砂岩型铀矿 CO_2+O_2 地浸采铀的反应运移数值模拟

邱文杰¹, 刘正邦², 杨蕴³, 翁海成², 贾雁捷¹, 吴剑锋^{1*}, 李宏星², 刘双民², 吴吉春¹

1. 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023;

2. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149;

3. 河海大学地球科学与工程学院, 南京 211100

*E-mail: jfwu@nju.edu.cn

收稿日期: 2021-01-07; 接受日期: 2021-03-08; 网络版发表日期: 2021-04-30

国家重点研发计划(编号: 2019YFC1805302, 2019YFC1804304)、国家自然科学基金(批准号: 41772254)和河海大学中央高校基本科研业务费专项资金(B200202014)资助项目

摘要 CO_2+O_2 地浸采铀工艺是我国第三代铀矿采冶的代表性技术, 研究 CO_2+O_2 溶浸过程中水动力场-化学场的耦合机制是模拟预测铀动态浸出过程的关键. 本文以钱家店砂岩型铀矿床为研究对象, 构建了适用于北方砂岩型铀矿 CO_2+O_2 溶浸过程的热力学数据库, 并考虑在氧气 $\text{O}_2(\text{aq})$ 和重碳酸根 HCO_3^- 共同作用下的铀溶解动力学反应过程, 基于TOUGHREACT模拟框架建立了 CO_2+O_2 地浸采铀的反应运移数值模型, 模拟了地浸采铀过程中的水动力演化、溶浸液-岩石相互作用及铀矿浸出动力学过程. 同时, 基于参数敏感性分析定量比较了模型参数对浸出效果影响的重要性程度. 结果表明, 模型能再现溶浸过程中抽注单元内流体动力演化和铀的动态浸出过程, 参数敏感性分析结果揭示矿层中初始铀矿的体积分数(品位)及注入氧气的浓度是铀浸出浓度的主要控制因素. 本研究可为开展采区尺度 CO_2+O_2 浸出过程的精准模拟和动态调控提供技术支撑.

关键词 CO_2+O_2 地浸采铀, 反应运移模拟, 敏感性分析, 动态浸出, 钱家店铀矿床

1 引言

铀资源是军民两用的重要战略资源, 是发展核工业的重要物质基础, 强大的铀资源供应能力是我国从核工业大国走向核工业强国的战略需求^[1,2]. 未来地浸产能将达到天然铀产能的90%以上, 我国 CO_2+O_2 浸出工艺研究和实践处于世界先进水平, 已在北方砂岩型铀资源采冶中得到广泛应用^[3-5]. 然而, 由于砂岩型铀矿 CO_2+O_2 溶浸过程的复杂性, 涉及复杂的水动力和化学动力学机制与过程, 尚未形成相对成熟的反应运移

模拟技术, 以实现溶浸过程的精准模拟与动态调控, 推进地浸矿山智能化与信息化的发展.

反应性溶质运移模型是定量刻画原地浸出过程的有效工具. 国际上, 在酸法和碱法地浸采铀浸出过程的解析模型和多组分反应溶质运移模拟取得一定进展, Panfilov等人^[6]建立了一个包含多种化学反应一维流动问题的渐近解析解, 并与实验结果相互验证来分析铀的浸出效率. Simon等人^[7]基于室内批实验和柱浸实验的结果, 通过地球化学程序CHESS和反应运移程序HYTEC模拟浸出液的浓度并校准其地球化学反应路

引用格式: 邱文杰, 刘正邦, 杨蕴, 等. 砂岩型铀矿 CO_2+O_2 地浸采铀的反应运移数值模拟. 中国科学: 技术科学, 2022, 52: 627–638

Qiu W J, Liu Z B, Yang Y, et al. Reactive transport numerical modeling of CO_2+O_2 *in-situ* leaching in sandstone-type uranium ore (in Chinese). Sci Sin Tech, 2022, 52: 627–638, doi: 10.1360/SST-2021-0009

径及其动力学过程. Lagneau等人^[8]运用HYTEC程序模拟出工业生产条件下酸法地浸过程, 并对闭矿后对环境的影响进行了深入研究. 在国内, 地浸溶质运移研究方面大多数以浸出试验为主, 有关CO₂+O₂地浸采铀数值模拟技术尚未有报道. 反应溶质运移模拟技术应用用于CO₂+O₂溶浸过程的模拟需要解决两方面的问题, 一是明晰溶解态CO₂+O₂浸铀过程中的反应动力学机制与关键参数, 二是实现水动力与反应动力过程的全耦合.

CO₂+O₂地浸采铀过程涉及复杂的化学反应过程, 通常需要构建静态地球化学模拟与溶质运移模拟相耦合的反应性溶质运移模型, 典型的软件如PHT3D^[9]. 众多学者采用PHT3D软件开展了反应运移模拟过程中物理参数演化、渗流和弥散特征、矿石吸附作用和溶浸阶段的研究^[10,11]. 基于PHT3D软件的反应性溶质运移模型的主要不足是化学场与水动力场的耦合是单向的, 化学场对水动力场无反馈影响. 目前, 功能相对完善的反应性溶质运移模拟的代表性软件有TOUGH-REACT, 该软件考虑了水动力-化学的全耦合过程; 液相组分中的反应及矿物和流体间的相互反应由局部平衡控制或动力学速率控制; 在溶浸体系中可容纳任意数量的化学组分^[12]. 然而, 地浸工艺和铀矿层矿物种类和铀化学形态的差异性, 致使溶浸反应热力学和反应动力学机制不尽相同, 以往的反应运移模拟只能考虑核心的化学反应过程, 简化模拟的复杂性. 本文基于TOUGHREACT模拟技术框架, 建立适用于北方砂岩型铀矿的热力学数据库, 提出考虑在氧气O₂(aq)和重碳酸根HCO₃⁻共同作用下的铀溶解动力学反应过程, 进一步提升砂岩型铀矿CO₂+O₂地浸反应运移数值模拟能力, 为砂岩型铀矿的可持续开发提供支撑.

2 建模原理与方法

2.1 基于TOUGHREACT程序反应运移模拟技术

2.1.1 基本控制方程

CO₂+O₂地浸采铀涉及复杂的水动力和水文地球化学作用, 反应运移数值模拟是重要的研究手段. 采用美国劳伦斯伯克利国家重点实验室开发的多组分多过程反应溶质运移模拟程序TOUGHREACT V3/EOS9模块进行模拟. 使用积分有限差分法(IFDM)对空间进行

离散, 采用顺序迭代法求解多相渗流、溶质运移及化学反应方程. 多相流体和热流满足基本的质量和能量守恒, 其控制方程的表达式为

$$\frac{d}{dt} \int M^{\kappa} dV_n = \int \mathbf{F}^{\kappa} \cdot \mathbf{n} d\Gamma_n + \int q^{\kappa} dV_n, \quad (1)$$

式中, V_n 是任意积分分子区域; Γ_n 是积分区域的表面; M 表示单位体积的质量或能量($\kappa=1, \dots, NK$ 表示不同的组分, 如水、空气、溶质等, $\kappa=NK+1$ 表示能量); $\mathbf{F}$ 表示质量与热的对流量; q 表示源汇项; $\mathbf{n}$ 是积分区域表面的速率矢量.

由达西定律计算渗流速度, 为

$$u_1 = -k \frac{k_{r1}}{\mu_1} (\nabla P_1 - \rho_1 g), \quad (2)$$

式中, u_1 为达西流速(m/s); k 为固有渗透率(m²); k_{r1} 为相对渗透率; μ_1 为动力黏滞系数(Pa s); ∇ 为梯度算子; P_1 为流体压力(Pa); g 是重力加速度(m/s²).

多组分溶质运移的控制方程为

$$\frac{\partial M_j}{\partial t} = -\nabla F_j + q_j \quad (j = 1, 2, 3, \dots, N), \quad (3)$$

式中, $M_j = \phi S C_j$, ϕ 是孔隙度, S 是液相饱和度, C_j 是第 j 种组分在液相中的浓度(mol/L); $F_j = u C_j - (\tau \phi S D) \nabla C_j$ 是对流项与扩散项, 其中 u 是达西流速(m/s), τ 是含水介质曲率系数, D 是扩散系数(m²/d); q_j 是第 j 种组分的源汇项, 包括水化学反应项.

2.1.2 反应-运移耦合模拟

求解溶质运移与化学反应耦合方程可以采用不同的数值方法, Yeh和Tripathi^[13]对不同的求解方法进行了系统性介绍, 求解耦合方程的数值方法可概括为三类: 直接一步法、顺序迭代过程(SIA)和顺序非迭代过程(SNIA). 图1为反应性溶质运移数值模拟基本流程框架, 并区分了不同的溶质运移与化学反应耦合求解方法. TOUGHREACT程序则采用顺序迭代法(SIA)来处理物理化学耦合的数值模拟过程, 首先计算多相渗流方程, 模拟得到的速度和饱和度结果被用于化学溶质运移的模拟, 在耦合过程中, 求解出溶质迁移方程的结果会被代入到化学反应的模型中去, 并在每个网格按顺序依次采用牛顿-拉普森法(Newton-Raphson)方法处理混合动力学平衡的化学反应系统方程.

图 1 反应性溶质运移数值模拟流程
Figure 1 Schematic of reactive transport simulation.

2.2 CO₂+O₂地浸采铀化学反应机制

2.2.1 CO₂+O₂地浸采铀反应机理

CO₂+O₂地浸采铀主要机理为CO₂和O₂配制的溶浸液注入含矿层, O₂将矿层中沥青铀矿(UO₂)氧化成六价铀(U(VI)), 并溶于溶浸液中. CO₂气体溶于水形成碳酸并分解生成重碳酸根HCO₃⁻为铀的络合提供配位离子, 并调节体系pH值, 减少在浸出过程中的矿层孔隙化学堵塞. 浸出液由抽液孔提至地表, 并经水冶工艺回收. 地浸采铀过程中的溶浸液与矿体间的相互作用主要包括主要组分(含溶解态铀)在地下水中的对流作用

和水动力弥散作用, 化学反应网络包括溶浸剂与铀矿及围岩之间的氧化-还原、溶解-沉淀、络合-离解、吸附-解吸等水岩相互作用. 浸出铀的过程中主要化学反应如下^[14].

2.2.2 铀化学形态地球化学模拟

地浸采铀过程中铀的化学形态与水文地球化学条件密切相关, 影响其在矿层中的迁移行为. 选择完整且可靠的热力学数据库是进行铀形态地球化学模拟的先决条件, 不同来源的数据库包含计算所需的组分和热力学数据相差较大, 最终影响到铀的化学形态计算结果精确度. 例如, TOUGHREACT程序采用美国LLNL的EQ3/6数据库, 其适用于不同地域用途所包含的组分和物种存在较大的差异性^[15]. 我国开发了适用于高放废物地质处置的种态分析软件CHEMSPEC, 包含关键放射性核素的热力学数据库以满足特定研究^[16,17]. 为开展中性条件下铀的化学形态分布的计算, 根据地浸体系中铀与主要离子间的相互作用下可能存在的化学形态, 使用最新的铀热力学数据建立适用于CO₂+O₂地浸采铀的热力学数据库, 并用于构建铀动态浸出的反应-运移耦合模型. 铀在地下水中主要化学反应及热力学数据见附表.

2.2.3 溶解-沉淀反应的速率方程

铀矿的氧化溶解过程控制着铀矿是否能够有效浸出, 最终影响着矿床的地浸开采. 有研究表明, 铀矿(UO₂)的氧化溶解是一个多步缓慢的反应过程, 并总结出其与溶浸液反应过程由5个步骤组成: (1) 溶浸剂从溶液主体扩散到矿石表面; (2) 溶浸剂被矿石表面吸附; (3) 吸附到矿石内表面上的溶浸剂与矿石发生化学反应; (4) 反应产物从矿石表面上解吸; (5) 产物通过扩散离开矿石表面^[18]. 基于化学反应动力学过渡态理论(TST)的速率方程可以用来计算受速率限制的铀矿氧化溶解过程^[19], 其表达式为

$$r_n = f(c_1, c_2, \dots, c_{N_c}) \\ = \pm k_n A_n (1 - \Omega_n^\theta)^\eta, \quad n = 1 \dots N_q, \quad (8)$$

式中, r_n 为第 n 种矿物的溶解/沉淀速率(mol/(kg_{water} s)); k_n 为温度控制下的反应速率常数(mol/(m² s)); A_n 为每千克水反应活性表面积(m²/kg_{water}); Ω_n 为矿物饱和指数; θ 和 η 为实验数据经验参数。

考虑受温度影响的多种机制作用, 反应速率常数可以写成如下通式:

$$k = k_{25} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \\ + \sum_i k_{25}^i \exp \left[\frac{-E_a^i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \prod_i a_{ij}^{n_{ij}}, \quad (9)$$

式中, k_{25} 为25°C时动力学速率常数(mol/(m² s)); E_a 为活化能(kJ/mol); R 为气体常数(kJ/(mol K)); T 为绝对温度(K); a 为组分的活度; n 为常数; 上下标 i 为额外机制; j 为参与机制的组分活度指数项, 例如, H^+ 表示由酸性机制表征。

对于CO₂+O₂地浸采铀过程中沥青铀矿的氧化溶解, 其溶解速率受多种因素控制, 如表面吸附、表面交换反应、溶液中氢离子 H^+ 活度即pH值等, 一些水化学组分也可能对反应进程起着催化或抑制作用。Torrero

推导了实验条件下由氧气浓度和pH值共同控制铀浸出的经验速率方程^[20-22], Gudavalli等^[23]研究了不同重碳酸根HCO₃⁻的浓度对铀矿溶解速率的影响, 国内相关学者对CO₂+O₂地浸浸出过程进行了试验性研究^[24,25]。根据部分实验结果, 本次模拟首次同时考虑在氧气O₂(aq)和重碳酸根HCO₃⁻的共同作用下控制铀的溶解动态浸出过程, 其25°C时动力学速率表达式为

$$k = k_1 [H^+]^{0.37} [O_2(aq)]^{0.31} + k_2 [HCO_3^-]^{0.35}, \quad (10)$$

式中, k_1 和 k_2 分别对应考虑氧气O₂(aq)和重碳酸根HCO₃⁻的速率常数(mol/(m² s))。

其他反应矿物同样考虑在不同机制下的动力学反应过程, 反应速率及活化能等参数取值参考文献^[26-29], 然后根据现场数据需要进行适当调整, 表1为用于计算矿物反应动力学速率的参数。

3 CO₂+O₂地浸过程模拟

3.1 研究区概况

3.1.1 地质概况

研究区位于内蒙古松辽盆地开鲁拗陷东北部的钱家店铀矿床, 主要受大型辫状河-沼泽相砂体控制, 是

表1 矿物反应动力学速率计算参数

Table 1 List of parameters for calculating kinetic rate constants of minerals

矿物	溶解-沉淀反应	k_{25} (mol/(m ² s))	$\prod a_i^n$	E_a
石英	SiO ₂ (s) ↔ SiO ₂ (aq)	10 ^{-13.99 a)}	1.0	87.5 a)
钠长石	NaAlSi ₃ O ₈ (s) ↔ Na ⁺ + AlO ₂ ⁻ + 3SiO ₂ (aq)	3.89×10 ^{-13 a)} 8.71×10 ^{-11 b)}	[H ⁺] ^{0.5}	38.0 a) 51.7 b)
钾长石	KAlSi ₃ O ₈ (s) ↔ K ⁺ + AlO ₂ ⁻ + 3SiO ₂ (aq)	3.89×10 ^{-13 a)} 8.71×10 ^{-11 b)}	[H ⁺] ^{0.5}	38.0 a) 51.7 b)
白云母	KAlSi ₃ O ₁₀ ·H ₂ O(s) ↔ 2H ⁺ + K ⁺ + 3AlO ₂ ⁻ + 3SiO ₂ (aq)	6.74×10 ^{-13 a)} 4.16×10 ^{-13 b)}	[H ⁺] ^{0.37}	62.76 a),b)
白云石	CaMg(CO ₃) ₂ (s) + 2H ⁺ ↔ Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 2HCO ₃ ⁻	2.95×10 ^{-8 a)} 6.5×10 ^{-4 b)}	[H ⁺] ^{0.5}	52.2 a) 36.1 b)
铁白云石	CaMg _{0.3} Fe _{0.7} (CO ₃) ₂ (s) + 2H ⁺ ↔ Ca ²⁺ + 0.3Mg ²⁺ + 0.7Fe ²⁺ + 2HCO ₃ ⁻	1.3×10 ^{-9 a)} 6.5×10 ^{-4 b)}	[H ⁺] ^{0.5}	62.76 a) 36.1 b)
方解石	CaCO ₃ (s) + H ⁺ ↔ Ca ²⁺ + HCO ₃ ⁻	1.0×10 ^{-4.82 a)} 1.0×10 ^{-1.08 b)}	[H ⁺]	62.76 a),b)
沥青铀矿	UO ₂ (s) + 3HCO ₃ ⁻ + 0.5O ₂ ↔ H ₂ O + UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ + H ⁺	1.0×10 ^{-7.46 b)} 3.15×10 ^{-10 b)}	$\frac{[H^+]^{0.37} \times [O_2(aq)]^{0.31}}{[HCO_3^-]^{0.35 \pm 0.02}}$	62.76 a),b)

a) 矿物在中性机制(自发)作用下的溶解; b) 矿物在酸性机制作用下的溶解

目前在松辽盆地工业生产运行的大型可地浸开采砂岩型铀矿床^[30,31]。区内出露的地层有上白垩青山口组(K_2qn)、姚家组(K_2y)、嫩江组(K_2n)和第四系(Q)。其中, 铀矿体主要赋存于姚家组下端中下部砂体中, 主要受层间氧化带控制(图2)。以 CO_2+O_2 中性浸出工艺解决了该铀矿床砂岩型铀矿低品位、低渗透性、高碳酸盐、高矿化度等一系列难点。

钱家店凹陷岩性以细砂岩为主, 砂体中较多泥岩夹层, 构成较稳定的泥岩-砂岩地层结构和岩相条件, 含矿砂体厚度适中、透水性较好。矿体形态主要呈板状和卷状, 矿石类型以砂岩类和砾岩类为主, 少量泥岩型和含铀煤型矿石。矿体平均厚度7.17 m, 平均品位0.0157%, 平均平米含铀量 2.30 kg/m^2 。

3.1.2 矿物特征

前人对矿层岩性矿物特征进行了扫描电子显微镜和X射线衍射分析, 结果显示铀矿物主要为沥青铀矿。碎屑成分主要是石英、长石、岩屑及少量云母和重矿物, 其中石英含量约56.2%~79.5%, 长石颗粒多呈板状、短柱状, 主要为斜长石(7.2%~19.3%)和钾长石(6.8%~11.9%)。碳酸盐胶结物含量介于0.5%~30%之间, 平均为4.2%, 主要为铁白云石, 方解石次之。

3.1.3 水文地质条件

根据水文地质勘探与水文地质试验结果, 含矿含水层天然地下水位埋深为7~10 m, 矿体高程为-87.6~-102.5 m, 平均厚度12.9 m。含水层岩性以粗粒砂岩、含砾粗粒砂岩为主, 胶结疏松, 透水性好, 砂体中存在一定厚度的泥岩夹层。

3.2 反应运移模型建立

3.2.1 模型基本概况

本次模拟区范围重点关注某重点采区四个地浸单元的动态浸出过程, 模拟层位为姚家组下段含矿段, 初步识别地浸开采过程中流体流动-化学反应耦合的复杂过程, 进而推广至整个采区。地浸单元平面图及钻孔分布如图3(a)所示, 共20个地浸钻孔, 其中包括16个注液孔、4个抽液孔, 构成六注一抽“七点型”地浸单元。

选取数值模型大小为 $260\text{ m}\times 250\text{ m}\times 60\text{ m}$, 计算单元按不规则六面体的形式进行剖分, 模型结构及网格剖分如图3(b)所示。根据采区抽注液孔统计情况, 图4

图2 钱家店铀矿床地浸采铀概况(据文献^[32]修改)

Figure 2 Outline of *in-situ* leaching in Qianjiadian Uranium Deposit (revised from ref. [32]).

图3 (a) “七点型”地浸单元; (b) 三维模型结构示意图

Figure 3 Schematic representation of (a) “seven-spot” pattern well field, and (b) 3D geological model.

分别为四个地浸单元浸出过程抽注速率随时间的变化。模型应力期设定为8.3年, 时间离散采用自动时间步长设置。忽略含矿层普遍存在黏土与砂岩互层现象, 将模拟层(含矿层)均质处理并在垂向上共剖分9层, 岩性主要分为砂岩和矿层两类。并将天然条件下地下水稳定流的压力分布设置为模型的初始条件。由于运行

图 4 地浸单元单井抽注速率随时间的变化曲线(红线表示抽液量, 其余线型表示注液量)
Figure 4 Change in the profile of injection and production rate (the red lines represent injection rate, and other lines represent production rate).

期间地浸单元在抽注孔位置地下水水动力变化强烈, 考虑单元周围钻孔水位观测数据以及矿床地下水总体流向, 将四周边界设为定水头边界. 模型中使用的水文地质参数及溶质运移参数见表2.

3.2.2 初始水化学组分及矿物组分定义

选取地下水和溶浸液中主要离子组分作为反应性溶质运移模型的主要输入变量, 包括Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, H⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, AlO₂⁻, O₂(aq), SiO₂(aq)及U(VI), 其与之相关的水相络合物及平衡常数在热力学数据库中

定义. 用于反应溶质运移模型的初始矿层地下化学组分和pH值见表3, 其中注液孔注入氧气O₂(g)量随时间变化如图5所示, 由于在地浸前期缺失注入氧气数据, 根据实际情况补充0~165天的注入氧气量. 表4为模型定义的矿物组分, 主要包括石英、钠长石、钾长石、白云母、白云石、铁白云石、方解石和沥青铀矿, 忽略含水层中铁氧化物、黏土矿物及方解石等矿物对六价铀U(VI)的吸附作用.

4 结果与讨论

4.1 地浸体系中铀的化学形态模拟分析

用于模拟计算的铀酰离子UO₂²⁺总浓度为10⁻⁶ mol/L, 结合铀的最新热力学数据模拟出铀的化学形态分布随pH变化趋势, 如图6所示. 在近中性条件下, pH值在6~8之间, 浸出液中铀酰离子UO₂²⁺容易与碳酸根离子CO₃²⁻络合形成碳酸铀酰, 主要以UO₂(CO₃)₃⁴⁻和UO₂(CO₃)₂²⁻形态存在, 这与多数地球化学模拟程序计算出的浸出液中铀酰离子UO₂²⁺化学形态结果较一致, 说明所建立的热力学数据库可以满足砂岩型铀矿CO₂+O₂地浸过

表 2 三维模型中主要水动力参数
Table 2 Hydrodynamic parameters used in the 3D model

参数	取值
孔隙度	0.25
岩石密度(kg/m ³)	2300
水平渗透率(m ²)	1.0×10 ⁻¹³
垂向渗透率(m ²)	5.0×10 ⁻¹²
温度(°C)	20
孔隙压缩系数(Pa ⁻¹)	1.2×10 ⁻¹⁰
扩散系数(m ² /s)	1.0×10 ⁻⁹

程中铀的化学形态计算, 为地浸采铀反应性溶质运移模拟提供平衡反应热力学数据库, 并用于接下来的反应-运移耦合模拟.

表 3 矿层水溶液化学组分初始浓度和pH值

Table 3 Initial total dissolved chemical species concentrations and pH in the ore

组分	浓度 (mmol/kg)	组分	浓度 (mmol/kg)
Na ⁺	51.27	HCO ₃ ⁻	47.05
Ca ²⁺	2.06	SO ₄ ²⁻	8.83
Mg ²⁺	5.42	AlO ₂ ⁻	0.09
K ⁺	0.51	SiO ₂ (aq)	0.23
Fe ²⁺	0.20	O ₂ (aq)	0.75
Cl ⁻	0.53	pH	7.2

图 5 溶浸液中不同时刻注入氧气的浓度

Figure 5 Injecting oxygen concentration in leaching solution at different time.

表 4 反应运移模型中铀矿床主要矿物组成

Table 4 Representative mineral composition of the deposits used in reactive transport simulations

矿物	化学式	体积分数(%)	反应比表面积 (cm ² /g)
石英	SiO ₂	68.4	23.29
钠长石	NaAl ₃ Si ₃ O ₈	10.6	390
钾长石	KAl ₃ Si ₃ O ₈	9.9	390
白云母	KAl ₃ Si ₃ O ₁₁ ·H ₂ O	1×10 ⁻⁴	152
白云石	CaMg(CO ₃) ₂	—	9.8
铁白云石	CaMg _{0.3} Fe _{0.7} (CO ₃) ₂	7.6	9.8
方解石	CaCO ₃	3.1	53.96
沥青铀矿	UO ₂	1.1×10 ⁻³	1100

4.2 地浸水流模拟结果及溶浸范围演变

图7(a)为地浸单元在实际抽注液流量下模拟出压力随时间的变化情况. 从压力变化可以看出, 实际抽注液流量的变化对水动力场的演变影响较大. 由于地浸单元内单井抽注速率不同, 压力变化将不同步, 但随着地浸过程的进行, 将形成以抽液孔为中心的降落漏斗. 在实际浸出过程中, 由于抽液流量大于注液流量, 溶浸液的对流弥散作用受到复杂的水动力场将控制, 将影响溶浸液与矿物的水岩相互作用. 为刻画溶浸液渗流影响范围, 采用对流-弥散方程(式(3))进行示踪模拟. 即分别在各注液孔中加入惰性溶质, 模拟溶质在对

图 6 地浸体系中铀化学形态的分布

Figure 6 Speciation of uranium in leaching system.

图 7 地浸采铀浸出过程. (a) 压力分布; (b) 示踪模拟溶浸范围变化

Figure 7 The *in-situ* leaching process showing the changes of (a) pressure distribution, and (b) leaching range over time.

流-弥散驱动下的迁移范围^[33]。图7(b)表示采用示踪模拟出的溶浸范围演变过程。地浸井场抽注过程中在水力梯度作用下形成局部水动力场, 流速的差异性导致溶浸液的迁移范围存在差异。因此, 在水动力强烈的地方, 溶浸液与矿物不断发生化学反应, 铀矿能够有效浸出; 在水动力作用弱的地区, 溶浸液不能到达, 从而极大影响铀的浸出效率。

4.3 铀浸出反应性溶质运移模拟

图8得到了地浸单元一系列浸出结果, 分别是实测浸出铀的浓度, 以及给定氧气浓度注入(sim.1)和注入氧气随时间变化(sim.2)两种情形下模拟出四个抽液孔总浸出铀的浓度。图9表示不同时刻矿床中溶解铀浓度的分布, 结合图8和9可以得到, 随着溶浸液注入含矿含水层, 在抽注液孔形成的局部水动力场作用下随地下水对流与弥散, 矿层中沥青油矿随之被氧化溶解成六价铀 U(VI) , 溶解态六价铀 U(VI) 不断释放与 HCO_3^- 络合浓度逐渐增高。在地浸后期, 溶浸液几乎覆盖整个矿层, 溶浸液-岩矿之间水岩作用强烈, 铀矿将被不断溶解, 矿物的比表面积逐渐减小, 浸出铀的浓度也随之减小。由于每个抽注单元内的单井抽注速率存在差异, 导致不同抽注单元内的水动力作用不一样, 虽然抽液孔处浸出铀浓度的曲线形态总体趋势一致, 但曲线峰值的到达时间和峰值浓度存在较大差异, 差异的大小与每个单元内的水动力条件和沥青铀矿品位的非均质性有关。

结合图5溶浸液中不同时刻注入氧气浓度对比两种情形下(sim.1和sim.2)模拟出浸出铀浓度的变化趋势, 从图10中对比两种模拟情形可以反映出注入氧气浓度引起浸出铀浓度的变化。在地浸前期(0~800天),

图8 浸出液中总溶解铀U-tot的浓度. sim.1为给定注氧浓度模拟值, sim.2为平均注氧浓度模拟值, obs.为实测浸出铀浓度(下同)

Figure 8 Total dissolved U concentration of the leachate in sum of all pumping wells. sim.1 is the simulated value of constant oxygen concentration, sim.2 is the simulated value of average oxygen concentration, and obs. is the observed value of leaching uranium concentration (the same below).

sim.2氧气浓度高于sim.1, 浸出铀的浓度也较大, 并与实测浸出铀浓度峰值接近; 800天后, sim.2氧气浓度低于sim.1平均浓度, 浸出铀也随之减少。整体而言, 两种情形模拟浸出铀浓度的总量相差不大, 但考虑实际情况下的氧气浓度随时间变化模拟结果更符合铀浸出规律。

图10分别为四个抽液孔中浸出铀浓度的变化情况, 结果显示, 四个地浸单元的浸出铀浓度曲线各不相同。采用沥青铀矿平均品位0.022(%)模拟出的浸出铀浓度峰值均约为0.04 g/kg H_2O , 勘探数据显示四个地浸单元的品位分别为0.017(%)、0.021(%)、0.030(%)和0.025(%) , 平均品位较地浸单元U-2和U-4的品位值差异小, 而较U-1和U-3的品位值差异大, 使得地浸单元U-2和U-4模拟浸出铀浓度峰值接近实测值。进一步比较地浸单元U-2和U-4浸出铀曲线特征, 可以发现模拟

图9 不同时刻矿床中溶解铀浓度的分布(切片位置见图3(b))

Figure 9 Distribution of uranium concentration of the deposit at different time (profiles' positions are shown in Figure 3(b)).

图 10 四个抽液孔浸出液中溶解铀的浓度

Figure 10 Dissolved uranium concentration of the leachate in the four production wells.

图 11 参数敏感性分析结果. (a) 不同参数的敏感性比较; (b) 有无 $O_2(aq)$ 情形对不同 HCO_3^- 浓度的敏感性分析

Figure 11 Results of parameter sensitivity analysis showing (a) sensitivities of different parameters, and (b) sensitivities of different HCO_3^- concentrations with and without addition of $O_2(aq)$, respectively.

值与实测值的变化趋势均大致相同, 而不同时刻的浸出铀浓度存在差异. 结合图7(b)模拟出的溶浸范围变化, 地浸单元U-2和U-4不同时刻的水动力条件变化不一致, 导致浸出铀浓度动态曲线变化的异步性. 这再一次说明沥青铀矿品位的非均质性和水动力条件对单孔模拟结果的影响.

4.4 参数敏感性分析

由于反应动力学过程的反应溶质运移模型结构复杂, 输入参数存在显著不确定性, 应用参数敏感性分析量化模型几个关键参数对模型结果的影响. 在敏感性

分析过程中, 将铀矿体积分数(UO_2)、反应比表面积 A 、注入氧气(O_2)浓度、注入重碳酸根(HCO_3^-)的浓度、溶解速率常数 k_1 和 k_2 这几个关键参数在原模型校准后的参数值基础上分别变化 $\pm 10\%$. 参数的敏感性分析结果如图11(a)所示, 可知铀矿体积分数(UO_2)是铀浸出浓度的关键因素, 以及考虑 O_2 浓度的溶解速率是控制铀矿溶解的主要机制.

为进一步分析 HCO_3^- 对铀浸出的影响, 将考虑存在 $O_2(aq)$ 和无 $O_2(aq)$ 两种情形对 HCO_3^- 的影响进行敏感性分析, 其中 HCO_3^- 的浓度变化为10~50 mmol/kg等间距取值, 敏感性分析结果如图11(b)所示, 可以发现, 在不

考虑O₂(aq)的作用时, 浸出液铀的浓度与HCO₃⁻的浓度呈正相关, 而考虑添加O₂(aq)时, HCO₃⁻对浸出铀的浓度作用不明显. 结合两部分敏感性分析结果, 我们得出矿层中沥青铀矿的体积分数(品位)是控制铀释放和迁移的主要因素. 此外, 由O₂(aq)介导的沥青铀矿氧化溶解是控制铀浸出的主要化学反应过程, 该过程对铀浸出浓度影响最大.

5 结论

通过分析钱家店铀矿床CO₂+O₂地浸采铀动态溶浸过程, 基于最新的铀热力学数据建立适用于砂岩型铀矿地浸采铀的热力学数据库, 计算出浸出液中铀的主要化学形态, 并首次考虑在O₂(aq)和HCO₃⁻共同作用下的铀溶解动力学反应过程. 在此基础上, 建立水动力-水化学反应耦合模型研究砂岩型铀矿地浸采铀过程中的溶浸液与矿物相互作用及影响因素, 由此可为实现采区浸出过程动态预测与控制提供科学依据. 主要结论如下.

(1) 基于最新的铀热力学数据模拟出铀的化学形态分布, 在近中性条件地浸体系中, 铀酰离子(UO₂²⁺)主要以UO₂(CO₃)₃⁴⁻和UO₂(CO₃)₂²⁻的形式存在, 与实际U的化学形态较吻合, 可用于CO₂+O₂地浸反应运移的模拟, 后期可根据特定需要逐步完善铀的相关数据库.

(2) 结合采区实际水文地质条件与地浸工艺条件(井型与抽注液量大小), 水流模型结果显示, 水动力条件控制着溶浸液的对流与弥散, 影响到铀的浸出效率. 在水动力模拟的基础上, 加入沥青铀矿溶解反应动力学等过程, 研究地浸体系中铀矿与溶浸液的水动力与水化学耦合机制, 基于两种氧气O₂(aq)注入情形下建立的反应溶质运移模型能较好地实现采区铀动态浸出过程.

(3) 针对模型输入参数存在不确定性, 考虑影响铀浸出的几个关键参数进行了局部参数敏感性分析. 在

此基础上, 探讨了重碳酸根(HCO₃⁻)作用对铀浸出浓度的影响, 结果表明铀矿体积分数和在氧气O₂(aq)作用下沥青铀矿的氧化溶解对铀浸出浓度具有显著影响.

虽然建立的CO₂+O₂地浸采铀反应运移模型能对铀动态浸出进行模拟研究及预测, 但仍存在一定的不足. 下一步需要考虑储层岩相分布和铀矿品位的非均质性对模拟结果的影响. 同时, 还需要对CO₂+O₂地浸过程中水-岩-气三相多过程作用及负反馈过程进行研究.

附录

表 A1 铀在地下水中的主要化学反应及热力学数据

主要化学反应	LogK (25°C)
$UO_2^{2+} + H_2O = UO_2OH^+ + H^+$	-5.20
$UO_2^{2+} + 2H_2O = UO_2(OH)_{2,aq} + 2H^+$	-11.50
$UO_2^{2+} + 3H_2O = UO_2(OH)_3^- + 3H^+$	-20.00
$UO_2^{2+} + 4H_2O = UO_2(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-33
$2UO_2^{2+} + H_2O = (UO_2)_2OH^{3+} + H^+$	-2.70
$2UO_2^{2+} + 2H_2O = (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	-5.62
$3UO_2^{2+} + 4H_2O = (UO_2)_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$	-11.90
$3UO_2^{2+} + 5H_2O = (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5H^+$	-15.55
$3UO_2^{2+} + 7H_2O = (UO_2)_3(OH)_7^- + 7H^+$	-31.00
$4UO_2^{2+} + 7H_2O = (UO_2)_4(OH)_7^+ + 7H^+$	-21.9
$UO_2^{2+} + CO_3^{2-} = UO_2CO_3(aq)$	9.67
$UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_2^{2-}$	16.94
$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_3^{4-}$	21.60
$UO_2^{2+} + 6CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_6^{6-}$	54
$2UO_2^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O = (UO_2)_2CO_3(OH)_3^- + 3H^+$	-0.86
$3UO_2^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O = (UO_2)_3CO_3(OH)_3^+ + 3H^+$	0.66

参考文献

- 1 Cai Y Q, Zhang J D, Li Z Y, et al. Outline of uranium resources characteristics and metallogenetic regularity in China (in Chinese). Acta Geol Sin, 2015, 89: 1051-1069 [蔡煜琦, 张金带, 李子颖, 等. 中国铀矿资源特征及成矿规律概要. 地质学报, 2015, 89: 1051-1069]
- 2 NEA/IAEA. Uranium 2018: Resources, Production and Demand. Paris: OECD Publishing, 2019

- 3 Su X B, Wang H F, Liu N Z. CO_2+O_2 *in situ* leaching process for uranium mining (in Chinese). Beijing: China Atomic Energy Press, 2016 [苏学斌, 王海峰, 刘乃忠. CO_2+O_2 原地浸出采铀工艺. 北京: 中国原子能出版社, 2016]
- 4 Su X B. Engineering and practice of uranium mining *in situ* leaching of Qianjiadian uranium deposit (in Chinese). Beijing: China Atomic Energy Press, 2017 [苏学斌. 钱家店矿床原地浸出采铀工程与实践. 北京: 中国原子能出版社, 2017]
- 5 Su X, Liu Z, Yao Y, et al. Petrology, mineralogy, and ore leaching of sandstone-hosted uranium deposits in the Ordos Basin, North China. *Ore Geol Rev*, 2020, 127: 103768
- 6 Panfilov M, Uralbekov B, Burkitbayev M. Reactive transport in the underground leaching of uranium: Asymptotic analytical solution for multi-reaction model. *Hydrometallurgy*, 2016, 160: 60–72
- 7 Simon R B, Thiry M, Schmitt J M, et al. Kinetic reactive transport modelling of column tests for uranium *In Situ* Recovery (ISR) mining. *Appl Geochem*, 2014, 51: 116–129
- 8 Lagneau V, Regnault O, Descostes M. Industrial deployment of reactive transport simulation: An application to uranium *in situ* recovery. *Rev Mineral Geochem*, 2019, 85: 499–528
- 9 Prommer H, Barry D A, Zheng C. MODFLOW/MT3DMS-based reactive multicomponent transport modeling. *Ground Water*, 2003, 41: 247–257
- 10 Chen Q Q, Luo Y, Li X, et al. Discussion on reactive transport modeling of *in situ* uranium acid leaching with PHT3D (in Chinese). *Nonferrous Metals Extr Metall*, 2019, 11: 32–37 [陈茜茜, 罗跃, 李寻, 等. 基于PHT3D软件的酸法地浸采铀过程模拟探讨. 有色金属(冶炼部分), 2019, 11: 32–37]
- 11 Martens E, Zhang H, Prommer H, et al. *In situ* recovery of gold: Column leaching experiments and reactive transport modeling. *Hydrometallurgy*, 2012, 125–126: 16–23
- 12 Xu T, Sonnenthal E, Spycher N, et al. TOUGHREACT—A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO_2 geological sequestration. *Comput Geosci*, 2006, 32: 145–165
- 13 Yeh G T, Tripathi V S. A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. *Water Resour Res*, 1989, 25: 93–108
- 14 Zhang J G, Wang H F, Jiang Y, et al. Introduction to the development of alkaline *in-situ* leaching of uranium in America (in Chinese). *Uranium Min Metall*, 2005, 1: 6–13 [张建国, 王海峰, 姜岩, 等. 美国碱法地浸采铀工艺技术概况. 铀矿冶, 2005, 1: 6–13]
- 15 Bernhard G, Geipel G, Brendler V, et al. Uranium speciation in waters of different uranium mining areas. *J Alloys Compd*, 1998, 271–273: 201–205
- 16 Wang X Y, Chen T, Liu C L. Chemical speciation code CHEMSPEC and its applications (in Chinese). *Sci China Ser B-Chem*, 2009, 39: 1551–1562 [王祥云, 陈涛, 刘春立. 化学形态分析软件CHEMSPEC及其应用. 中国科学B辑: 化学, 2009, 39: 1551–1562]
- 17 Jiang M L, Chen T, Wang X Y, et al. The application and development of geochemical modeling in high-level radioactive waste disposal (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 1508–1520 [蒋美玲, 陈涛, 康明亮, 等. 地球化学模拟在高放废物地质处置中的应用与发展. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1508–1520]
- 18 Que W M, Tan Y H, Zeng Y J, et al. Geochemical kinetics and mass transport of *in situ* uranium leaching (in Chinese). Beijing: Atomic Energy Press, 2002 [阙为民, 谭亚辉, 曾毅君, 等. 原地浸出采铀反应动力学和物质运移. 北京: 原子能出版社, 2002]
- 19 Lasaga A C. *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton: Princeton University Press, 1998
- 20 Torrero M E. Oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide at 25°C. *Mineral Mag*, 1998, 62: 1529–1530
- 21 Merino J, Cera E, Bruno J, et al. Radiolytic modelling of spent fuel oxidative dissolution mechanism. Calibration against UO_2 dynamic leaching experiments. *J Nucl Mater*, 2005, 346: 40–47
- 22 Torrero M E, Baraj E, De Pablo J, et al. Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH. *Int J Chem Kinet*, 1997, 29: 261–267
- 23 Gudavalli R, Katsenovich Y, Wellman D, et al. Quantification of kinetic rate law parameters of uranium release from sodium autunite as a function of aqueous bicarbonate concentrations. *Environ Chem*, 2013, 10: 475–485
- 24 Ji H B, Zhou Y P, Sun Z X, et al. Analysis of and discussion on CO_2+O_2 *in-situ* leaching of uranium process at Mengqiguer deposit (in Chinese). *Nonferrous Metals Extr Metall*, 2018, 3: 55–59 [吉宏斌, 周义朋, 孙占学, 等. 蒙其古尔铀矿床 CO_2+O_2 地浸浸出过程分析与探讨. 有色金属(冶炼部分), 2018, 3: 55–59]
- 25 Yang X Y, Chen G Z, Yi Z G, et al. Discussion on relationship between uranium leaching and HCO_3^- concentration by CO_2+O_2 *in-situ* leaching sandstone-type uranium deposit (in Chinese). *Uranium Min Metall*, 2020, 1: 11–16 [阳晓宇, 陈国贞, 易志刚, 等. 砂岩型铀矿 CO_2+O_2 地浸过程

- 中浸出铀浓度与HCO₃⁻浓度关系分析. 铀矿冶, 2020, 1: 11–16]
- 26 Xu T, Apps J A, Pruess K. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system. *Chem Geol*, 2005, 217: 295–318
- 27 Zhang L, Soong Y, Dilmore R, et al. Numerical simulation of porosity and permeability evolution of Mount Simon sandstone under geological carbon sequestration conditions. *Chem Geol*, 2015, 403: 1–12
- 28 Carroll S A, McNab W W, Dai Z, et al. Reactivity of mount simon sandstone and the eau claire shale under CO₂ storage conditions. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 252–261
- 29 Wang Q, Miao X, Wang Y, et al. Simulation of uranium mobilization potential in a deep aquifer under geological carbon storage conditions. *Appl Geochem*, 2020, 118: 104620
- 30 Jiao Y Q, Wu L Q, Rong H. Model of inner and outer reductive media within uranium reservoir sandstone of sandstone-type uranium deposits and its ore-controlling mechanism: Case studies in Daying and Qianjiadian uranium deposits (in Chinese). *Earth Sci*, 2018, 43: 459–474 [焦养泉, 吴立群, 荣辉. 砂岩型铀矿的双重还原介质模型及其联合控矿机理: 兼论大营和钱家店铀矿床. 地球科学, 2018, 43: 459–474]
- 31 Xia F Y, Jiao Y Q, Rong H, et al. Geochemical characteristics and geological implications of sandstones from the Yaojia formation in Qianjiadian uranium deposit, southern songliao basin (in Chinese). *Earth Sci*, 2019, 44: 4235–4251 [夏飞勇, 焦养泉, 荣辉, 等. 松辽盆地南部钱家店铀矿床姚家组砂岩地球化学特征及地质意义. 地球科学, 2019, 44: 4235–4251]
- 32 Xia Y L. Qianjiadian Uranium Deposit (in Chinese). Beijing: China Atomic Energy Press, 2015 [夏毓亮. 钱家店铀矿床. 北京: 中国原子能出版社, 2015]
- 33 Zheng C M, Bennett G D. Applied Contaminant Transport Modeling. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002

Reactive transport numerical modeling of CO₂+O₂ *in-situ* leaching in sandstone-type uranium ore

QIU WenJie¹, LIU ZhengBang², YANG Yun³, WENG HaiCheng², JIA YanJie¹, WU JianFeng¹, LI HongXing², LIU ShuangMin² & WU JiChun¹

¹ School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

² Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China;

³ School of Earth Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 211100, China

The CO₂+O₂ *in situ* leaching (ISL) technique represents the third generation of *in situ* uranium leach mining in China. The key point of CO₂+O₂ ISL is the interaction between the complex hydrodynamic behavior and geochemical reactions. To deal with hydrodynamic evolution, leaching solutions-rock interaction, and reactive kinetics of uranium minerals during ISL uranium mining, a CO₂+O₂ ISL reactive transport numerical simulation implemented in TOUGHREACT is proposed herein in Qianjiadian uranium deposit. In this study, we developed a chemical thermodynamic database suitable for sandstone-hosted uranium deposits and a method for modeling the kinetic uranium dissolution under the control of oxygen (O₂(aq)) and bicarbonate (HCO₃⁻). We conduct a sensitivity analysis to assess the effect of the uncertainties associated with the modeling parameters on the simulation results. The reactive transport simulation successfully reproduced the behavior of dynamic uranium recovery. The sensitivity analysis showed that the initial volume of uranium (uranium grade) and injecting oxygen concentration were very sensitive to changes in the leaching concentration of uranium. This study provides technical support for accurate simulation and dynamic regulation of the CO₂+O₂ leaching process at a large mining area.

CO₂+O₂ *in-situ* leaching, reactive transport simulation, sensitivity analysis, dynamic uranium recovery, Qianjiadian uranium deposit

doi: [10.1360/SST-2021-0009](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0009)