

288315

成都工學院  
基本館藏

第二屆和平利用原子能國際會議文獻

# 原子能基本化学与 辐射化学

3



中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編輯

科学出版社出版

373

6277

3

### 原子能基本化学与辐射化学(3)

中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编

\*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街117号)

北京市书刊出版业营业许可出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

\*

1961年10月第一版

书号: 2413 字数: 89,000

1961年10月第一次印刷

开本: 787×1092 1/16

(京) 0001—5,400

印张: 3 3/4

定价: 0.48 元

## 目 录

|        |                              |    |
|--------|------------------------------|----|
| P/505  | 二氧化鈾的溶解在碳酸盐-碳酸氢盐溶液中的动力学..... | 1  |
| P/504  | 銅氨試剂作为碳酸盐浸出亚鉄鈾矿石的氧化剂 .....   | 12 |
| P/2023 | 用放射化分析法測定純物質中少量的杂质 .....     | 17 |
| P/304  | 鐳的化学和冶金学 .....               | 31 |
| P/2050 | 化学純的鋁、鋇、鎂及鈣的制取法 .....        | 45 |
| P/1833 | 汉福特化学加工厂所用分析方法的总结 .....      | 53 |

## 二氧化鈾的溶解在碳酸盐-碳酸氢盐 溶液中的动力学<sup>1)</sup>

沙特曼(W. E. Schortmann) 德西薩(M. A. DeSesa)<sup>2)</sup>

含鈾矿石用碳酸盐溶液来浸出的方法在工业上已日見重要。这样就要求对这个方法的基础理論方面有所了解。因为一个方法的改进，常常是在深切了解这个方法之后，才能推导出来。因此，对鈾在碳酸盐-碳酸氢盐溶液中溶解的动力学和机理的闡明进行了研究。

六价鈾常常存在于次生的或氧化了的矿石中，容易溶解于碳酸鈉-碳酸氢鈉溶液中。但是存在于原始矿石中的四价鈾一定要被氧化后，才能使之溶解。原始矿石中最简单的成員是二氧化鈾。为此二氧化鈾被选择来做研究的对象。由于制备大块样品存在着困难，因而采用了粉末状二氧化鈾，粉末对于动力学研究的有效性見另一篇报告<sup>[1]</sup>。

### 設 备

二氧化鈾溶解实验是在一容量为 1 加仑的不銹鋼高压釜中进行。高压釜是高压釜工程公司产品。反应器的一般情况如下：(1)溶解时的温度是自动控制在一个預先选择好的数值；(2)体系的氧压力是經常調节和指示出来的；(3)反应器内的反应物質是連續地被一個透平型的攪拌器用每分鐘 500 轉的轉速攪拌着，器內有四块挡板以保證正常的混和；(4)在反应过程中，样品可用取样管取出。取样管装有凸緣磁質繞結物，以使固态物質不致于与液体样品同时取出。

### 步 驟

在实验过程中所用的二氧化鈾的样品，經分析呈四价氧化状的鈾占 99%。顆粒大小的分布情况，用标准泰勒(Tyler)篩測定如表 1。

实验步骤包括：(1)与加 2 升碳酸盐溶液于反应器中的同时加入 2 克粉末样品，(2)把这被攪拌着的混合物加热到預定温度，在刚要达到預定温度前驟然通入氧气，(3)加压此体系到需要的压力，(4)周期性地取出样品，以便画出速度曲綫。样品中的鈾系用尼茲尔(Nietzel)与德西薩(DeSesa)<sup>[2]</sup>的分光光度測定法分析測定。每次实验結果对已被移去作为样品的鈾和溶液量均作了校正，都以开始时的溶液和固体量为准。

表 1 二氧化鈾粉末的顆粒大小分布

| 篩 的 大 小     | 重量百分率 |
|-------------|-------|
| + 48        | 0     |
| - 48/+ 65   | 6     |
| - 65/+ 100  | 9     |
| - 100/+ 150 | 8     |
| - 150/+ 200 | 12    |
| - 200/+ 270 | 6     |
| - 270/+ 325 | 4     |
| - 325       | 55    |

1) “第二屆和平利用原子能国际會議文獻”編号 A/CONF.15/P/505, 美国, 原文为英文。

2) 美国馬斯, 文契斯透, 霍尔頓大街, 国家鉛业公司原料开发实验室, 邮箱 151 号。



变数对溶解速度的影响是用比較一系列連續分析所得的浓度对時間的曲綫而决定的。在参考文献[1]內已經詳細討論过,关于这方面的知識可以用比較方法得到,亦即比較在某一选定百分率反应时所得曲綫的斜率(速度),或比較在某一选定完成限度內的平均速度。这个研究所采用的是:先溶解百分之六十时的平均速度。因为这种平均速度是比在个别完成程度时的斜率更容易确定,同时在溶解的初期和后期步驟的分析誤差都比較大。在整个研究过程中,速度曲綫的重复性或再生性是几度被驗證,重复的實驗相差不大于10%。

## 实 驗

**表面积的影响** 固体的溶解不同于溶解反应物的均匀作用,这首先在于并不是所有分子而仅仅只是在表面上的分子可以物理地自由作用。因此单位体积溶液的表面积一定替代了单位体积溶液的重量(即浓度),而出現在速度方程式中。对不均匀系反应來說,当所有变数(仅表面积除外)被保持为常数时,速度可以下式来表示:

$$\frac{dC}{dt} = -k(S/L)^a \quad (1)$$

假使在溶解进行时表面积是可以被測定的話,那么对于表面积來講,反应級是容易被决定的。无論如何,由于浓度是一个可以測定的变数,所以浓度和表面积的关系是需要的。这个必須的关系可以这样推导出来:总表面积等于一个顆粒的平均表面积乘以顆粒的总数,而顆粒总数又等于总重量除以单独顆粒的重量。由于  $\bar{w} = D\bar{v}$  及  $W/L = C$ ,

$$S/L = (\bar{s}/\bar{v}) \frac{1}{D} C \quad (2)$$

这方程式表明:单位体积溶液的总表面积与固体的浓度和表面积对体积的平均比,两者有关,而后者是顆粒大小的函数。当顆粒大小减小,  $\bar{s}/\bar{v}$  接近于被分子大小所决定的高极限值,  $S/L$  則接近于一个常数与  $C$  的乘积。換句話說,当顆粒大小减小,自由作用分子的百分率增加,而固体的行为就愈象溶解的反应物的行为。因此,当顆粒大小减小,对  $C$  的反应級接近于对  $S/L$  的反应級。

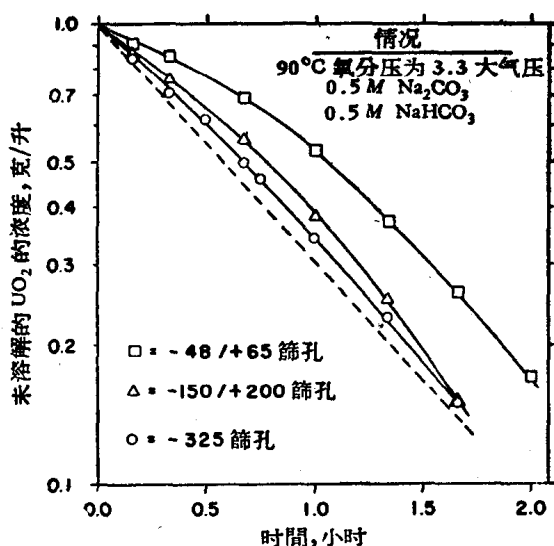


图1  $\text{UO}_2$  顆粒大小对  $\log C$ -時間标繪图的直綫性的影响

如图1所示,当粉末的顆粒大小减小,未溶解二氧化鈾浓度的对数对時間的曲綫接近于一直綫。所以对  $C$  的反应級接近于单数和在方程式(1)內的  $a$  等于1.0。因此二氧化鈾的溶解速度与单位体积溶液的表面积成正比。

这結果是被如下的实验所証实的:将开始时的表面积加倍和再加倍,并观察对溶解速度的影响。在連續試驗中,将顆粒大小分布情况如表1的2克、4克和8克二氧化鈾在温度为80°C,氧压

1) 本文內所用的一切縮写符号的含义均另列于全文之后。

为 3.5 大气压时溶解于 2 升的  $0.5\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ - $0.5\text{ M NaHCO}_3$  溶液中。因为开始时的颗粒大小分布情况相同,开始时单位体积溶液的表面积与开始时的浓度成正比(见图 2)。除非颗粒消失的情况在溶解时相差太大,则开始时表面积比(4:2:1)应当在整个溶解过程中维持下去。所以,当开始加入物加倍和再加倍时溶解速度增加到 2 倍和 4 倍的事实,表明了对  $S/C$  来讲速度是一级。

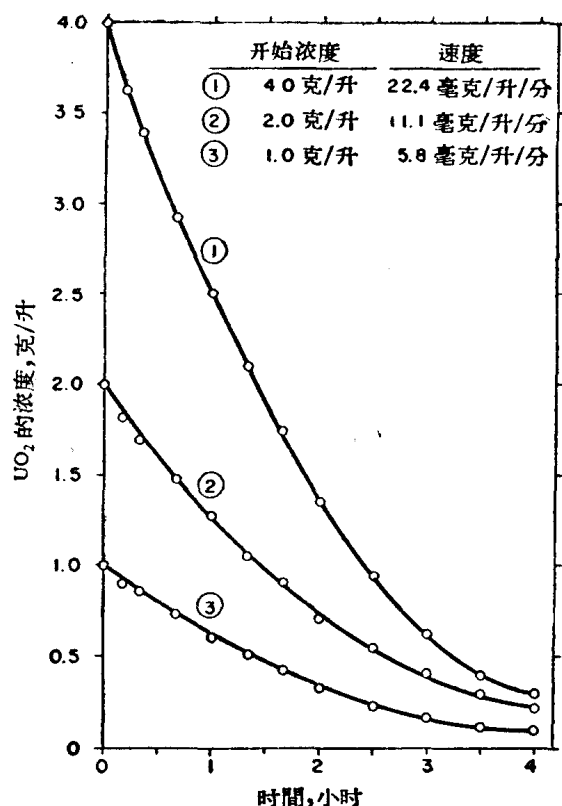


图 2 作为开始浓度的函数的  $\text{UO}_2$  的溶解速度

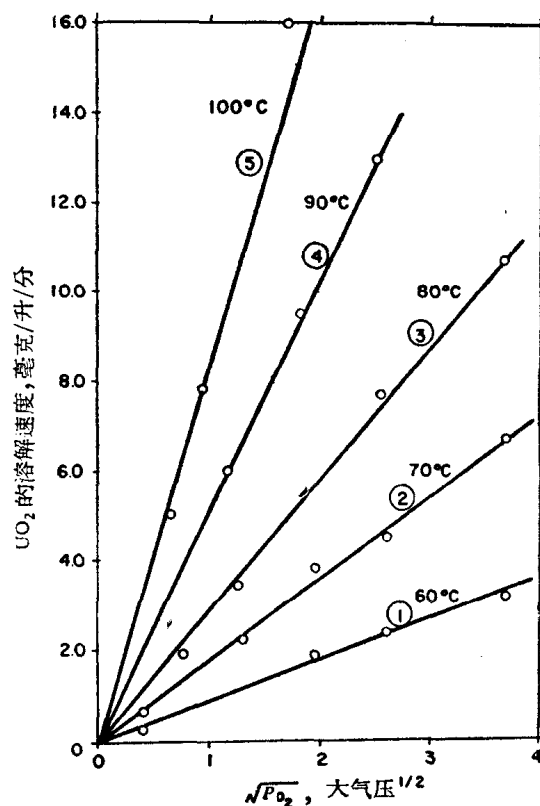


图 3 氧压力对溶解速度的影响

**氧分压的影响** 氧分压对溶解速度的影响是从一系列的实验结果决定的。实验用 2 克二氧化铀在温度  $80^\circ$  和氧分压从 0.5 到 13.5 大气压时溶于 2 升  $0.5\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ - $0.5\text{ M NaHCO}_3$  溶液中。使试剂浓度高的目的是在测定速度这一步排除任何纠缠试剂的副作用。溶解速度是在氧分压分别为 0.5, 1.5, 3.5, 6.5, 13.5 大气压时被所得的速度曲线决定的。因为速度对数和氧分压对数的曲线的斜度是接近于一半 (0.56), 就用速度数据作为氧分压的平方根的函数来作图。结果示于图 3 曲线③中, 很明显, 一条通过起点的直线是得到了。所以, 至少在  $80^\circ\text{C}$  时溶解速度是与氧分压的平方根成正比。

因为温度可能影响氧依赖性, 所以在温度分别为  $60^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $90^\circ$  和  $100^\circ\text{C}$  时氧压的效应亦曾被测定。图 3 画出了从这些实验的速度数据对氧分压平方根的关系。因为在每一温度时一条通过起点的直线是得到了, 所以, 可以得出结论: 氧依赖性与温度无关。

**温度的影响** 对大部分的反应来讲, 速度依绝对温度倒数的方次数而改变。如阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程式所示,

$$\frac{dC}{dt} = -k e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

以速度的对数对绝对温度的倒数作图,当所得到的是一条直线时,就证明了某一特定反应随温度的变化是如此的。温度对二氧化铀溶解的影响,是当氧压影响研究时从实验数据推导来的。在氧压为 3.5 大气压和温度分别为  $60^{\circ}$ ,  $70^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$  及  $100^{\circ}$  时,速度是用来标画阿伦尼乌斯曲线,如图 4 所示。因为数据组织成了一条直线,温度对二氧化铀溶解的影响可用阿伦尼乌斯方程式完全表示出来,从这个阿伦尼乌斯曲线也可以确定活化能量,这是一个化合物在它起作用前一定要具有的能量。已得出每一克分子  $\text{UO}_2$  的活化能量是 13.4 千卡。温度从  $60^{\circ}$  到  $100^{\circ}$ 、氧分压为 1.0 及 10.0 大气压的阿伦尼乌斯曲线亦已作出。它们与氧分压为 3.5 大气压时的曲线一并示于图 4。曲线的平行性明显地表明活化能与氧压无关。

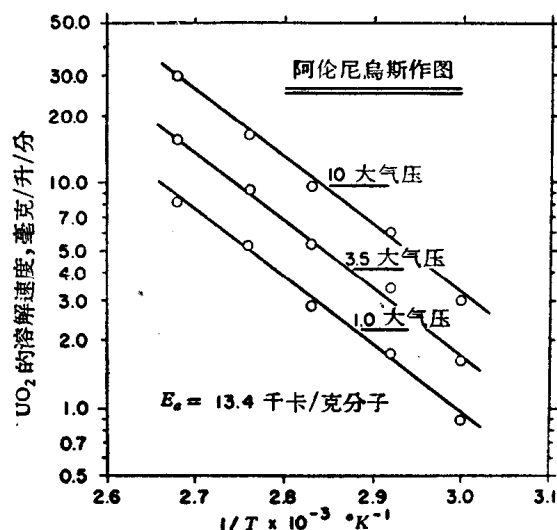


图 4 温度对溶解速度的影响

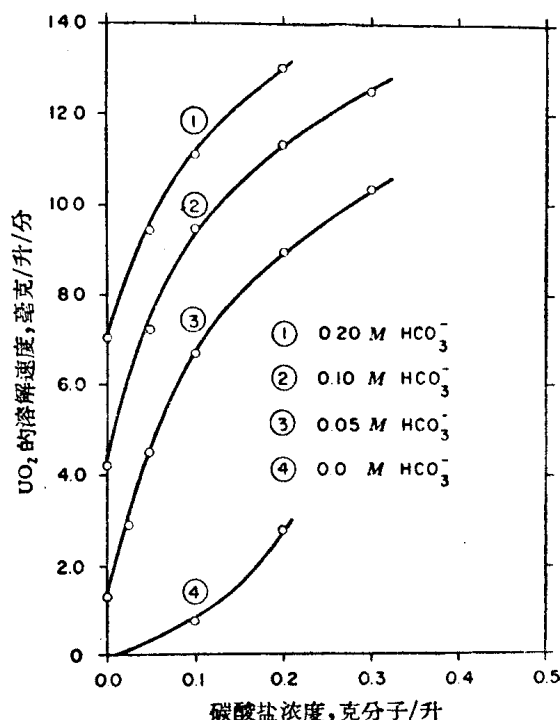


图 5 在恒定碳酸氢盐浓度时碳酸盐浓度的影响

**试剂浓度的影响** 借恒定另一种试剂的浓度而研究每个试剂的影响,观察了试剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{NaHCO}_3$  参与溶解反应的行为。所得实验数据是与总浓度相联系的,并从经验上得出表示溶解速度是试剂总浓度的函数的数学关系。

在恒定碳酸氢盐浓度情况下碳酸根离子浓度的影响,是在碳酸氢盐浓度水平分别为 0.00 M, 0.05 M, 0.10 M 和 0.20 M 时测定的。在每个实验中温度是  $93^{\circ}$ , 而氧分压是 7.0 大气压。所得结果示于图 5, 从图中可明显看出: (1) 速度随碳酸盐含量增加而增加; (2) 当碳酸盐中溶液增强时, 每一单位碳酸盐浓度中速度的增加就减缓了; (3) 碳酸氢盐的浓度水平愈高, 速度对碳酸盐曲线也愈高; (4) 0.00 M  $\text{NaHCO}_3$  的曲线与其他曲线相比是不正常的。这缺乏碳酸氢盐溶液的显著较低的溶解速度的理由, 可以用比较两根速度曲线的方法来弄清楚, 即将一根 0.2 M 碳酸盐-0.00 M 碳酸氢盐溶解速度曲线和一根二氧化铀溶解于两者均为 0.5 M 溶液中的溶解曲线相比较。在比较之下, 指出曲线的弯曲程度(速度与时间的变化速度)对于纯碳酸钠溶液是大于含有碳酸根离子与碳酸氢根离子的溶液。速度随时间的不正常的减少指出了, 当作用进行时, 溶解过程是在连续地缓慢下来。这也

是一般认为在碳酸盐浸出方法中一定要有些碳酸氢盐存在的根据。无疑地,在沒有碳酸氢盐存在时,这与氢氧化合物浓度的增加有关。氢氧化合物含量的增加可能使溶解的鈰变为鈰酸钠沉淀出来。

在恒定碳酸盐浓度时碳酸氢根离子的影响,是对四种不同的碳酸盐浓度水平 0.00 M, 0.05 M, 0.10 M 和 0.20 M 测定的。实验在 93°C 和氧压为 7 大气压的情况下再次进行的。所得曲线族示于图 6。从这些曲线可以得出重要的结论:在碳酸氢盐浓度为 0.05 M 以上时,这些曲线均与在恒定碳酸氢盐浓度时碳酸盐的影响的曲线相似。从这些数据,可以推论出来,只要碳酸氢盐的浓度在 0.05 M 以上,在恒定碳酸盐浓度时碳酸氢盐的影响与在恒定碳酸氢盐浓度时碳酸盐的影响是完全一样的。这结论的含意是两离子的机理作用是相同的,并且仅当氢氧化合物影响沉淀作用时,氢氧化合物的浓度才对速度有影响。

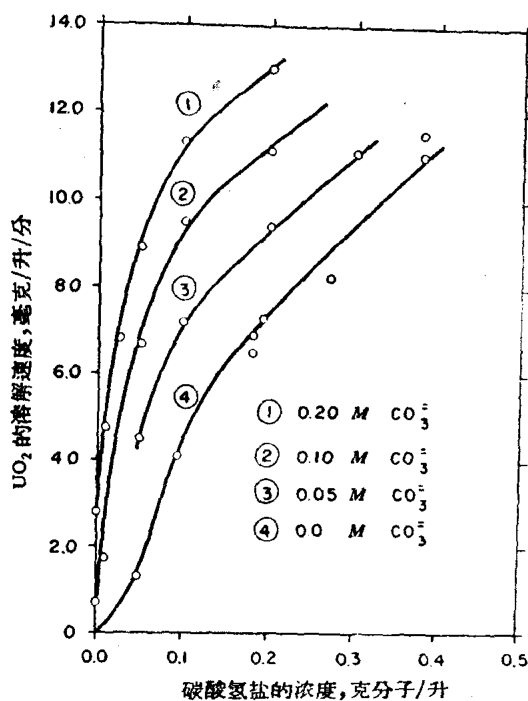


图 6 在恒定碳酸盐浓度时碳酸氢盐浓度的影响

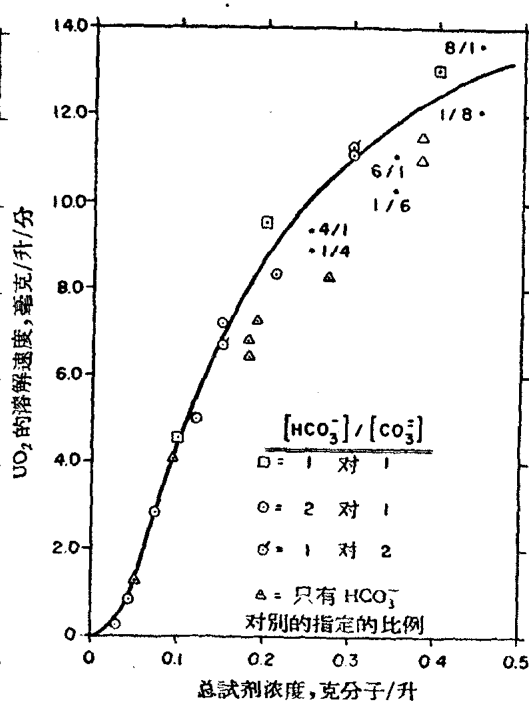


图 7 总试剂浓度对溶解速度的影响

假使碳酸根离子和碳酸氢根离子在溶解的机理中有同样的作用,则溶解速度应当仅是总浓度的函数,亦就是它与碳酸盐和碳酸氢盐之比无关。因此,需把图 5 和图 6 的速度数据再加上一些另外的数据,作为碳酸盐和碳酸氢盐浓度的总和的函数而画成图 7 的曲线。这曲线表明了相互关系中的不完整性。在 0.15 M 总试剂浓度以上的数据中的不符合性是不能完全用实验误差来解释的,虽然它是在这些高速度时最大。因为这速度在 1:1 时是比在其他任何比例时为快,很可能 pH 值在缓冲范围以外的溶液相反地影响反应速度。前面已经讲过,当 pH 值太高时,溶解的鈰趋向于沉淀。但是在 pH 值小于 9 时(碳酸氢盐溶液的 pH = 8.4),速度抑制反应的本质是还不清楚。它可能是与氧吸附相竞争的、未离解的碳酸的吸附,或是可能,在反应能够产生之前氢氧化合物的浓度一定要足够地大,大到能够在氧化鈰的表面放出碳酸氢根离子中的氢。这将是一种与氧化表面撞击后的碳酸氢盐成为碳酸盐的转换,而与在溶液中的正常转换有区别。无论如何,它的本质



尚待探討。

在开始时仅含有碳酸氢盐的溶液中的溶解,可以解释慢溶解点很好地与总浓度相互联系的事实,而别的点則不然。在如此的实验中,碳酸氢盐是部分地转换为碳酸盐和伴随着总浓度的损失。这转换的数量是大約等于损失的数量,指明了当沒有碳酸盐存在时,碳酸氢盐热解成为等量的碳酸根离子和二氧化碳。不管开始时的浓度是多少,大約同一百分数是被轉換了,也就是說,每次 pH 值是从 8.4 变成稍稍大于 9。因为在轉換完成前一个可以測得的时间已經消逝,所以,所得到的速度要比开始时 pH 为 9 以上的溶液稍慢些。对較慢的溶解来講, pH 值从 8.4 变成 9 所需的时间比之我們用来計算速度达到 60% 溶解所需的时间是无足輕重的。但是对于較快的溶解来講,这个轉換时间就足够影响溶解速度的数值。

有时亦注意到了,离子强度对溶解速度的影响,其目的在于找出用这个变数是否可以来解释这不符合性。将高氯酸钠加在 0.05 M  $\text{NaHCO}_3$ -0.025 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中,使溶液的离子强度从 0.13 增加到 3.0,这对在 93°C 和氧压为 7 大气压时的溶解速度无多大变化。

无论如何,这些注意到的关于速度与总浓度的理想互相联系的偏差,不足以在实质上左右所得到的主要結論。也就是說,在 pH 值 9—10.5 的范围内,速度抑制反应不发生效果,溶解速度与碳酸氢盐和碳酸盐之比无关,因此,两离子对产生可溶性的鉍絡合物是同样的好。

用来表明速度随总試剂浓度的不同而变化的数学方程式已被找到了。方程式是根据观察而确立的,观察到在高試剂浓度时速度接近于最大值,和在很低浓度时曲綫是非直綫的。因此在温度、压力和顆粒大小分布均保持恒定时,方程式应如下:

$$R = \frac{K_1 C_r^b}{K_2 + C_r^b} \quad (4)$$

这个最大速度  $K_1$  在 93°C 和氧压为 7 大气压,可用图 7 曲綫的外延法或用图 3 曲綫插入法求得。这样求得的  $K_1$  的数值是:每分每升溶解  $\text{UO}_2$  15 毫克。

为了計算  $b$  值,方程式(4)可以在两边都取倒数和乘以  $K_1$  而来重行排列,得出:

$$\frac{K_1}{R} = \frac{K_2 + C_r^b}{C_r^b} = \frac{K_2}{C_r^b} + 1 \quad (5)$$

每边減掉 1, 重行排列后,再取倒数,得出:

$$\frac{R}{K_1 - R} = \frac{C_r^b}{K_2} \quad (6)$$

相等两边的对数則得一斜度为  $b$  的直綫方程式:

$$\log \frac{R}{K_1 - R} = b \log C_r - \log K_2 \quad (7)$$

用在 93°C 和 7 大气压时的所有数据依方程(7)式作图。得到的数值 1.91 表明总浓度出现在速度方程式中是一个平方的項目。应当指出,对于 1:1 的碳酸氢盐比碳酸盐,点  $b$  是正确地等于 2。从  $K_1/R$  对  $1/C_r^2$  的作图[見方程式(5)]得到  $K_2$  的数值 0.027 (克分子)<sup>2</sup>。用各个适当的数值来替代方程式(4)中的  $K_1$ ,  $K_2$  及  $b$ , 所得到的方程式可以很好地代表記錄数据。

温度和压力对  $K_2$  (被称为形状因素)的影响是借确定在不同于上述所用的 93°C 和 7

表2 温度和压力对形状因数  $K_2$  的影响

| 情 况           | $K_1$              | $K_2$  | $\sqrt{P_{O_2}}/\sqrt{7 \text{ 大气压}}$ | $K_2/0.0230$ |
|---------------|--------------------|--------|---------------------------------------|--------------|
| 93°, 7 大气压    | 15.0 <sup>a)</sup> | 0.0230 | 1                                     | 1            |
| 80°, 7 大气压    | 7.9 <sup>b)</sup>  | 0.0230 | 1                                     | 1            |
| 80°, 3.5 大气压  | 5.8 <sup>b)</sup>  | 0.0165 | 0.71                                  | 0.72         |
| 93°, 13.0 大气压 | 20.4 <sup>c)</sup> | 0.0305 | 1.36                                  | 1.33         |

a) 外延法的; b) 实验的; c) 计算出来的。

大气压的温度和压力下总浓度对溶解速度的影响而找出的,其数据示于图8。在所有情况下都用1:1克分子的碳酸盐与碳酸氢盐。用这个比,在93°C和7大气压时, $K_2$ 是0.0230(克分子)<sup>2</sup>。从 $K_1/R$ 对 $1/C_r^2$ 的图中,形状因数的数值是被决定了。其结果列于表2。从表可以看出, $K_2$ 在80°C与氧压为7大气压时是和93°C与7大气压时一样,这说明 $K_2$ 与温度无关。在93°C与13大气压和在80°C与3.5大气压的数据,说明 $K_2$ 依压力而变,并且很明显的, $K_2$ 是与氧分压的平方根成正比。

**实验的速度方程式** 关于解释表面积、氧分压、温度、试剂浓度的影响的实验结果,可以总结式地写成一个完整的速度方程式。因为 $K_1$ 在方程式(4)中是在某一定温度、氧压及颗粒大小分布时的最大溶解速度,它一定代表这些变数影响的总和。

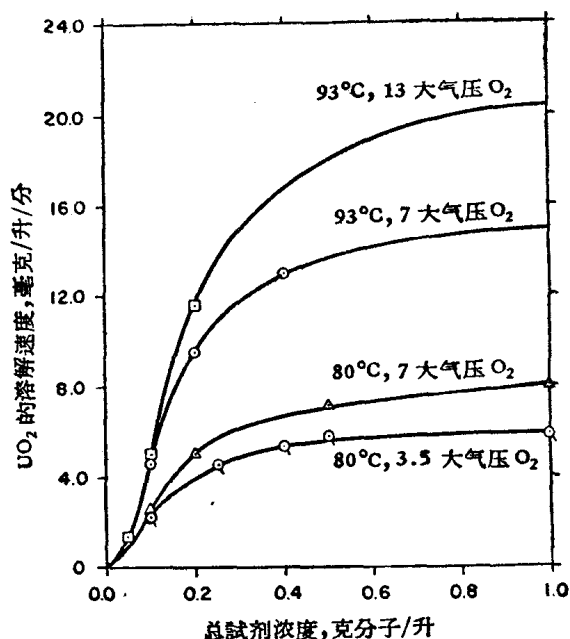
$$K_1 = k S/L P_{O_2}^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

因为温度、氧压、表面积的影响是各不相关,所以这完整的实验的速度方程式是:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k S/L P_{O_2}^{1/2} C_r^2 e^{-E_a/RT}}{K_2 + C_r^2} \quad (9)$$

## 理 論

**提出的机理** 根据实验所得动力学数据,可以假定二氧化铈溶解的速度决定的机理包括在稳定状态下进行的两个连续反应。第一个反应是四价铈氧化成为六价铈,另外一个反应,是可溶性的双碳酸铈络合物的生成。氧化反应的速度是与二氧化铈的表面积成正比,而双碳酸铈络合物的生成速度是与氧化产物(为方便计称之为三氧化铈  $UO_3$ )的表面积成正比。一个稳定状态是到达了,因为当第一个反应进行时,中间产物三氧化铈的表面积在增加,而二氧化铈的表面积相应地在减少。因此第二个反应是加快了,而第一个反应在慢下来。当后者的速度趋向于增加,则相反的情况产生;那就是,当六价氧化铈溶解而使更多的四价氧化铈因此暴露时,中间产物的表面积在二氧化铈的表面积增加下减

图8 温度和压力对速度对  $C_r$  曲线的形状的影响

小,而速度就与每个的表面积成比例的增减。换言之,两反应中任何一反应速度的改变自动地引起一个与原始改变相反的速度的改变。这样在两种速度之间的平衡,也就是所谓稳定状态是达到了,总的结果是,在整个溶解过程中,中间产物  $\text{UO}_3$  的表面积总是占总面积的同一分数。这分数的比值在不同的温度、压力、试剂浓度等情况下是不同的。但是在所有的例子中,当溶液相互混合后,这稳定状态在短时期内就达到了。

还值得提起的是在高试剂浓度时表面积、温度及氧压力的影响曾经有目的地检查过,以使溶解速度假象地依赖于(pseudo-dependent)氧化反应。在所用的高试剂浓度和氧压力时,第二个反应对第一个反应来说,是足够地快,而能以立刻除去所形成的六价氧化铀,而所有固体差不多完全都是二氧化铀。因此每克分子 13 千卡的活化热能,  $1/2$  次方的氧依赖性以及与表面积成正比,都是与第一个反应(或称氧化反应)有关。

用视觉观察溶解实验后所剩余的固体就支持这种结论。在高试剂浓度时所做的所有实验剩下的固体,都是原来的棕色。但是在低试剂浓度时所得到的残渣是黑色。此外黑色的程度随试剂强度的增加而似乎在减少。这些颜色的变化标志着当试剂浓度增加氧化面积对总面积比例的减少。因此在 0.5 到 1.0 克分子水平时,表面实际上都是二氧化铀。

氧化反应的速度依赖于氧分压的平方根,表明了是离解的而不是分子氧参加到这速度决定的机理中。此外按照速度方法的理论<sup>[4]</sup>,慢的步骤是氧的离解。当氧原子从吸附位置跳到作用位置。这是一个机理,应当区别于(1)速度决定的步骤是在吸附过程中的分子离解,但是原子留在邻近的位置上,和(2)离解是由于原子从一个位置到另一个位置的跳动,但是分子吸附作用是慢步骤的作用。因为作用位置的数目增加与所暴露面积的数目成正比,所以作用可望随表面积而直线型地增加。同时高的活化能数值证明这作用本质上是化学作用。

在低试剂浓度时,表面是基本上完全氧化了,这就证明了速度是与  $C^2$  成正比。假使一个反应的速度是与  $C_A^x$  和  $C_B^y$  成比例,那么这活化的络合物的化学式应当是  $A_x B_y$ <sup>[4]</sup>。所以假定第二个反应的速度是与氧化的表面积成正比,那么对这个反应,活化的络合物一定是由二个碳酸根离子或碳酸氢根离子(或每种一个)和一个六价氧化铀的分子构成。

用橘红色三氧化铀试剂做实验,表明了这个包括试剂在内的反应在本质上是化学性的,而不是扩散性的。活化能是由温度对溶解于一个碳酸盐和碳酸氢盐(两者都是 0.025 M)的溶液中的影响而测得。在 25°, 35° 和 45°C, 速度为每分每升 2.5, 5.6 和 11.5 毫克  $\text{UO}_3$ 。从这些数据的阿伦尼乌斯作图中得出每克分子铀 14.3 千卡的数值。这对于由扩散作用所控制的反应下正常得出的数值每克分子 5 千卡来说,是相当的高了。虽然没有假定橘红色氧化物是中间产物,这数据可应用地引入六价氧化铀的溶解。

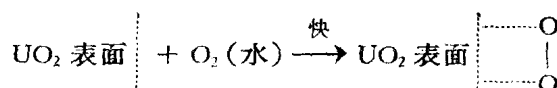
铀在碳酸盐-碳酸氢盐溶液中以三碳酸铀络合物状态而存在是一个已经确立的事实。所以可以假设二碳酸盐是很快地转换为三碳酸铀络合物而来完成溶解。

二氧化铀溶解于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  溶液中的机理可写成如下图解:

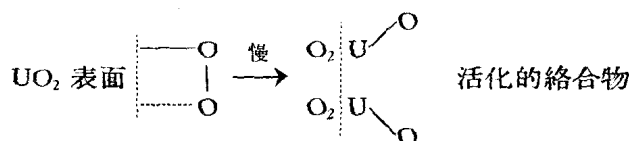
(a) 在碳酸盐溶液中气态氧的溶解:



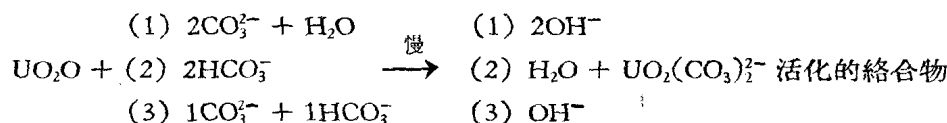
(b) 在  $\text{UO}_2$  表面位置上  $\text{O}_2(\text{水})$  的吸附:



(c) 吸附  $\text{O}_2$  的离解, 当原子从它们的吸附位置跳到作用位置, 同时  $\text{UO}_2$  随着氧化为  $\text{UO}_3$ :



(d)  $\text{UO}_2\text{O}$  作用形成二碳酸铀:



(e) 二碳酸铀转换为三碳酸铀:



根据特定的情况, 氧的离解或二碳酸铀的生成, 或两者反应同时, 可以决定溶解的总速度。

**所提出的机理的数学探讨** 从所提出的溶解机理可以推导出一个速度方程式。对于氧化反应, 二氧化铀表面消失的速度可以如下方程式来表示,

$$\frac{d(S_{\text{UO}_2}/L)}{dt} = -k_1(S_{\text{UO}_2}/L)P_{\text{O}_2}^{1/2}e^{-E_{a1}/RT} \quad (10)$$

因为可以假定当一个二氧化铀成为一个三氧化铀时总表面不发生变化, 所以方程式的负数是三氧化铀表面的生成速度。当后者作用生成二碳酸铀时, 三氧化铀的消失速度可由下面方程式得出,

$$\frac{d(S_{\text{UO}_3}/L)}{dt} = -k_2(S_{\text{UO}_3}/L)C_T^2e^{-E_{a2}/RT} \quad (11)$$

除常数外, 这方程式表明了二碳酸铀的生成速度, 并且由于这转换到三碳酸铀络合物是很快, 所以这同样也代表从三氧化铀生成三碳酸铀络合物的速度。明确地说,

$$\frac{d(\text{UTC})}{dt} = k_2K(S_{\text{UO}_3}/L)C_T^2e^{-E_{a2}/RT}, \quad (12)$$

$K$  是常数, 表明每单位  $\text{UO}_3$  表面积生成三碳酸铀(UTC)的量。为了得到从二氧化物生成三碳酸铀的速度方程式, 一个方程式把  $S_{\text{UO}_2}$  的行为作为变数的函数是找到了, 并把它代入方程式(12)。

氧化表面与时间的变化速度是它生成的速度和它消失速度的差。因此, 用  $f(T)$  代替有指数的项目, 则得

$$\frac{d(S_{\text{UO}_2}/L)}{dt} = +k_1(S_{\text{UO}_2}/L)P_{\text{O}_2}^{1/2}f_1(T) - k_2(S_{\text{UO}_3}/L)C_T^2f_2(T). \quad (13)$$

总表面积是等于每一个化合物的表面积的总和, 亦即是  $S_T = S_{\text{UO}_2} + S_{\text{UO}_3}$ 。把  $S_{\text{UO}_3}$  代入方程式(13), 两边乘以与时间无关的  $L$ , 再重行排列,

$$\frac{dS_{\text{UO}_2}}{dt} + k_1S_{\text{UO}_2}P_{\text{O}_2}^{1/2}f_1(T) + k_2S_{\text{UO}_3}C_T^2f_2(T) = k_1S_TP_{\text{O}_2}^{1/2}f_1(T), \quad (14)$$

和用  $S_T$  除,再集合相同的項目,結果如下:

$$\frac{d(S_{UO_3}/S_T)}{dt} + \left[ k_1 P_{O_2}^{1/2} f_1(T) + k_2 C_r^2 f_2(T) \right] \frac{S_{UO_3}}{S_T} = k_1 P_{O_2}^{1/2} f_1(T) \quad (15)$$

這一級直線微分方程式的解答是

$$\frac{S_{UO_3}}{S_T} = \left[ \frac{k_1 P_{O_2}^{1/2} f_1(T)}{H} \right] \left[ 1 - e^{-Ht} \right] \quad (16)$$

$H$  代表方程式 (15) 中在  $S_{UO_3}/S_T$  前的項目。這指數的項目是唯一含有變數時間的一個。所以假使  $S_{UO_3}$  對  $S_T$  的比與時間無關,正好象是所提出的穩定狀態機理所要求的一樣,於是這個項目與 1 比一定是這樣的小,小到可以被忽略掉。在實驗的速度曲線中沒有曲折點証明了這個假設: 體系的穩定狀態是很快達到的 (雖然為了簡單起見沒有畫出來,但誘導時間的估計是做了。根據實驗數據是少於一分鐘)。方程式 (16) 中沒有指數的項目替代到方程式 (12),產生一個按照提出的機理情況的二氧化鈾的溶解的速度方程式,

$$\frac{d(UTC)}{dt} = \frac{k_1 k_2 K (S_T/L) P_{O_2}^{1/2} C_r^2 e^{-E_{a1}/RT} e^{-E_{a2}/RT}}{k_1 P_{O_2}^{1/2} e^{-E_{a1}/RT} + k_2 C_r^2 e^{-E_{a2}/RT}} \quad (17)$$

為了便於對理論推导所得到的方程式和根據實驗發展起來的方程式 [方程式 (9)] 作比較起見,前者分子分母均用  $k_2 f_2(T)$  去除,並且重行排列。這樣就得出:

$$\frac{d(UTC)}{dt} = \frac{k_1 K (S_T/L) P_{O_2}^{1/2} C_r^2 e^{-E_{a1}/RT}}{(k_1/k_2) P_{O_2}^{1/2} e^{(-E_{a1}+E_{a2})/RT} + C_r^2} \quad (18)$$

這與經驗速度方程式 [方程式 (9)] 的相似性是很明顯的。在比較這兩個方程式時,應當記住  $-K'dC/dt$  是等於  $d(UTC)/dt$ , 並且分子中所有項目 (除  $C_r^2$  外) 均以產生很少氧化表面的實驗為基礎的。因此,實際上  $S$  是  $S_T$ ;  $E_a$ ,  $E_{a1}$ ; 和  $k$ ,  $k_1 K''$ 。這二個速度方程式所以是相當的,當

$$K_2 = k_1/k_2 P_{O_2}^{1/2} e^{(-E_{a1}+E_{a2})/RT} \quad (19)$$

這個相同性是與以前得到的氧壓力對  $K_2$  的影響的實驗數據相符合的。從方程式 (19) 可以預測  $K_2$  是依賴於氧分壓的  $\frac{1}{2}$  次方。

由於相同性也一致符合於溫度對  $K_2$  的影響的知識,兩個反應的活化能應當相等或者相差不大於每克分子 1 千卡。以前提到,當溫度從  $93^\circ$  改變到  $80^\circ\text{C}$  時,對  $K_2$  並沒有影響。這個數據表明活化能是一樣的。但是因為一個真實的百分之五的誤差在  $K_2$  中間可能不被發現,活化能的差別可以是大約為每克分子 1 千卡。雖然不一定活化能是相同的,很可以相信它們在 1 千卡或這樣的範圍內是相同的,因為對橘紅色  $UO_3$  來講,溶解活化能是每克分子 14.3 千卡。雖然橘紅色氧化物是沒有被當作二氧化鈾溶解機理的中間產物,但是它指明,對六價氧化鈾的碳酸鹽溶解活化能可能是和從動力學觀點預測出來的大體上相同。

從在不同壓力和溫度測得的  $K_2$  值,  $k_1/k_2$  的比值是可以計算出來的。二碳酸鹽生成的比速度常數大約是氧化比速度常數的 100 倍。

總結來說,從理論方面推导出來的速度方程式能滿足所有實驗方面的知識的事實,加強了所提出的機理的可信性。



## 符 号 集 注

- $a$  = 对于表面积的反应级。  
 $b$  = 在速度方程式中试剂浓度的几次方数。  
 $C$  = 作用物的浓度,例如  $\text{UO}_2$ 。  
 $C_r$  = 总克分子试剂浓度。  
 $D$  = 固体的密度。  
 $e$  = 指数的,自然对数的基底。  
 $E_a$  = 活化能;  $E_{a_1}$  对氧化作用;  $E_{a_2}$  对二碳酸盐的生成。  
 $k$  = 一个普通的、没有严格标明的常数。  
 $k_1$  = 氧化作用的速度常数。  
 $k_2$  = 二碳酸盐生成的速度常数。  
 $K_1$  = 经验速度方程式中的常数。  
 $K_2$  = 经验速度方程式中的常数;形状因素。  
 $K = K'K''$ ;  $K'$  = UTC 对  $\text{UO}_2$  分子量之比;  
 $K''$  = 单位表面积  $\text{UO}_2$  (或  $\text{UO}_3$ ) 的重量。  
 $L$  = 溶液的体积。  
 $P_{\text{O}_2}$  = 氧分压。  
 $R = |dC/dt|$  = 溶解速度;当  $R$  与  $T$  相乘时,则是气体常数。  
 $\bar{s}$  = 一个颗粒的平均表面积。  
 $S$  = 表面积。  
 $t$  = 时间。  
 $T$  = 绝对温度。  
 $\bar{v}$  = 一个颗粒的平均体积。  
 $\bar{w}$  = 一个颗粒的平均重量。  
 $W$  = 总重量。

## 参 考 文 献

- [1] W. E. Schottmann and M. A. DeSesa, The Use of Powdered Specimens for Studying the Kinetics of Dissolution, U. S. Atomic Energy Commission Report WIN-85 (Nov., 1957).
- [2] O. A. Nietzel and M. A. DeSesa, Spectrophotometric Determination of Uranium with Thiocyanate in Butyl Cellosolve-Methyl Isobutyl Ketone-Water Medium, Anal. Chem., **29**, 756—759 (1957).
- [3] S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Chapter VII, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London (1941).
- [4] Ibid., P. 200.

# 铜氨试剂作为碳酸盐浸出亚铁铀矿石的氧化剂<sup>1)</sup>

德西薩 (M. A. DeSesa)<sup>2)</sup> 曼格諾 (P. J. Magno)<sup>2)</sup>

加德奈 (H. E. Gardner)<sup>3)</sup> 狄凱尔曼 (E. Dickerman)<sup>4)</sup>

当碳酸盐浸出铀矿石需要化学氧化剂时,高锰酸钾曾被广泛地应用过。然而必须大量应用这个试剂以达到有效的提取,这不仅費錢多,而且往往供应不足。因此就要进行研究,以决定是否可以找到高锰酸钾的适当代用品。

在研究时所考虑到的氧化剂中,大多数是原料开发实验室<sup>[1-3]</sup>、英国的化学研究实验室<sup>[4-7]</sup>和爱·地·立特公司 (A. D. Little Company)<sup>[8,9]</sup> 曾經研究过的。然而所推荐的化学药品中,没有一个曾为铀的研磨工业 (Uranium-Milling Industry) 所采用,而均未曾加以进一步发展或者尚未公开发表。

## 实验室的試驗工作

为了得到氧化剂在碳酸盐-碳酸氢盐溶液中溶解铀的数据来比較它們的效果,在同一条件下对不同氧化剂进行了試驗。这些研究是在大气压力下在一升的反应烧瓶中进行,反应烧瓶附有不銹鋼的攪拌器、迴流冷凝器、溫度計和玻璃管,玻璃管上还附有可以从溶液中取样品的玻璃过滤片。在每次試驗中,是将1克通过48篩孔(50%通过325篩孔)的二氧化铀 ( $UO_2$ ) 和按化学量計算的氧化剂加入1升0.5 M  $Na_2CO_3$  与0.5 M  $NaHCO_3$  溶液(53克  $Na_2CO_3$ /升和42克  $NaHCO_3$ /升)中,溶液温度为70°C。不断地攪动溶液,在

不同的時間取样品并分析其中所溶解的铀量。根据这些数据,画出在不同時間內所溶解的二氧化铀百分比的速率曲线。

由那些最有效地氧化  $UO_2$  的化学药品所得到的速率曲线示于图1。最下边的曲线代表空气以每分鐘50厘米<sup>3</sup>的速率通入浸出溶液的氧化速率。图中的其他試驗表示浸出溶液中未通入空气,而氧化作用仅为试剂所产生的。氯、铁酸盐、銀离子和汞离子使  $UO_2$  氧化和溶解得非常快。加入次氯酸盐和铜氨絡离子得到比較适中的溶解速率。用高锰酸盐作氧化剂时,开始的速率增加得很快,但在約60%  $UO_2$  溶解

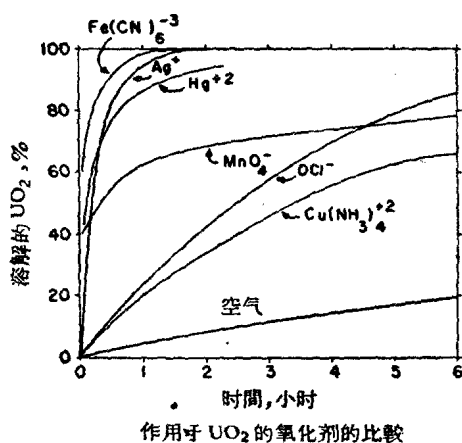


图1 在不同氧化剂的存在下  $UO_2$  溶解的速率曲线

1) “第二届和平利用原子能国际会议文献”编号 A/CONF. 15/P/504, 美国, 原文为英文。

2) 原料开发实验室 (Raw Material Development Laboratory)。

3) 格兰德·琼克兴中间工厂 (Grand Junction Pilot Plant)。

4) 蒙特赛罗, 宇泰工厂 (Monticello Utah Mill)。

以后,速率曲线则变为水平。这种结果是由于在未溶解的  $UO_2$  的表面上有  $MnO_2$  复盖所致。

按每一当量的氧化量来说,次氯酸盐在这些试剂中是最经济的。汞盐、银盐、氰铁酸盐和铜盐在应用时的数量颇大,所费甚昂,故不经济。因此,在碳酸盐浸出中,仅在于应用它们的催化能力,催化空气的氧化作用,或者催化比较价廉的氧化剂,如次氯酸盐的氧化作用。这样,这些昂贵的试剂仅须用小量即可。在用汞离子、银离子、铁氰根离子和铜氨离子为催化剂,试验次氯酸盐和空气对于  $UO_2$  的氧化作用时,试出汞离子是对于次氯酸盐的氧化作用的优越催化剂,而仅有铜氨离子能够有效地催化空气的氧化作用。

决定了这些氧化剂和催化剂对矿样中溶解铀的速率所起的影响,就可以对它们作出进一步的评价。在用碳酸盐浸出考德 (E. L. Cord) 矿样时,单独用空气进行氧化和用空气及不同氧化剂进行氧化所得结果均示于图 2。在这些试验中,除去铜和汞作为催化剂使用而只须加入小量以外,其他氧化剂的用量在氧化量上均大致相等。单独用空气在 7 小时内仅提取 73%。如所预期,加入每一种氧化剂时,结果均使浸出速率增进,可以看出,铜氨络离子对于空气氧化的催化作用产生出溶解铀的最快速率。用次氯酸盐所得速率较之用铜氨络离子者缓慢得多,虽然加入汞离子增进了次氯酸盐的速率,但仍不及铜氨络离子对于空气氧化的催化作用。用高锰酸盐和氰铁酸盐所得的速率较用次氯酸盐者为快,但较用铜氨络离子者为慢,而试剂的成本却要高得多。

由于这个试验和其他试验已证明了少量铜氨离子在从矿样中溶解铀时增加速率方面较之其他氧化剂优越。我们其余的研究工作便致力于在实验室中研究影响这个试剂效率的因素,然后扩大至中间工厂的试验,以及最后在蒙特赛罗工厂作铜氨试剂的应用试验。

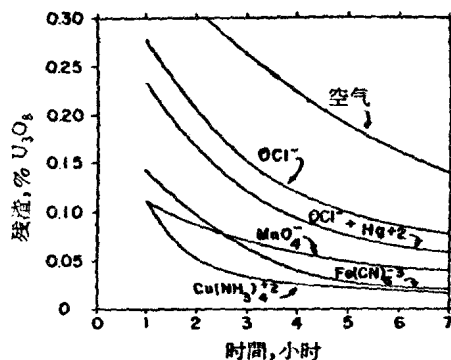


图 2 空气与不同氧化剂合用时对于从考德矿石中提取铀的影响

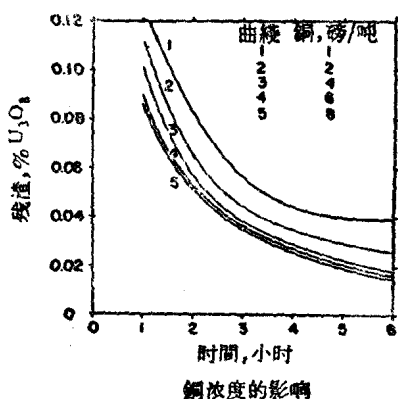


图 3 在恒定的氨强度下从拉沙尔矿石中提取铀时的铜浓度的影响

应用铜氨催化剂时应考虑的第一个变数就是通入矿浆和碳酸盐溶液中的空气的数量。由于铜氨离子在催化着空气的氧化作用,因而提取速率就直接受充气速率的影响。因此,必须有效地充气。

用不同浓度的硫酸铜和每吨矿石 8 磅氨而从拉沙尔 (Lasal) 矿样中溶解铀时所得到的速率表示于图 3。每吨矿石用 1 磅硫酸铜,即用于每吨矿石的氧化剂为 0.53 美元(硫酸铜 13 分,氨 40 分)所获得的溶解铀的速率较之仅用空气为氧化剂者有明显的增加。这个速率和用 12 磅高锰酸钾所得的速率大致相等,1 磅高锰酸钾约值 26 分,处理矿石 1 吨则需用去 3.12 美元。增加硫酸铜试剂的用量对于溶解铀的速率有显著的增加,直到每吨矿石增至 4 磅硫酸铜为止。进一步再增加硫酸铜时,对于溶解铀的速率则仅有微小的增加。

在浸出的第一小时内,約有 60% 加入于浸出溶液中的銅沉淀出来。加入不同浓度的硫酸銅时,在浸出溶液中所留下来的未沉淀的銅的数量列于表 1。当浸出时,若将浸出效率与遺留在溶液中的銅浓度联系起来,而非与加入的銅的数量联系起来,則可看出当溶液中的銅浓度达到 0.15 克/升时,溶解速率有着显著的改变。超过了这个銅浓度,浸出效率則仅有微小的改变。

用每吨矿石 2 磅硫酸銅和每吨矿石 8 磅氨来浸出科罗拉多·柏拉第奥地区(Colorado Plateau area)的若干矿样。結果表明:由所有的矿石經過試驗,所得的浸出效率較之仅用空气为氧化剂者均有显著的增加,而这个速率竟相等或超过了用每吨矿石 10 磅高錳酸鉀所得者。加入每吨矿石 2 磅硫酸銅于每一矿样中时,遺留于溶液中的銅浓度随着每一个所試的矿样而不同,而这种遺留于溶液中的銅浓度可視為浸出效率的决定因素。例如在試驗若干矿样时所遺留于溶液中的銅浓度均示于表 2。

表 1 在加入不同浓度的硫酸銅时  
存在于浸出溶液中的銅浓度

| 加入的硫酸銅,<br>磅/吨 | 浸出溶液中的銅,<br>克/升 |
|----------------|-----------------|
| 1              | 0.025           |
| 2              | 0.06            |
| 4              | 0.15            |
| 6              | 0.20            |
| 8              | 0.30            |

表 2 在矿样的浸出溶液中銅浓度  
的变化

| 矿 样                         | 所用硫酸<br>銅,磅/吨 | 浸出溶液中<br>的銅 克/升 |
|-----------------------------|---------------|-----------------|
| 由台克司 (Utex)                 | 2             | 0.06            |
| 格罗白采矿公司 (Globe Mining Co.)  | 2             | 0.10            |
| 北亚力司 (North Alice)          | 2             | 0.08            |
| 安柏罗西亚湖 (Ambrosia Lake)      | 2             | 0.005           |
| 理查得生·克拉姆 (Richardson Claim) | 2             | 0.05            |

由于溶液中的銅浓度随矿样而不同,則用之于任一个別矿石的硫酸銅的最适宜数量,就在于加入浸出溶液中的硫酸銅足以使溶液中的銅浓度維持在 0.15 克/升左右。

柏拉第奥地区的一些矿石中含有銅。我們已发现这种銅在普通的碳酸盐浸出溶液中是不溶解的。但是在加氨于浸出溶液中时,則有显著数量的銅溶解,因而显著地增进着浸出效率。因此,当矿石中含有适量銅时,則不須在浸出溶液中加入硫酸銅;仅須加入氨即可。当然,利用矿石中已經存在的銅可显著地降低氧化作用所需的成本。

第二个要試驗的变数就是氨浓度的影响。用拉沙尔矿石作浸出試驗。試驗时在每吨

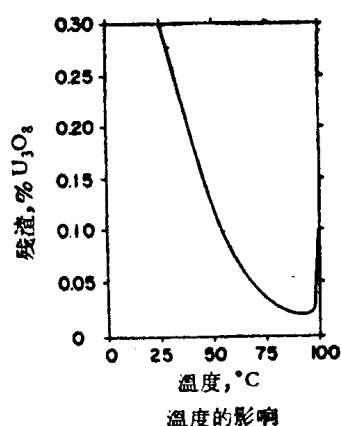


图 4 用銅氨催化剂时不同浸出温度  
对于提取速率的影响

矿石中加入 2 磅硫酸銅,并分別在每吨矿石中不加氨和加入 2 磅氨、4 磅氨、6 磅氨、8 磅氨及 10 磅氨。当加入 2 磅硫酸銅而不用氨时,所得浸出效率比仅用空气氧化者有显著的改进。在这些条件下每升浸出溶液中仅含有約 0.01 克銅。加入氨于浸出溶液中,所得浸出速率有更进一步的改进。氨浓度增至每吨矿石中有 4 磅氨时,浸出速率有显著的增加。超过这个氨浓度,則浸出效率仅有微小的增加。由于溶液中的氨浓度增加时,沉淀的銅就較少而存在于溶液中的銅浓度則增大,这就說明了浸出效率增加的原因。

图 4 中示出用銅氨催化剂和空气氧化时改变浸出温度所产生的影响。增加温度至約 90°C,結果使殘余下来的銅降低。但是超过了这个温度时,提取便显著地降低,由此可