_4^{2-})$,再按 SI=lg(IAP/$K_{sp}$)计算,其中 K_{sp}为石膏($CaSO_4\cdot 2H_2O$)在 25 ℃ 下的溶度积常数。

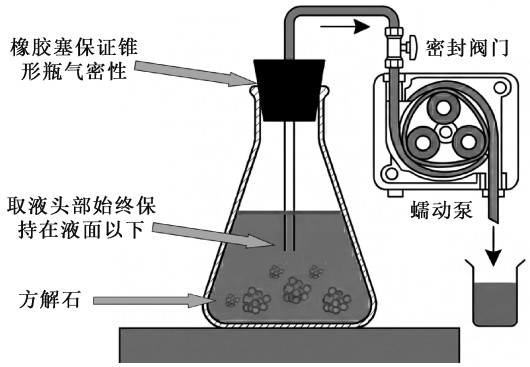


图 1 取样过程示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling setup

1.3.2 矿物形貌与成分分析

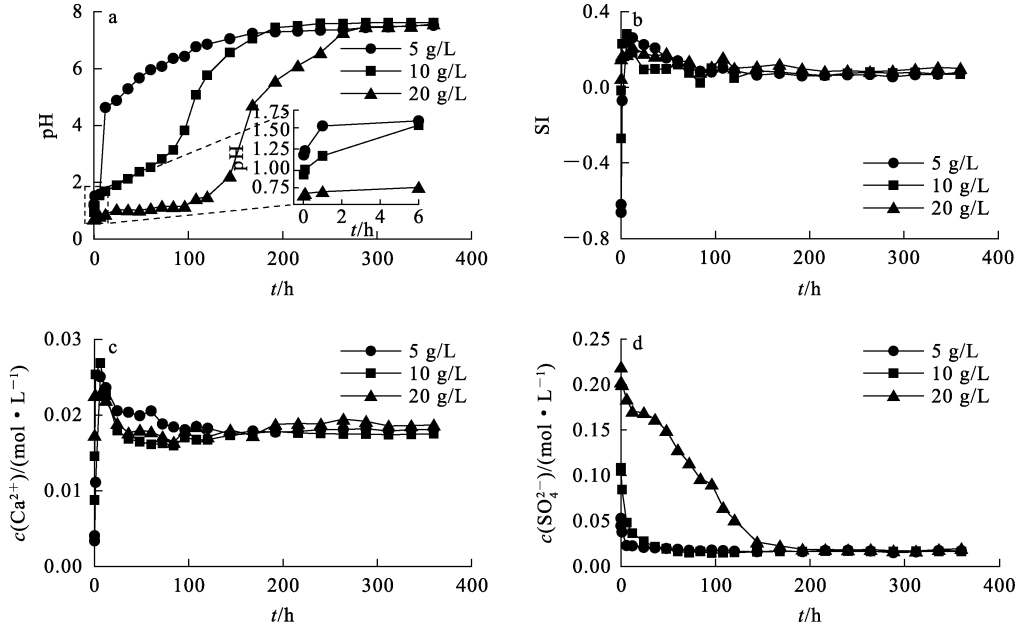
将固体样品在自然条件下风干,干燥后的样品精细研磨至 200 目,采用高分辨场发射扫描电子显微镜与 X 射线能谱仪(SEM-EDS,Nova Nano 450,美国 FEI)观察样品微观形貌、晶体缺陷,分析表面特征;利用多晶 X 射线衍射仪(XRD,D8 ADVANCE,德国布鲁克)表征样品晶体结构。

2 试验结果与讨论

2.1 各因素对方解石溶出特征的影响

2.1.1 酸度的影响

不同酸度条件下,体系 pH、SI、Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化曲线如图 2 所示。从整体变化趋势来看,反应初期,pH 快速上升,Ca^{2+} 浓度迅速上升至峰值后回落,SO_4^{2-} 浓度因快速消耗而降低;而反应中后期,各指标变化趋缓并保持稳定。



a—pH;b—SI;c—Ca^{2+} 浓度;d—SO_4^{2-} 浓度

图 2 不同酸度下各指标随时间的变化曲线

Fig. 2 Variation curves of various indicators with time under different acidities

由图 2(a)看出:相同反应时间下,初始酸度越高,pH 越低;在反应时间约为 150 h、酸度分别为 5 和 10 g/L 时,pH 基本稳定在中性,而酸度为 20 g/L 时,pH 仍保持酸性,说明高酸度试验体系的反应时间更长。在相对密封静置条件下,CO_2 累积与碳酸体系缓冲可能对 pH 回升产生抑制作用,高酸度下,该抑制作用更加明显。

由图 2(b)看出:反应前期,SI 迅速上升,待达到峰值后回落;反应中后期,SI 小幅波动并逐渐趋于 0;酸度为 20 g/L 时,首次取样(1 min)的 SI

即为正值(0.15)，表明高酸度会更早达到 $CaSO_4$ 过饱和并发生沉淀[26]。

由图 2(c)看出：Ca^{2+} 浓度的变化趋势与 SI 的变化趋势基本一致，也是在反应前期快速升高至峰值后回落；在反应初期，溶出的 Ca^{2+} 浓度随酸度升高而增大，但酸度为 20 g/L 时，Ca^{2+} 浓度峰值低于酸度分别为 5 和 10 g/L 时，表明高酸度下溶出的 Ca^{2+} 更易与 SO_4^{2-} 结合生成 $CaSO_4$ 沉淀。

由图 2(d)看出：SO_4^{2-} 浓度总体呈下降趋势，在低酸度下下降更快并快速进入稳定期，而在高酸度下则相对下降缓慢。

总体来看，酸度升高促进了硫酸钙沉淀，限制了方解石的持续溶解，延长了体系的反应时间。

2.1.2　粒径的影响

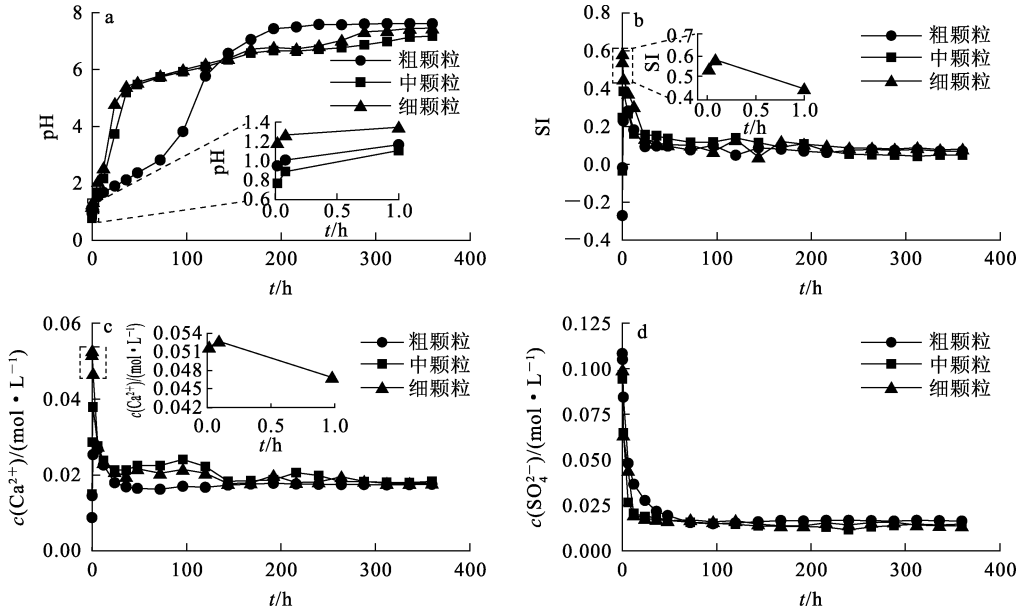
不同粒径条件下，体系 pH、SI、Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化曲线如图 3 所示。从整体变化趋势来看：反应前期，pH 持续上升，Ca^{2+} 浓度因方解石持续溶解出现峰值，SO_4^{2-} 则因持续消耗而降低；在反应后期，各指标变化趋缓并逐渐稳定。

由图 3(a)看出：粒径分别为中、细颗粒时，反应前期，pH 回升更快，说明比表面积增大能增强前期的反应[27]；但随反应进行，pH 上升速度下降明显，达到中性或接近中性的时间点反而晚于粒径为粗颗粒时。

由图 3(b)、(c)看出：Ca^{2+} 与 SI 均呈“快速升高—回落—波动”的共同特征，且峰值大小规律一致(细颗粒＞中颗粒＞粗颗粒)；细颗粒组在反应初期的 SI 即为正值(0.54)，说明该反应体系能更早达到 $CaSO_4$ 过饱和状态。

由图 3(d)看出：SO_4^{2-} 初始浓度在不同粒径条件下基本一致，随反应进行，呈下降趋势；粒径为中、细颗粒时，反应前期的 SO_4^{2-} 浓度下降更快，而粗颗粒组下降相对缓慢；在反应时间约为 250 h 时，不同粒径条件下的 SO_4^{2-} 浓度都逐渐趋于稳定。

总体来看，减小粒径能显著促进前期反应，但同时也更易促进 $CaSO_4$ 沉淀，从而导致后期反应持续性降低。



a—pH；b—SI；c—Ca^{2+} 浓度；d—SO_4^{2-} 浓度

图 3　不同粒径下各指标随时间的变化曲线

Fig. 3　Variation curves of various indicators with time under different particle sizes

2.1.3　固液质量体积比的影响

不同固液质量体积比下，体系 pH、SI、Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化曲线如图 4 所示。硫酸溶液体积均为 750 mL，对应投加方解石质量分别为 150、75 和 37.5 g。从曲线形态看，不同固液质量体积比下，各指标变化趋势与不同酸度和粒径条件下的变化趋势基本一致。

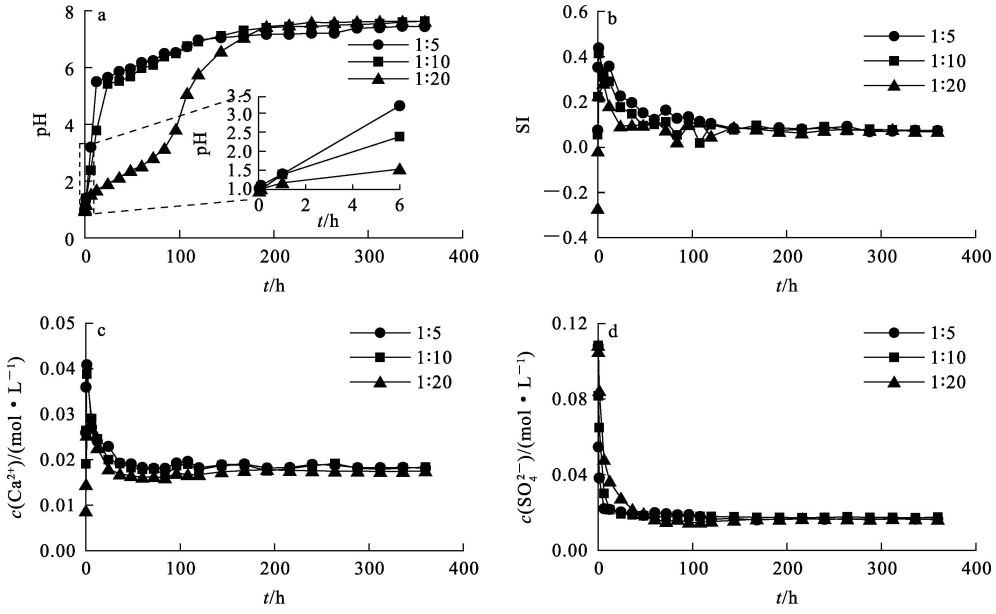
由图 4(a)看出：固液质量体积比为 1∶5 与 1∶10时，pH 上升更快且曲线形态相近，而固液质量体积比为 1∶20 时，pH 上升相对滞后，说明较高固液质量体积比条件下，体系中碳酸钙投加量更大，使 H^+ 消耗更快[28]。

由图 4(b)看出：前两组 SI 的初始值及峰值也相对更高，表明在高固液质量体积比条件下溶液中的 Ca^{2+} 更易在短时间内累积，使 $CaSO_4$ 更早地达到饱和；进入稳定状态后，SI 逐渐回落并在 0 附近小幅波动，体系趋于平衡状态。

由图 4(c)看出：Ca^{2+} 浓度在反应前期快速升高，待达到峰值后回落并伴随波动；在固液质量体积比为 1∶5 与 1∶10 时，反应前期 Ca^{2+} 浓度和峰值浓度普遍高于固液质量体积比为 1∶20 时。

由图 4(d)看出：固液质量体积比为 1∶5 与 1∶10 时，SO_4^{2-} 下降速度整体快于固液质量体积比为 1∶20 时。

总体来看，固液质量体积比的改变调节了单位体积溶液中碳酸钙的供给量，当固液质量体积比较大时，反应前期 Ca^{2+} 释放速率加快，加速了反应进程，并促使 $CaSO_4$ 更早达到饱和状态并析出沉淀。



a—pH；b—SI；c—Ca^{2+} 浓度；d—SO_4^{2-} 浓度

图 4　不同固液体积质量比下各指标随时间的变化曲线

Fig. 4　Variation curves of various indicators with time under different solid mass to liquid volume ratios

2.1.4　反应阶段划分

从整体变化特征看，体系表现为典型的“反应—稳定”的反应特征。为定量刻画离子浓度变化的关键拐点，将反应过程进一步划分为 3 个阶段：第 1 阶段为 Ca^{2+} 浓度迅速升高并达到峰值之前，为快速反应阶段；第 2 阶段以 Ca^{2+} 浓度达到峰值为起点，以 SO_4^{2-} 浓度不再明显下降、仅呈细微波动为终点，为缓慢反应阶段；第 3 阶段为此后直至试验结束，为动态稳定阶段。表 2 给出了 3 组共 9 次试验各反应阶段对应的具体时间区间。

表 2　不同试验条件下碳酸钙-硫酸反应阶段的时间划分

Table 2　Time division of reaction stages for $CaCO_3$-H_2SO_4 system

试验组编号	第 1 阶段	第 2 阶段	第 3 阶段
1-1	0～6 h	6～84 h	84 h 之后
1-2	0～6 h	6～144 h	144 h 之后
1-3	0～6 h	6～192 h	192 h 之后
2-1	0～6 h	6～144 h	144 h 之后
2-2	0～1 h	1～264 h	264 h 之后
2-3	0～5 min	5 min～312 h	312 h 之后
3-1	0～1 h	1～96 h	96 h 之后
3-2	0～1 h	1～120 h	120 h 之后
3-3	0～6 h	6～144 h	144 h 之后

第 1 阶段，体系中反应强烈，碳酸钙矿物被迅速溶解，导致溶液中 Ca^{2+} 浓度快速升高，同时 SO_4^{2-} 浓度明显下降，该阶段以方解石的溶解反应（式(1)）为主，并伴随有明显的硫酸钙反应（式(2)）。结合 SI 结果可以推测，体系中已开始生成硫酸钙，但此时形成的硫酸钙主要为微细悬浮颗粒，尚未形成稳定致密的化学覆盖层，因此对初期溶解反应的阻滞作用有限。

第 2 阶段，当 Ca^{2+} 浓度达到峰值后，体系中硫酸钙进入过饱和状态，开始结晶成核并发生沉淀，使液相中 Ca^{2+} 浓度逐渐下降，该阶段以石膏沉淀反应（式(2)）为主，同时伴有方解石的动态溶解反应（式(1)）；随着大量硫酸钙沉淀在矿物颗粒表面形成化学阻塞层，溶解反应受到抑制。在此沉淀作用的影响下，SO_4^{2-} 浓度持续下降，但其下降速率较第 1 阶段有所减缓；与此同时，沉淀反应消耗溶液中的 Ca^{2+}，这为碳酸钙的持续溶解提供了动力，导致 H^+ 被持续消耗，pH 逐步升高；该阶段的典型特征为 Ca^{2+} 浓度在下降后呈现波动变化，SO_4^{2-} 浓度持续下降并逐渐趋于稳定，而 pH 上升速率则逐渐减缓。

第 3 阶段，体系中 H_2SO_4 已基本被中和，可视为碳酸钙与硫酸反应结束的节点。反应体系进入动态平衡阶段，此时残留的未反应碳酸钙仍可使 Ca^{2+} 浓度出现一定波动；部分试验组在该阶段依然保持弱酸性，或 pH 继续缓慢上升，这主要是由于 pH 受碳酸体系及 $CaCO_3$ 的缓慢水解过程的影响，其变化规律由反应式(3)、(4)和(5)控制。在不同试验条件下，碳酸钙与硫酸反应结束的时间点存在明显差异。在酸度单因素试验中，H_2SO_4 反应完全的时间分别为 84 h（1-1 组）、144 h（1-2 组）和 192 h（1-3 组），表明反应持续时间随初始酸度升高而延长。以反应完全时间表征整体反应速率，1-1 组比 1-2 组提高 71.4%左右，比 1-3 组提高 128.6%左右，说明高酸度易促进硫酸钙生成，从而延缓后续反应进程。在粒径单因素试验中，H_2SO_4 反应完全的时间分别为 144 h（2-1 组）、264 h（2-2 组）和 312 h（2-3 组），整体表现出反应持续时间随粒径减小而延长的特征。其中，粗颗粒组（2-1 组）的整体反应速率较中颗粒组（2-2 组）和细颗粒组（2-3 组）分别提高83.3%和 116.7%左右，说明粒径减小虽能凭借较大的比表面积强化前期反应，但同时也会加快硫酸钙沉淀生成，进而抑制后期持续反应。在固液质量体积比单因素试验中，H_2SO_4 反应完全的时间分别为 96 h（3-1 组）、120 h（3-2 组）和 144 h（3-3 组），表明在较高固液质量体积比条件下，反应时间相对较短。3-1、3-2 组比 3-3 组的整体反应速率分别提高 50.0% 和 20.0%左右，说明增大固液质量体积比能在一定程度上加快反应进程，但其影响程度整体弱于酸度和粒径因素。

2.2　碳酸钙矿物反应动力学研究

2.2.1　反应动力学模型

矿物颗粒近似为致密球形颗粒，且碳酸钙与硫酸的反应属于典型的固-液非催化多相反应，所生成的难溶硫酸钙在颗粒表面迅速析出，并包裹未反应的碳酸钙核，因此认为反应过程符合经典的缩核模型[29-31]，缩核模型示意如图 5 所示。化学反应仅发生在未反应核与固体产物层之间的界面上，随反应进行，反应界面从颗粒表面向中心各向同性地推移，未反应核半径不断缩小，而未反应核始终保持球形[32]。

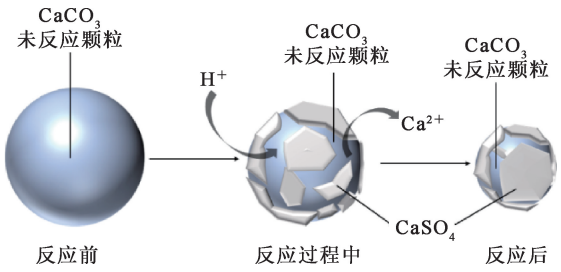


图 5　缩核模型示意

Fig. 5　Schematic diagram of shrinking nucleus model

该模型主要有 3 个控制步骤[33-35]：

外扩散模型：

$$x=kt \tag{6}$$

表面化学反应控制模型：

$$1-(1-x)^{1/3}=kt \tag{7}$$

内扩散控制模型：

$$1-\frac{2}{3}x-(1-x)^{2/3}=kt \tag{8}$$

式中：x — Ca^{2+} 溶出率，%；k —反应控制模型动力学常数，h^{-1}；t —反应时间，h。

Ca^{2+} 溶出率计算式为：

$$x=\frac{cVM}{m}\times 100\% \tag{9}$$

式中：c—Ca^{2+} 总溶出浓度，mol/L；V—溶液体积，L；M—$CaCO_3$ 摩尔质量，g/mol；m—参与反应的 $CaCO_3$ 质量，g。

反应 t 时刻，Ca^{2+} 总溶出浓度由液相中 Ca^{2+} 浓度与因沉淀作用消耗的 SO_4^{2-} 浓度共同确定，其表达式为：

$$c(Ca^{2+})_{总}=c(Ca^{2+})_{aq}+\Delta c(SO_4^{2-})_{aq} \quad (10)$$

式中：$c(Ca^{2+})_{aq}$— 反应 t 时刻溶液中实测 Ca^{2+} 浓度，mol/L；$\Delta c(SO_4^{2-})_{aq}$—反应 t 时刻消耗的 SO_4^{2-} 浓度，mol/L。

2.2.2 溶解动力学结果分析

酸度是控制 $CaCO_3$ 与 H_2SO_4 反应及 Ca^{2+} 溶出率的关键因素，因此选取酸度单因素试验组进行溶解动力学分析。不同酸度下 Ca^{2+} 溶出率随时间的变化曲线如图 6 所示。反应初期，碳酸盐颗粒表面尚未形成明显的硫酸钙沉淀，表现为快速溶解特征，不能充分体现产物层形成后对反应推进的限制作用。随着反应进行，颗粒表面逐渐生成并累积 $CaSO_4$ 沉淀覆盖层，反应速率明显下降，体系由初始快速反应逐步转入受产物层扩散控制的阶段。相比第 1 阶段，第 2 阶段不仅避开了反应初始瞬时快速溶解带来的干扰，而且更能反映 $CaCO_3$-H_2SO_4 体系在产物层形成后的实际主控过程，因此更适合作为缩核模型动力学拟合区间。基于此，选取第 2 阶段开展动力学拟合，其中 1-1、1-2 和 1-3 组的拟合时间范围分别为 6～84、6～144 和 6～192 h。

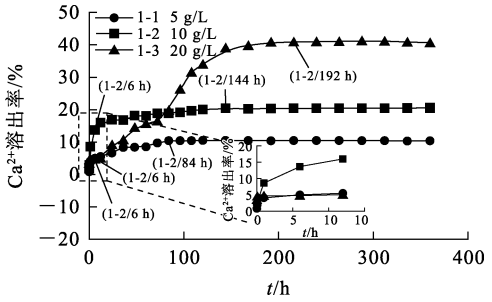
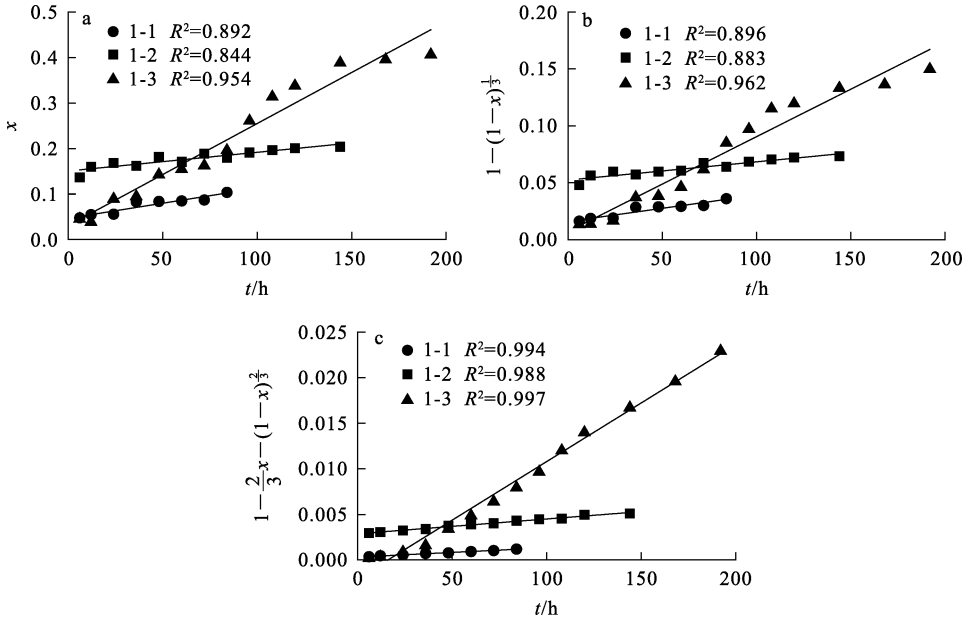


图 6 不同酸度下 Ca^{2+} 溶出率随时间的变化曲线

Fig. 6 Variation curves of Ca^{2+} leaching rate with time under different acidities

将 1-1、1-2 和 1-3 组试验在第 2 阶段内的 Ca^{2+} 溶出率分别代入外扩散模型、表面化学反应控制模型和内扩散控制模型，并绘制其与时间 t 的关系曲线，结果如图 7 所示。以各模型线性拟合直线的斜率作为动力学常数 k，并计算对应的相关系数 R^2，拟合参数见表 3。可以看出：3 组试验在内扩散控制模型下均表现出最佳线性关系，其 R^2 分别为 0.994、0.988 和 0.997，均明显高于外扩散模型和表面化学反应控制模型，说明在 $CaCO_3$-H_2SO_4 体系的反应过程主要受内扩散控制。这说明，随着反应进行，颗粒表面逐渐形成的 $CaSO_4$ 沉淀层对 H^+ 向反应界面的迁移及溶出离子向外扩散产生了明显阻碍，从而使内扩散控制成为碳酸钙持续溶解的主导。



a—外扩散模型；b—表面化学反应控制模型；c—内扩散控制模型

图 7 不同酸度下的反应动力学拟合曲线

Fig. 7 Fitting curves of reaction kinetics under different acidities

表 3　缩核模型的拟合参数

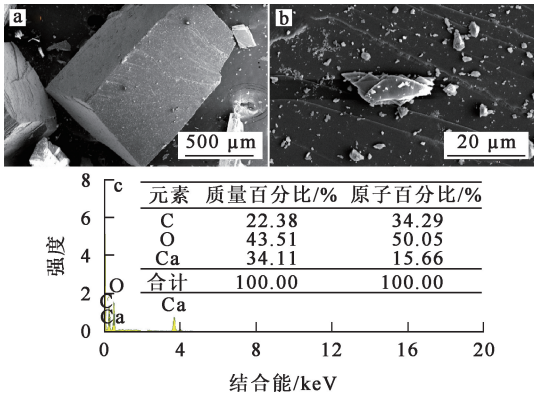
Table 3　Fitting parameters of shrinking core model

试验组编号	外扩散模型		表面化学反应控制模型		内扩散控制模型	
	$k/10^{-4}$	R^2	$k/10^{-4}$	R^2	$k/10^{-5}$	R^2
1-1	6.61	0.892	2.32	0.896	1.02	0.994
1-2	4.10	0.844	1.60	0.883	1.62	0.988
1-3	22.40	0.954	70.70	0.962	12.90	0.997

2.3　矿样结构和矿物成分分析

2.3.1　反应前后矿物形态结构与能谱特征

反应前方解石矿样的 SEM-EDS 分析结果如图 8 所示。可以看出：矿物整体呈块状多面体形态，晶面较为平整，棱角分明，边界清晰，晶体表面局部附着少量片状或细小颗粒，推测为样品在机械破碎与研磨过程中形成的附着碎屑；此外，晶面上还可观察到多条近似平行分布的阶梯状节理结构。

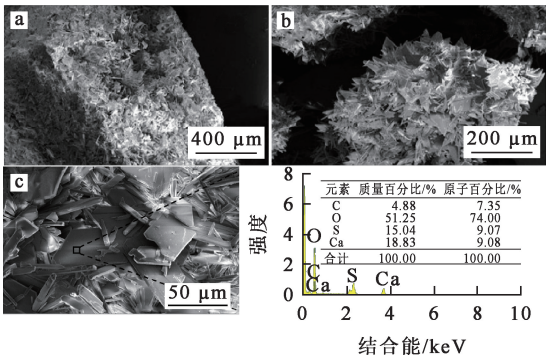


a—SEM，放大 210 倍；b—SEM，放大 6 000 倍；
c—EDS(对应 b 图中微细颗粒区域)

图 8　方解石原样的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 8　SEM-EDS analysis results of original calcite sample

反应后矿物的 SEM-EDS 分析结果如图 9 所示。由图 9(a)、(b)看出，在放大较低倍数(400 倍)时，反应后矿物颗粒的整体轮廓仍较完整，但其表面已由反应前的相对平整转变为明显粗糙，并被大量新生晶体覆盖；在放大较高倍数(800 倍)时，可进一步观察到次生晶体相互交错、堆叠并形成团聚体，表明反应产物并非零散附着，而是在矿物表面形成了连续性的覆盖层。由图 9(c)看出，在放大倍数更大(2 000 倍)时，片状晶体的边缘及层叠结构更加清晰；EDS 分析结果显示，测试区域除含有 Ca、O 元素外，还检测到较高含量的 S 元素；结合反应体系及晶体形貌，可判断该次生晶体主要为硫酸钙；片状硫酸钙晶体在矿物表面的沉积与堆叠会减小方解石与溶液的有效接触面积，同时阻碍 H^+ 向未反应界面迁移及溶出离子向外扩散，从而抑制后续反应的持续进行。上述微观形貌特征说明，反应过程中形成的硫酸钙产物层具有明显的传质阻滞作用，与动力学拟合所得的内扩散控制结果相一致。



a—SEM，放大 400 倍；b—SEM，放大 800 倍；
c—SEM-EDS，放大 2 000 倍

图 9　反应后矿样的 SEM-EDS 及 SEM 分析结果

Fig. 9　SEM-EDS and SEM images of sample after reaction

2.3.2　反应前后矿物成分特征

图 10 为不同试验条件下反应残渣样的 XRD 图谱。各组样品中均检测到石膏和方解石特征衍射峰，说明碳酸钙与硫酸反应后均有硫酸钙沉淀生成，且反应结束后仍存在未完全反应的方解石。

图 10(a)为不同酸度条件下反应残渣样的 XRD 图谱。可知：酸度由 5 g/L 升至 20 g/L时，石膏衍射峰强度增强，表明酸度升高可促进硫酸钙沉淀形成，而方解石衍射峰强度减弱，表明酸度升高可促进碳酸钙溶解。

图 10(b)为不同粒径条件下反应残渣样的 XRD 图谱。可以看出：粒径组的 3 个衍射峰强度总体没有明显差别，这是由于各试验组的碳酸钙和硫酸初始投加量一致，反应后石膏与方解石的相对含量理论上差异不大；但不同粒径条件下，石膏的结晶特征存在明显差异，细粒径组石膏特征峰半高宽较大、峰形趋于平缓，而随粒径增大，衍射峰逐渐变得尖锐，这说明结晶度更高[36]。这是因为在细颗粒条件下，反应速率较快，能促使石膏

在极短时间内发生集中成核，最终形成粒径较小、结晶度较低的晶体，而粗颗粒溶解过程相对缓慢，有利于石膏晶体生长。

图 10(c)为不同固液质量体积比条件下反应残渣样的 XRD 图谱。可以看出：3 组残渣中均检测到石膏和方解石特征衍射峰，但从整体来看，石膏特征峰均较弱，表明反应后残渣中石膏相的相对含量低于方解石相；进一步对比发现，3 组残渣中石膏特征峰虽整体不强，但仍存在一定差异，随固液质量体积比由 1∶5 降至1∶20，石膏衍射峰强度呈逐渐增强趋势，而方解石特征峰逐渐减弱，其中方解石峰的相对减弱程度更为明显。相比酸度组，石膏峰强变化幅度相对较小，说明固液质量体积比变化对石膏生成的影响程度更小。

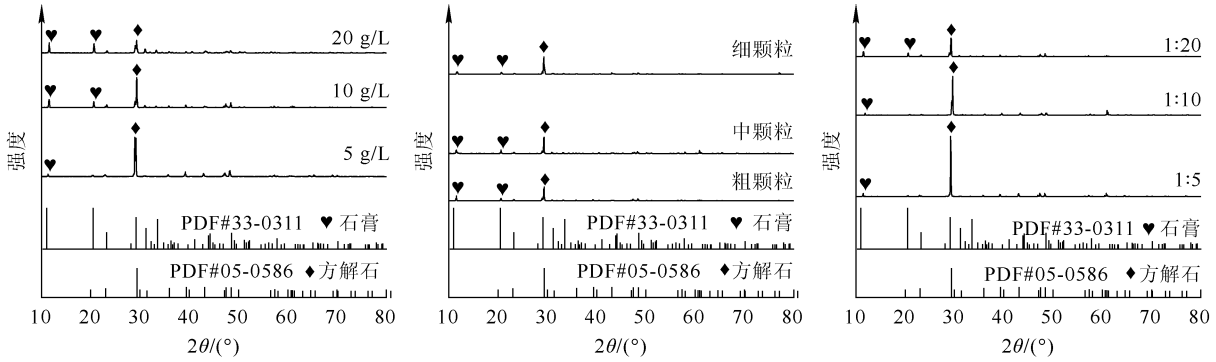


图 10 不同条件下反应残渣样的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of static reaction residue samples under different conditions

3 结论

通过静态浸泡试验结合缩核模型和微观表征，研究了酸法地浸条件下方解石与硫酸反应的溶出动力学特征及硫酸钙沉淀堵塞机制，主要结论如下：

1)$CaCO_3$-H_2SO_4 反应过程可划分为快速反应、缓慢反应和动态平衡 3 个阶段，各阶段离子浓度和 pH 呈规律性变化，Ca^{2+} 先升后降再趋于稳定，SO_4^{2-} 持续下降后趋于平缓，pH 整体逐步升高。

2)高酸度条件(20 g/L)下，体系中硫酸钙生成量显著增加，沉淀更易在颗粒表面形成阻塞，使反应完成时间比低酸度(5 g/L)延长约 128.6%。细颗粒因具有较大的比表面积，初期可加速溶解过程，但随着硫酸钙沉淀不断累积，后期反应受抑制，最终使反应结束时间比粗颗粒延长约 116.7%。高固液质量体积比(1∶5)条件下硫酸钙沉淀量更多，但由于体系中反应物相对充足，最终反应完成时间比低固液质量体积比(1∶20)快约 50%，总体上固液质量体积比条件对反应过程的影响弱于酸度和粒径。

3)动力学模型分析结果表明，酸度的 3 组试验在内扩散控制模型下的相关系数分别为 0.994、0.988 和 0.997，均明显高于外扩散模型和表面化学反应控制模型，说明 Ca^{2+} 溶出过程主要受内扩散控制，即反应生成的硫酸钙沉淀层对 H^+ 向内迁移和 Ca^{2+} 向外扩散形成了有效阻碍。

4)矿样形貌结构和矿物成分分析结果表明，反应后矿物颗粒表面形成了片状硫酸钙晶体，产生了化学堵塞，阻碍了方解石的溶解；酸度升高促进了碳酸钙的溶解和硫酸钙的沉淀；粒径组衍射峰强度总体未出现明显差别，但石膏的结晶特征存在明显差异，粒径越大结晶程度越高；随固液质量体积比减小，石膏衍射峰强度增强，而方解石特征峰减弱。

参考文献：

[1] 周思聪，李子颖，郭建，等. 核能发展新形势下我国铀资源保障研究[J]. 世界核地质科学，2024，41(4)：703-711.
Zhou Sicong，Li Ziying，Guo Jian，et al. The security of uranium resource demand under the new development situation of nuclear energy in China[J]. World Nuclear Geoscience，2024，41(4)：703-711.

[2] 张翀，贾皓，朱建军，等. 地浸采铀工艺中电潜泵内流场数值模拟研究[J]. 湿法冶金，2024，43(3)：333-340.
Zhang Chong，Jia Hao，Zhu Jianjun，et al. Numerical simulation on internal flow field of electric submersible pump in

in-situ leaching of uranium[J]. Hydrometallurgy of China, 2024,43(3):333-340.

[3] Shannak S,Cochrane L,Bobarykina D. Global uranium market dynamics:analysis and future implications[J]. International Journal of Sustainable Energy,2025,44(1):2457376.

[4] OECD-NEA, IAEA. Uranium 2024: resources, production and demand[R]. Paris:OECD Publishing,2024.

[5] 蒙萍，李江，李琪航，等. 铀矿开采及铀污染地下水修复技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2025(10):39-52.
Meng Ping,Li Jiang,Li Qihang,et al. Progress on uranium mining and remediation technologies of uranium-contaminated groundwater[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2025(10):39-52.

[6] 王海峰，李建东，王清良，等. 酸法地浸采铀矿山地下水修复技术应用与探讨[J]. 南华大学学报(自然科学版),2023,37(1):24-32.
Wang Haifeng, Li Jiandong, Wang Qingliang, et al. Application and discussion on groundwater remediation technology of acid in-situ leaching uranium mine[J]. Journal of University of South China (Science and Technology),2023,37(1):24-32.

[7] 孙占学，Fiaz A，赵凯，等. 中国铀矿采冶回顾与展望[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(8):1-8.
Sun Zhanxue,Fiaz A,Zhao Kai,et al. Review and prospect of uranium mining and metallurgy in China[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(8):1-8.

[8] Ma Rui, Liu Chongxuan, Greskowiak J, et al. Influence of calcite on uranium(Ⅵ) reactive transport in the groundwater-river mixing zone[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2014,156:27-37.

[9] Dangelmayr M A, Reimus P W, Wasserman N L, et al. Laboratory column experiments and transport modeling to evaluate retardation of uranium in an aquifer downgradient of a uranium in-situ recovery site[J]. Applied Geochemistry,2017,80:1-13.

[10] 原渊，江国平，廖天伟，等. 地浸采铀碳酸钙结垢主要影响因素研究[J]. 中国矿业,2019,28(11):128-130.
Yuan Yuan,Jiang Guoping,Liao Tianwei,et al. Research on main influence factors on calcium carbonate scaling of in-situ leaching process[J]. China Mining Magazine,2019,28(11):128-130.

[11] 刘石玉，刘金辉，周义朋，等. 地浸采铀过程中含矿层堵塞特征研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(8):65-75.
Liu Shiyu,Liu Jinhui,Zhou Yipeng,et al. Study on characteristics of ore-containing layer blockage during in-situ leaching of uranium mining[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(8):65-75.

[12] Zhao Lixin,Deng Jinxun,Xu Ying,et al. 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.

[13] 刘雪峰，刘金辉，何挺，等. 酸法地浸采铀过程中含矿层渗透性时空演化规律[J]. 有色金属(冶炼部分),2025(5):78-88.
Liu Xuefeng, Liu Jinhui, He Ting, et al. Spatiotemporal evolution of permeability of ore-bearing layer during acid in-situ leaching of uranium [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2025(5):78-88.

[14] Satybaldiyev B,Lehto J,Suksi J,et al. Understanding sulphuric acid leaching of uranium from ore by means of $^{234}U/^{238}U$ activity ratio as an indicator[J]. Hydrometallurgy,2015,155:125-131.

[15] 陈鑫睿，刘金辉，邢拥国，等. 内蒙古巴彦乌拉铀矿含矿层堵塞的水文地球化学机理[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(10):58-65.
Chen Xinrui, Liu Jinhui, Xing Yongguo, et al. Hydrogeochemical mechanism of ore bearing bed plugging in Bayanwula uranium deposit, Inner Mongolia [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(10):58-65.

[16] Zhao Lixin,Li Po. Relationship between chamosite alteration and Fe-plugging in sandstone pores during acid in situ leaching of uranium[J]. Minerals,2021,11(5):497.

[17] Guo Jianping,Zhou Zhongkui,Ge Yubo,et al. High flow-rate pre-leaching of low-grade uranium ore:gypsum reduction[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2024,333:2183-2193.

[18] Fu Haiying,Lian Meng,Yang Zhiman,et al. Lattice Boltzmann simulation for the evolution of porous media induced by mineral dissolution and precipitation during acid leaching of sandstone uranium ore[J]. Nuclear Engineering and Technology,2025,57(6):103435.

[19] 丰章哲，刘金辉，阳奕汉，等. 巴彦乌拉铀矿地浸过程中溶浸液化学成分演化特征[J]. 有色金属(矿山部分),2024,76(2):14-25.
Feng Zhangzhe,Liu Jinhui,Yang Yihan,et al. Characterization of the chemical composition of the leach solution during the ground leaching process at Bayan-Ula uranium mine[J]. Nonferrous Metals (Mining Section),2024,76(2):14-25.

[20] Weyl P K. The solution kinetics of calcite[J]. The Journal of Geology,1958,66(2):163-176.

[21] Plummer L N,Wigley T M L,Parkhurst D L. The kinetics of calcite dissolution in CO_2-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO_2[J]. American Journal of Science,1978,278(2):179-216.

[22] Sjöberg E L. A fundamental equation for calcite dissolution kinetics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1976,40(4):441-447.

[23] Stipp S L S,Hochella M F. Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED)[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1991,55(6):1723-1736.

[24] Gu Shuaiwei, Yang Zhizhong, Chen Zhen, et al. Dissolution reactivity and kinetics of low-grade limestone for wet flue gas desulfurization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(32): 14242-14251.

[25] Koech L, Rutto H, Everson R, et al. Semi-empirical model for limestone dissolution in adipic acid for wet flue gas desulfurization[J]. Chemical Engineering & Technology, 2014, 37(11): 1919-1928.

[26] Booth J, Hong Q, Compton R G, Prout K, et al. Gypsum overgrowths passivate calcite to acid attack[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 192(1): 207-214.

[27] Economou E D, Evmiridis N P, Vlessidis A G. Dissolution kinetics of $CaCO_3$ in powder form and influence of particle size and pretreatment on the course of dissolution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(2): 465-474.

[28] Vzorodov S A, Klyushnikov A M. Process features of neutralization of technical sulfuric acid with natural limestone [J]. Butlerov Communications, 2019, 58(4): 110-118.

[29] 黄宗贤，王强. 粉煤灰和偏高岭土的溶解动力学研究进展[J]. 硅酸盐学报，2023，51(9)：2507-2516.
Huang Zongxian, Wang Qiang. Research progress on dissolution kinetics of fly ash and metakaolin[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(9): 2507-2516.

[30] Huang Jianhong, Dong Zejing, Fu Jiangli, et al. Insight into the kinetic analysis of acid mine drainage treated by carbonate rock[J]. Environmental Technology, 2024, 45(3): 393-403.

[31] Li Hui, Zhao Linfei, Wang Le, et al. Leaching kinetics of secondary zinc oxide in a NH_3-NH_4HCO_3-H_2O system [J]. Crystals, 2021, 11(5): 496.

[32] Teir S, Revitzer H, Eloneva S, et al. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 83(1/2/3/4): 36-46.

[33] Setyadji M. Leaching kinetics of sodium zirconate in hydrochloric acid based on shrinking core models[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1436: 012011.

[34] 郑光亚，李银，夏举佩，等. 煤矸石低温中和过程铁、钙、镁的溶出及动力学[J]. 化工进展，2019，38(12)：5594-5602.
Zheng Guangya, Li Yin, Xia Jupei, et al. Dissolution kinetics of iron, calcium and magnesium from coal gangue during low-temperature neutralization[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(12): 5594-5602.

[35] 张汉泉，蔡祥，陈官华，等. 含铜硫酸渣中铜的浸出及浸出动力学分析[J]. 有色金属工程，2020，10(4)：44-50.
Zhang Hanquan, Cai Xiang, Chen Guanhua, et al. Leaching and its kinetics of copper from Cu-bearing sulfuric acid slag [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(4): 44-50.

[36] Fobbe N, Goetz-Neunhoeffer F, Jansen D. The influence of calcium formate on the hydration of calcium sulfate hemihydrate[J]. Materials and Structures, 2023, 56: 92.

Dissolution Kinetics and Mechanism of Calcite in Acid In-situ Leaching of Uranium

YING Jiangbo[1,2], ZHANG Yanhong[1,2], FANG Mengting[2], LUO Xianping[1,2,3], LUO Yue[1,2]

(1. *National Key Laboratory of Uranium Resource Exploration and Nuclear Remote Sensing, East China University of Technology, Nanchang 330013, China*;
2. *Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment of Ministry of Education, East China University of Technology, Nanchang 330013, China*;
3. *School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China*)

Abstract: During the acid in-situ leaching of uranium, sulfuric acid readily reacts with calcite to form calcium sulfate precipitate and release CO_2, which causes pore blockage and permeability reduction in the ore-bearing layer, thereby hindering the efficient and green extraction of uranium resources. To reveal the reaction characteristics and blockage mechanism of calcite in acid in-situ leaching, single-factor immersion experiments were conducted under varying acidity, particle size, and solid mass to liquid volume ratios. The variations of pH, saturation index (SI), and concentrations of Ca^{2+} and SO_4^{2-} during the reaction were analyzed, dissolution kinetics were examined based on the shrinking core model, and the microscopic morphology and phase composition of minerals before and after the reaction were investigated by SEM-EDS and XRD. The results show that the reaction between calcium carbonate and sulfuric acid exhibits distinct stages. In the system, pH generally increases, Ca^{2+}

concentration initially rises and then declines before stabilizing, while SO_4^{2-} concentration continuously decreases and then stabilizes. Increased acidity and reduced particle size both enhance the early-stage reaction intensity and prompt the system to reach $CaSO_4$ supersaturation earlier, thereby intensifying precipitate formation and blockage effects. A higher solid mass to liquid volume ratio increases the risk of supersaturation in the system. Kinetic fitting indicates that the reaction process better conforms to the internal diffusion control model. Microscopic characterization reveals that a flaky calcium sulfate precipitate layer forms on the mineral surface after the reaction, corroborating the above chemical analysis results. The findings provide a theoretical basis for blockage risk identification and process optimization in acid in-situ leaching of uranium.

Key words: acid in-situ leaching of uranium; calcite; dissolution; blockage; shrinking core model

欢迎订阅 2027 年《湿法冶金》

《湿法冶金》(双月刊)创刊于 1982 年，全国中文核心期刊，由中国核工业集团有限公司主管、核工业北京化工冶金研究院主办，主要内容涉及有色金属、稀有金属、稀散金属、稀土金属、贵金属的选矿及湿法冶金工艺，相关材料(萃取剂、离子交换树脂、吸附剂、絮凝剂等)的合成工艺，冶金过程自动控制系统，设备及仪器仪表的研发技术，分析测试方法，三废治理、二次资源综合回收流程，是一本湿法冶金技术综合性刊物，可供相关科研、设计、生产人员及高校师生参阅。

《湿法冶金》国内统一连续出版物号 CN 11-3012/TF，国际标准连续出版物号 ISSN 1009-2617，广告发布登记为京通市监广登字 20190002 号，由《湿法冶金》编辑部编辑出版。2027 年定价25.00 元/期，全年 150.00 元，全国各地邮局均可订阅，邮发代号 80-181。编辑部常年办理订刊业务。

通信地址：北京市通州区九棵树 145 号《湿法冶金》编辑部

邮政编码：101149

开户银行：工行北京九棵树支行

开　户　名：核工业北京化工冶金研究院

账　　号：0200 0498 0900 8800 221(汇款备注：《湿法冶金》订刊费)

联系电话：010-51674124，51675321

电子邮箱：shifayejin@cnmstc.com

投稿网址：https://sfyj.cbpt.cnki.net

广告联系：13911227093(陈先生)