

GEOCHEMICAL KINETICS AND MASS TRANSPORT OF IN-SITU URANIUM

阚为民 谭亚辉 曾毅君 王树德 编著

原地浸出采铀反应 动力学和物质运移

原子能出版社

原地浸出采铀 反应动力学和物质运移

阙为民 谭亚辉 编著
曾毅君 王树德

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

原地浸出采铀反应动力学和物质运移/阙为民等编著.

—北京:原子能出版社,2002.11

ISBN 7-5022-2680-X

I. 原… II. 阙… III. 原地浸出-铀矿开采-反应动力学 IV. TD868

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 078962 号

内 容 简 介

原地浸出采铀过程是一个典型的带有化学反应的流动过程。本书是研究和探索原地浸出采铀过程中矿石与流体(溶浸液)作用的浸出反应动力学和溶质运移的一部专著,是作者对所承担的多项科研课题和核科学基金项目在这一领域的研究工作总结。全书共分七章,主要内容包括:原地浸出采铀技术简介、原地浸出采铀的物理化学原理、浸出过程动力学、元素的迁移与沉淀、溶液在含矿含水层中的运移模型、流动反应器及流动体系模型及原地浸出采铀地球化学动力学模型。

本书可供从事采矿、湿法冶金或化工生产和研究的有关人员使用,也可供大专院校有关专业师生参考。

原子能出版社出版 发行

责任编辑:刘 朔

社址:北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码:100037

河北省保定市印刷厂印刷 新华书店经销

开本:850×1168mm 1/32 印张:9.625 字数:258 千字

2002 年 12 月北京第 1 版 2002 年 12 月北京第 1 次印刷

印数:1—1000

定价:25.00 元

前 言

原地浸出采矿 (in-situ leaching mining) 是一种在天然埋藏条件下, 通过溶浸液与矿物的化学反应选择性地溶解矿石中的有用组分, 而不使矿石产生位移的集采、冶于一体的新型开采方法。它一改过去常规矿山的生产模式, 没有昂贵而繁重的井巷或剥离工程, 也没有矿石运输、选矿、破碎和尾矿坝建设等工序; 虽然被采的是矿石, 但采出的是含有有用组分的溶液, 因此, 被认为是世界采矿史上的一次重大技术革命, 代表着人类所期待的未来采矿。原地浸出采矿将采、冶有机地结合在一起, 具有工艺简单、基建投资少、生产成本低、环境保护和安防条件好、资源利用率高等优点, 这一采矿新领域已受到世界采矿业的普遍关注。当今采矿业面临的主要问题是矿石品位不断降低和开采深度日益加深, 如何减少矿石损失和降低贫化率就显得尤为突出, 原地浸出采矿是解决上述矛盾最重要的措施之一, 也是最有发展前途的方向。目前, 原地浸出法已运用于铀、金、铜、稀土等金属矿床的开采, 应用最广泛的是铀矿床的开采, 称为原地浸出采铀。我国原地浸出采铀的研究始于 20 世纪 70 年代初, 核工业第六研究所是国内最早开展地浸技术研究的科研院所, 1984 年云南腾冲 381 矿床地浸采铀试验获得成功, 经过 30 年的研究, 地浸法已成为我国铀矿采冶的重要方法。

原地浸出采矿是融地质学、水文学、化学、湿法冶金、环境工程等于一体的综合性采矿技术, 是各学科交叉和渗透发展的结晶, 它已远超过一般采矿学科的范畴。从理论上来说, 矿石的原地浸出过程是一个与矿物的自然沉积作用相反的过程, 因此, 从地球化学的角度, 我们可以把原地浸出过程看作是沉积成矿的逆过程。原

地浸出采铀就是要在含矿含水层人为地营造有利于矿物浸出溶解(即元素迁移)的地球化学环境[氧化还原电位(以 E_h 表示)及 pH 值],通过元素的不断迁移、沉积和溶解,实现矿物的浸出。原地浸出采铀时通过注液钻井注入溶浸液,由于溶浸液与矿石的作用,使矿石中的有用元素溶解,从固相转入液相,汇入浸出区地下液流中,浸出的有用元素在地下水天然流场和抽注操作条件(源汇项)的作用下,离开浸出反应区,实现有用元素从注液井附近逐渐向抽液井的运移,完成整个浸出过程。由于浸出区流场内各流线方向地球化学环境的差异,会伴随一系列物理化学作用的产生,如分子扩散,渗透(对流)扩散,物理和化学的吸附和解吸,溶解和沉淀,氧化与还原,酸碱作用等,从而使浸出区溶液的成分或溶液中元素浓度改变。因此要控制地浸过程的化学反应及流体的运动状态,就必须摸清地下浸出过程的基本规律。

矿石的地下浸出过程不是简单的化学反应过程,而是化学反应动力学和地下水动力学因素双重作用的结果,它是一个典型的带有化学反应的流动过程。这就决定了研究地浸过程中矿石与溶浸液作用时,必须与浸出区(或矿床)具体的地质和水文地质条件相结合。因此,描述地浸浸出过程理想的模型应是水动力模型和化学动力学模型相耦合的物质运移模型,即地球化学动力学模型。地球化学动力学模型研究是当前地球化学领域研究的热点和难点。目前,有关地下水水质运移模拟成熟的、应用最为广泛的是水动力弥散理论,但是该理论没有考虑各种物理化学作用对水质迁移的影响,因此,运用该理论来模拟地浸浸出反应过程显然是不太合适的。近年来,运用化学动力学的理论和方法来解决迁移问题正成为地球化学领域发展的主要趋势,并且已建立了如长石、方解石等与水溶液反应的动力学模型。原地浸出过程不同于一般的水质迁移问题,它涉及矿石与溶浸剂和氧化剂的化学反应(如氧化还原、酸碱作用)。

目前国内有关原地浸出采矿过程中地球化学动力学模型的研

究还没有人开展过,这是原地浸出采矿方面的一项应用基础研究。在国外有美国双城研究中心等单位开展过这方面的研究工作,如 R. D. Schmidt 等通过静态反应器建立了矿石浸出反应的氧化速率方程,并且与一维水动力学模型叠加,建立了一个地球化学动力学模型,并且用来模拟地浸采铀现场操作和井场的优化设计,收到了一定的效果;另外, R. S. Schechter 和 P. M. Bommer 等也进行了这方面的研究工作,并对影响原地浸出反应速率的因素及选择性氧化等进行了探讨;J. F. Michael 对原地爆破浸出采铜的数学模型进行了研究,建立了在非饱和流情况下的铜矿石浸出的三维数学模型,但该模型没有引入铜矿石浸出的化学动力学模型。但是地浸浸出反应是在流动和开放状态下进行的,因此静态反应动力学模型难以反映原地浸出反应过程的实质。当今,地球化学领域最流行的课题是“带有化学反应的流动过程”,化学反应和物质迁移作用的耦合过程是一个重要的研究领域。

为研究和探索原地浸出采铀过程中溶液在含矿含水层的运动,本书作者先后承担和参加了“原地浸出采铀溶浸范围的圈定和控制”与“地浸采铀过程中铀的迁移规律研究”等科研项目和核科学基金项目“原地浸出采铀地球化学动力学模型研究”等。在核工业第六研究所和核科学基金办的大力支持下,开展了一系列基础性的研究工作,取得了一些初步的研究成果。目前国内尚无在此领域的论著公开出版,国内外的一些研究成果也多是零散出现在学术期刊和会议录中,这对刚刚涉足本学科领域的研究人员和应用本领域科技成果的科技人员带来一定的困难。因此,本书在介绍本领域最新研究成果的同时,还比较系统地介绍了原地浸出采铀工艺技术,叙述了浸出反应动力学和溶质运移的基本原理。

本书可供从事采矿、湿法冶金或化工生产和研究的有关人员使用,也可供大专院校有关专业师生参考。

限于作者水平,本书定有不完善和欠妥之处,敬请各位专家批评指正。

本书的出版得到核工业第六研究所陈明阳所长等的大力支持,蒋文燕、万利平、余芸珍同志完成了大量的文字打印与插图的描绘工作,在此深表谢意。

阙为民

2002 年 4 月

目 录

第一章 原地浸出采铀概述	1
第一节 原地浸出采铀原理	1
第二节 原地浸出采铀的适应条件	5
第三节 原地浸出采铀的历史和发展	6
第四节 地浸铀矿床特征	9
一、层间氧化带型铀矿床基本地质特征	9
二、潜水氧化带型铀矿床基本地质特征	12
三、地浸铀矿床开发条件评价	14
第五节 地浸铀矿床开拓(钻井工程)	20
一、地浸钻井结构	20
二、地浸钻井施工工艺	21
三、地浸钻井成井工艺	24
第六节 地浸铀矿床开拓方式	29
一、影响井网密度的因素分析	30
二、井网密度的经济界限	31
三、合理实用井网密度的确定	36
四、地浸采铀抽注井网的部署	37
第七节 浸出工艺	39
一、溶浸剂的选择原则	39
二、酸法地浸采铀工艺	40
三、碱法地浸采铀工艺	41
四、氧化剂的选择与使用	42
第八节 溶浸范围控制	43
第九节 地浸铀矿山的环境保护与治理	44
一、地下水清除法	45

二、反渗透或电渗析法	45
三、自然净化法	46
四、化学处理法	46
五、细菌还原法	47
参考文献	47
第二章 原地浸出采铀的物理化学原理	48
第一节 溶解平衡	48
一、质量作用定律	49
二、化学平衡与自由能	50
三、地下水中的溶解-沉淀	51
第二节 氧化还原作用	53
一、氧化还原平衡基本原理	54
二、电位-pH图	55
第三节 溶液中的配合平衡	61
一、配位化合物及其成键理论	61
二、配合物的分步稳定常数和积累稳定常数	62
第四节 吸附作用	65
一、吸附种类和吸附机理	65
二、离子交换	67
参考文献	69
第三章 浸出过程动力学	70
第一节 矿岩-水溶液反应动力学基本原理	70
一、化学动力学实验与理论的唯一规律	70
二、矿岩-水反应动力学研究进展	72
三、固-液界面反应的基本问题	78
四、非均相反应的稳态和相间吸附过程	84
第二节 单颗粒液固反应的动力学方程	92
一、通过边界层的扩散(无固体生成物层的扩散)	92
二、通过固膜的扩散过程	94

三、混合动力学	96
第三节 多颗粒体系的液固反应动力学方程	100
第四节 矿块的浸出	105
第五节 液固界面化学反应的分数维模型	112
一、表面的分数维概念	114
二、液-固界面化学反应的分数维模型	115
第六节 影响原地浸出反应速率的因素	119
一、溶浸剂浓度	120
二、氧化剂	122
三、孔隙度	124
四、渗透系数	126
五、渗透速度	127
六、矿石的结构、构造及矿物的嵌布特征	128
七、竞争物质的影响	129
参考文献	131
第四章 原地浸出采铀时元素的迁移与沉淀	132
第一节 元素迁移的方式	133
一、不同相间元素的转移	133
二、元素(或组分)进入地下液流后的迁移	134
第二节 影响元素迁移的因素	137
一、岩石、矿物的性质	137
二、酸碱性条件	139
三、氧化还原条件	139
四、水交替条件	141
第三节 原地浸出采矿时元素的沉淀	141
一、还原沉淀作用	142
二、中和沉淀作用	142
三、中和还原沉淀作用	144
四、共沉淀作用	145

五、铀从溶液中沉淀的条件	146
第四节 铀的迁移形式及其确定方法	147
一、铀在水中的迁移强度	147
二、铀的迁移形式	148
三、铀迁移形式的确定方法	148
四、原地浸出采铀过程中铀的迁移形式	153
第五节 长距离浸出试验	154
一、试验装置与操作条件	154
二、长距离浸出试验结果	156
参考文献	163
第五章 原地浸出采铀时溶液在含矿含水层的运移模型	164
第一节 多孔介质及其中的物质运移概述	164
一、多孔介质及其特征	164
二、多孔介质中流体的性质与有关参数	166
三、描述流体运动的方法	169
四、多孔介质中物质运移的概念性模型	172
第二节 地下水流问题的数学模型	174
一、质量守恒	174
二、运动方程	175
三、流网	176
四、基本微分方程	189
第三节 含水层中溶质运移的数学模型和求解方法	191
一、含水层中溶质运移方程	191
二、一维溶质运移问题的解析解	195
三、二维和三维溶质运移问题的解析解	198
四、解一维溶质运移问题的数值方法	201
五、二维溶质运移问题的特征有限元法	204
六、二维溶质运移问题的边界元法	207
七、考虑化学反应时的溶质运移	210

第四节 水动力弥散系数的确定	212
一、一维水动力弥散系数的计算	213
二、径向水动力弥散系数的确定	216
第五节 地下渗滤浸出数学模型	218
一、Jacobson 模型	218
二、H.H. 韦里金模型	219
三、B.C. 戈卢别夫模型	219
参考文献	220
第六章 流动反应器及流动体系模型	221
第一节 流动反应器	221
一、柱塞流反应器	222
二、连续搅拌流动反应器	223
第二节 流动体系理论	224
一、PFR 和 CSTR	225
二、叠层反应器	228
第三节 流动体系及其数学模型	232
一、流体在反应器内的停留时间分布	232
二、确定停留时间分布函数	233
三、理想流动类型的 $F(t)$ 曲线	234
四、非理想流动环境模式	236
第四节 流动-反应体系的动力学模型	239
一、流动体系动力学模型	239
二、稳态的流动体系动力学模型	241
三、一般的弥散-流动反应器	246
参考文献	247
第七章 原地浸出采铀地球化学动力学模型	249
第一节 地球化学动力学模型的研究进展	249
第二节 酸法地浸采铀地球化学动力学模型	250
一、铀的浸出过程	250

二、液膜传质系数	253
三、地球化学动力学模型的建立	255
四、模型的解析	257
第三节 碱法地浸采铀地球化学动力学模型	259
一、模型结构	259
二、水动力学模型	260
三、原地浸出采铀水动力学模型的应用	267
四、浸出反应动力学模型	281
五、溶质运移模型	284
六、地球化学动力学模型的应用	285
第四节 原地浸出采铀反应动力学和 物质运移研究的发展方向	293
参考文献	295

第一章 原地浸出采铀概述

原地浸出采铀(in-situ leaching uranium mining)是一种通过溶浸液与矿物的化学反应从天然埋藏条件下的矿石中选择性地溶解矿石中的有用组分(铀),而不使矿石产生位移的集采、冶于一体的新型铀矿开采方法。本章将介绍原地浸出采铀原理和主要关键技术。

第一节 原地浸出采铀原理

原地浸出采铀(简称地浸采铀)是通过从地表钻进至含矿层的注液井并按一定比例配制好的溶浸液注入到矿层,注入的溶浸液与矿石中的有用成分接触发生化学反应,生成的可溶性化合物在扩散和对流作用下离开化学反应区进入沿矿层渗透迁移的溶液液中形成浸出液;浸出液经过矿层从抽液井提升至地表,抽出的浸出液输送至回收车间进行离子交换等工艺处理,最后得到合格产品。原地浸出采铀原理示意图如图 1-1 所示。

从理论上来说,地浸采铀过程是一个与铀的自然沉积作用相反的过程。沉积成矿时,地层中的四价铀在富含游离氧的地表水或地下水的长期作用下氧化成六价铀逐渐被淋滤出来,并与地下水中的 CO_3^{2-} 等阴离子结合以络合物的形式存在于水溶液中,被地下水携带,在天然流场的作用下沿可渗滤的地层迁移。由于地层中黄铁矿、有机质等还原性物质的不断作用,地下水中的游离氧逐渐消耗,其氧化能力逐渐减弱,在合适的地球化学环境下,溶解的六价铀被还原成四价铀而沉淀,从而产生铀的富集,形成矿石。地浸采铀过程正是要在铀富集的矿层部位,通过注入溶浸液人为

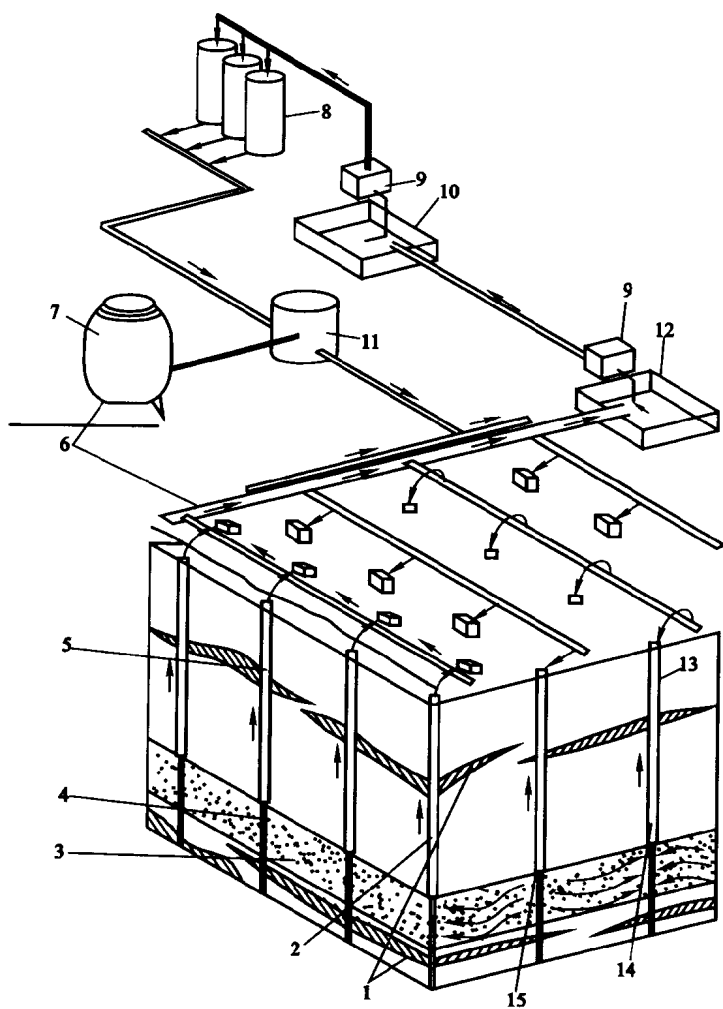


图 1-1 原地浸出采铀原理示意图

1—隔水顶底板;2—PVC 套管;3—矿层;4—过滤器;5—气升泵抽液井;
6—气液分离器;7—硫酸储罐;8—吸附塔;9—泵站;10—吸附原液池;
11—配液站;12—集液池;13—潜水泵;14—潜水泵抽液井;15—注液井

地改变其沉积成矿时的地球化学环境(Eh,pH),使四价铀氧化成六价铀而溶解,从而进入地下液流中,形成的含铀溶液通过抽液井提升至地表。因此,利用地浸法开采金属矿床时,它改变了过去常规矿山的生产模式,不需用昂贵而繁重的井巷或剥离工程去开拓、采准矿体,也没有矿石运输、破碎、选矿和尾矿库建设等工序;被采的是矿石,而采出的却是含有有用组分的化学溶液。

原地浸出采铀由矿体浸出和浸出液处理两大部分组成,前者是用溶浸液使矿石中的铀从固相转移至液相,形成浸出液的过程;后者则是对浸出液进行处理,最终得到铀浓缩物产品的一系列化工单元操作过程,原地浸出采铀工艺流程如图 1-2 所示。地浸是融地质学、水文学、化学、湿法冶金、环境工程等于一体的综合性采矿

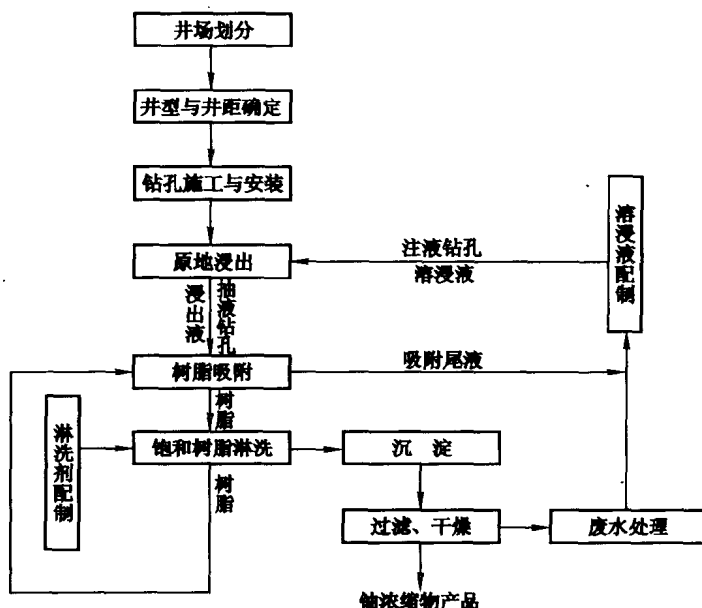


图 1-2 原地浸出采铀工艺流程图

技术,是各学科交叉和渗透发展的结晶。地浸采铀技术主要包括:矿床地质和水文地质条件评价,钻井结构和施工工艺,溶浸液配制和使用方法,地下流体的控制技术,浸出过程的物理-化学行为,浸出液回收工艺和设备,地下水污染的防治等。

地浸采铀与常规采矿相比,具有如下优点:

- (1) 基建投资少,建设周期短,生产成本低,劳动强度小;
- (2) 不必建造和管理尾矿堆及尾矿库;
- (3) 环境保护好,基本不破坏农田和山林,大大减少了环境污染;
- (4) 从根本上改变了生产人员的劳动和卫生保护条件;
- (5) 使繁重的采矿工作“化学化”、“工厂化”、“全自动化”;
- (6) 能充分利用资源,例如,对于那些规模小、埋藏深、品位低的矿体,采用常规开采时可能不经济,或技术上不可行,而采用地浸法却是经济可行的。

虽然地浸采铀具有以上优点,但是作为一种特殊的铀矿开采方法,它的应用有一定的局限性,因此也存在一些缺点:

- (1) 只适用于具有一定地质、水文地质条件的矿床;
- (2) 如果矿化不均匀,矿层各部位的矿石胶结程度和渗透性不均匀或是矿石中部分有用成分难以浸出,这些都将影响开采的技术经济指标;
- (3) 存在对地下水环境造成污染的问题,因此需要对地下水进行治理。

地浸采铀过程是一个典型的带有化学反应的流动过程。当溶浸液沿矿层渗透迁移时,溶浸剂与矿石发生化学反应,溶浸剂与矿石的相互作用是一个多相(液-固)化学反应过程,该过程一般包括以下几个步骤:①溶浸剂从溶液主体(相对于液膜而言)扩散到固体颗粒(矿石)的外表面,包括从溶液主体到颗粒表面液膜外表面的对流扩散与通过液膜的分子扩散——外扩散过程;②溶浸剂从颗粒的外表面通过颗粒的毛细孔和裂隙以分子扩散方式扩散到颗