

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.011

地浸采铀过程中含矿层堵塞特征研究

刘石玉^{1,2}, 刘金辉^{1,2}, 周义朋^{1,2}, 阳奕汉³, 王如意³, 史维浚^{1,2}, 廖石丹^{1,2}

- (1. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 南昌 330013;
2. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013;
3. 中核内蒙古矿业有限公司, 呼和浩特 014000)

摘要:酸法与碱法浸铀是当前我国铀矿采冶主要地浸工艺, 浸铀过程中均会产生含矿层堵塞。含矿层堵塞是地浸采铀中的一种普遍现象, 也是制约铀浸出效益的重大瓶颈。根据巴彦乌拉铀矿矿石酸法柱浸试验和十红滩铀矿矿石碱法浸铀试验结果, 分别对酸法和碱法浸铀过程中含矿层堵塞的原因进行了系统研究。结果表明, 矿物黏土化蚀变是造成酸法地浸中含矿层堵塞的重要原因; 碳酸钙沉淀是造成碱性地浸中含矿层堵塞的主要原因; 溶浸液的 pH、 HCO_3^- 浓度及 Ca^{2+} 浓度过高都会引起碱性浸铀含矿层碳酸钙沉淀, 碳酸钙溶解沉淀特征受 pH、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 的边界值控制。

关键词:酸法浸出; 碱性浸出; 含矿层堵塞; 砂岩型铀矿

中图分类号: TL212.1⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)08-0065-11

Study on Characteristics of Ore-Containing Layer Blockage during In-situ Leaching of Uranium Mining

LIU Shi-yu^{1,2}, LIU Jin-hui^{1,2}, ZHOU Yi-peng^{1,2}, YANG Yi-han³, WANG Ru-yi³,
SHI Wei-jun^{1,2}, LIAO Shi-dan^{1,2}

- (1. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
2. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
3. China Nuclear Inner Mongolia Mineral Soil Co., Ltd., Hohhot 014000, China)

Abstract: Acid leaching and alkali leaching of uranium are the most important in-situ leaching processes for uranium mining and smelting in China and ore-bearing layer will be blocked during uranium leaching. Ore-bearing layer blockage is a common phenomenon in in-situ leaching of uranium, and it is also a major bottleneck restricting the efficiency of uranium leaching. According to the results of acid column immersion test of Bayan Ula uranium ore and alkaline column immersion test of Shihongtan uranium ore, the causes of ore-bearing layer blockage during acid and alkali uranium leaching were systematically studied. The results show that mineral clay alteration is an important cause of blockage of ore-bearing layer in acidic in-situ leaching, while calcium carbonate precipitation is the main reason for blockage of ore-bearing layer in alkaline in-situ leaching. The pH value, HCO_3^- concentration and Ca^{2+} concentration of leaching solution

收稿日期: 2022-04-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1967209); 中国铀业有限公司-东华理工大学核资源与环境国家重点实验室联合创新基金(NRE2021-17)

作者简介: 刘石玉(1998-), 女, 硕士研究生; 通信作者: 刘金辉(1961-), 男, 教授, 博士生导师

would cause calcium carbonate precipitation in alkaline in-situ leaching of uranium-bearing layer. The solubilization profile of calcium carbonate is controlled by the boundary values of pH value, concentration of Ca^{2+} and HCO_3^- .

Key words: acid leaching; alkaline leaching; blockage of ore-bearing layer; sandstone type uranium ore

地浸采铀是一种在天然埋藏条件下,通过溶浸剂与矿物相互作用选择性溶解矿石中的铀,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^[1]。与常规采矿方法相比,地浸采铀不仅成本低而且更加环保,已成为当前我国铀矿开采的主要手段^[2]。我国先后已在新疆伊犁地区、内蒙古通辽与巴彦乌拉地区进行了铀矿地浸工业化生产,并取得了良好的社会效益。与此同时,人们也发现,砂岩型铀矿往往具有水文地质条件复杂、矿性多样、伴生组分多等特点^[3],随着开采的不断进行,含矿层产生化学堵塞现象甚为普遍,即酸法地浸产生硫酸钙堵塞,碱法与 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 浸出产生碳酸钙堵塞,致使含水层渗透性逐渐降低,抽液流量逐渐减少,铀金属产能下降。含矿层堵塞已成为制约砂岩型铀矿地浸采铀效益的重要瓶颈,有必要对含矿层堵塞原因及影响因素进行探讨。本文在收集相关文献资料的基础上,结合铀浸出原理,对砂岩型铀矿地浸开采中含矿层堵塞的主要原因进行了系统分析,为铀矿地浸工业生产中解决堵塞、提高铀浸出效率提供有益的建议。

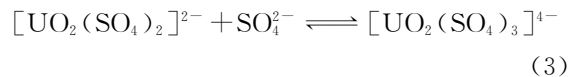
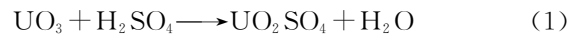
不少学者对地浸采铀含矿层堵塞问题进行过研究。焦学然等^[4]采用地球化学模拟和试验对新疆某高矿化度地下水分布区酸法地浸采铀出现堵塞的原因进行了探讨,结果表明,含矿层堵塞主要是地下水矿化度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度过高,石膏临近饱和状态产生沉淀;陈万利等针对巴彦乌拉铀矿床含矿层堵塞问题^[5-6],利用 PHREEQC 模拟浸出液-矿物平衡,发现含矿层内同样出现石膏沉淀造成含矿层堵塞。何小同等^[7]发现,采用酸法地浸的 512 矿床产生堵塞的主要原因是碳酸盐和硫酸反应产生了硫酸钙等化学沉淀物;胥国龙等^[8]针对酸法地浸过程中碳酸盐造成的影响进行了研究,结果表明,随着矿石中方解石含量增高,浸出时间逐渐增长,流速逐渐降低,矿石中方解石含量越高,产生的硫酸钙沉淀量(堵塞物量)越大。

本文以内蒙古巴彦乌拉铀矿铀矿石酸法浸铀试验及新疆十红滩铀矿铀矿石碱法浸铀试验数据分别对酸法与碱法浸铀过程中含矿层堵塞特征进行探讨。

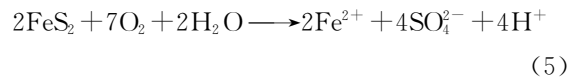
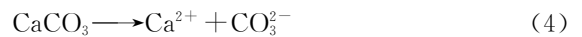
1 酸法浸铀含矿层堵塞特征

1.1 酸法浸铀中相关矿物的溶解

酸法浸铀是砂岩型铀矿主要浸铀工艺之一,其原理是利用酸作为溶浸剂,将含矿层中固态的四价铀氧化为可溶的六价铀^[9-10]。在盐酸、硝酸、硫酸等常见工业用酸中,硫酸除具有浸出能力强、形成的硫酸铀酰络离子稳定等优点,因而在地浸采铀中广泛使用。酸法浸出可产生迁移性很强的硫酸铀酰离子^[11]:



在酸法地浸过程中,由于硫酸溶浸液的注入,除铀矿物随溶浸剂浸出外,其他矿物如碳酸钙、黄铁矿等也会被溶解或氧化(式 4~6),导致溶浸液中的 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子浓度大幅增高,可为硫酸钙堵塞、氧化铁堵塞形成创造有利条件^[12-15]。



内蒙古巴彦乌拉铀矿是一个规模较大的古河道型砂岩型铀矿,2013 年开始投入生产,地浸采用酸法浸出工艺。在地浸过程中,在不同地浸采区,不同程度地出现了注液压力增高、抽液流量下降,导致地浸采铀效率下降,其原因是含矿层发生了堵塞,使其渗透性下降。为系统研究酸性过程中含矿层堵塞特征,本文开展了动态浸铀柱浸试验。

1.2 柱浸试验中的矿样堵塞特征

1.2.1 试验装置

柱浸浸铀试验装置如图 1 所示。采用固定进水水头的自流溶浸方式,在进样、出液端用阀门控制,石英砂柱体和矿石柱体之间用滤网相隔,要求滤网孔径低于矿石最小粒径,目的是让液体均匀进入柱体装置,防止出液时矿物被冲出导致出液口堵塞的效果。整个试验装置由 PVC 材质的柱体、储液瓶、置物架及集液瓶组成,每节接口添加防水圈,防止试验过程中液体漏失。

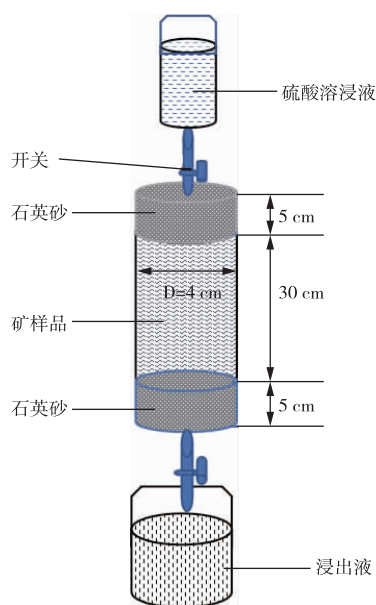


图 1 柱浸浸铀试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for column leaching of uranium

1.2.2 试验过程

柱浸试验于 2021 年 6 月 28 日开始,至 2022 年 1 月 13 日结束,历时 187 天。溶浸液为 10 g/L 硫酸+矿层水配制而成。试验过程中进行溶浸液化学成分监测,监测项目包括 pH、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等。根据流量数据分析试样的堵塞特征,根据浸出液化学成分数据,运用地球化学模式软件计算浸出液中矿物饱和指数,分析矿物的溶解沉淀特征。

1.2.3 浸出液流量变化特征

柱浸浸铀试验共进行了 187 天,浸出液流量随时间变化特征如图 2 所示。由图 2 可知,在整个试验过程中,流量总体随时间呈下降趋势。试验开始时,浸出液流量较大,为 349 mL/d;从第 2 天至第 23 天(样品饱水),流量大幅降至 104 mL/d,这是试验初期试验湿润样品消耗大量溶浸液使浸出液流量下降的结果。试验第 23 天至第 111 天(矿物溶解),随着酸性溶浸液的不注入,样品中的矿物(如碳酸盐、硫化物等)与溶浸液作用并发生溶解,随着溶解作用的不断进行,溶解出的物质逐渐随溶浸液迁移,使试验样品的孔隙度增大,溶浸液流量逐渐增大,从 104 mL/d 增大到 149 mL/d。试验第 112 天至第 187 天(矿物黏土化),由于矿物溶解作用导致溶浸液中各种离子成分增高,但难溶矿物均未达到饱和;与此同时,长石溶解后,其黏土化蚀变作用不断增

强,黏土膨胀堵塞溶浸液渗流通道,导致浸出液流量出现持续下降,从 149 mL/d 降至 60 mL/d。

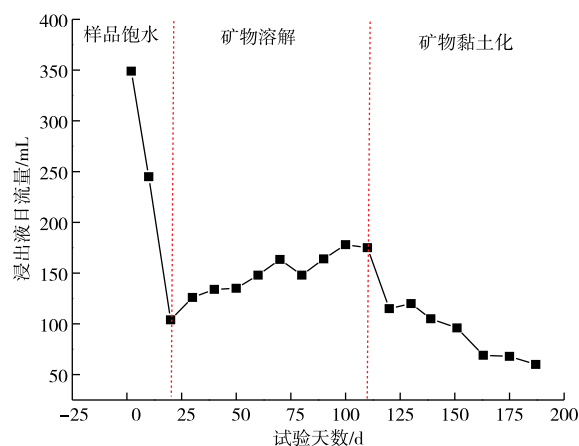
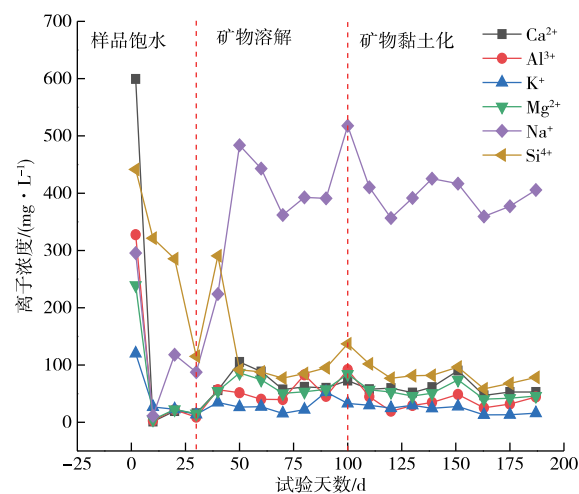


图 2 浸出液日流量变化曲线

Fig. 2 Curve of daily flow rate of leachate

1.2.4 浸出液 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Si^{4+} 变化特征

Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Si^{4+} 随时间变化特征如图 3 所示。由图 3 可知,在整个试验过程中,浸出液离子浓度变化较大。试验开始时, Al^{3+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Si^{4+} 、 Ca^{2+} 浓度分别为 327.46、120.15、239.19、295.42、441.51、599.36 mg/L, SO_4^{2-} 浓度为 7.4 g/L。在 1~30 d,上述各离子浓度相应降至第 30 天的 8.99、13.82、15.21、87.50、115.08、15.74 mg/L,这是由于矿物尚未发生溶解,样品中的黏土矿物对溶浸液阳离子产生了吸附作用的结果。在 30~100 d,溶浸液 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、

图 3 浸出液中 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Si^{4+} 浓度随时间变化曲线Fig. 3 Curves of concentration of Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Si^{4+} in leachate with time

Na^+ 、 Si^{4+} 离子浓度分别增高到第 100 天的 92.07、72.96、33.04、84.03、517.69、136.87 mg/L。在 100~187 d, 浸出液中各离子成分呈波动式下降趋势, Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Si^{4+} 浓度分别降至第 187 天的 44.21、52.96、15.99、405.57、78.49、136.87 mg/L, 表明相关难溶矿物有可能不同程度地发生了沉淀或产生了黏土化。

1.2.5 硫酸钙溶解沉淀特征

酸法地浸采铀过程中, 地下水(溶浸液)中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 过高时, 则会产生 CaSO_4 沉淀^[16-19]。硫酸钙溶解沉淀特征采用其饱和指数来表征, 根据式 7 计算硫酸钙的饱和指数:

$$SI_{\text{CaSO}_4} = \lg[\text{Ca}^{2+}] + \lg[\text{SO}_4^{2-}] - \lg K_{\text{sp}} \quad (7)$$

式中, SI_{CaSO_4} 为 CaSO_4 的饱和指数; K_{sp} 为 CaSO_4 的浓度积。

SO_4^{2-} 含量越高, 石膏饱和指数越大。可见, 溶液达到过饱和状态就会产生石膏沉淀。硫酸钙饱和指数计算结果如图 4 所示。图 4 表明, 硫酸钙饱和指数都小于 0, 表明 CaSO_4 并未明显产生沉淀, 其原因如下: 1) 柱浸试验的溶浸液是一个动态流动过程, 从进液到出液过程中, 溶浸液中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度未达到其溶度积常数就已流出试验柱; 2) 试验柱中的样品柱高仅为 30 cm, 溶解的矿物量有限, 未发生 CaSO_4 沉淀, 堵塞主要是因为矿物发生黏土化。

1.2.6 黏土矿物变化特征

为探讨酸法浸铀试验过程中矿物的黏土化特征, 并考虑实际地浸采铀过程中含矿层处于饱水状态的特点, 本次试验将部分与用于柱浸试验相同的

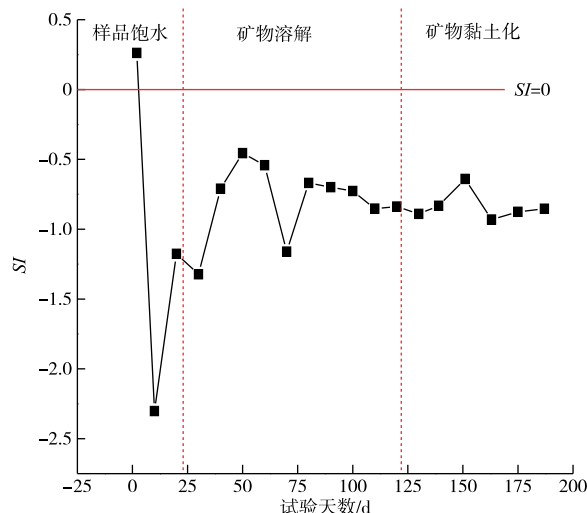


图 4 硫酸钙饱和指数随时间变化曲线

Fig. 4 Curve of calcium sulphate saturation index(SI) with time

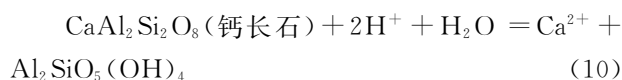
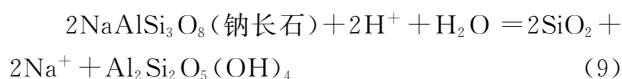
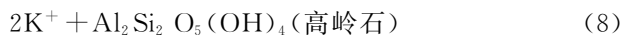
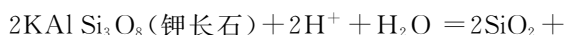
岩矿石样品用硫酸浓度为 10 g/L 的酸性溶浸液进行浸泡, 浸泡试验的液固比为 3:1, 浸泡时间为 6 个月。在此基础上对浸泡前原样与浸泡后渣样中的黏土矿物含量进行 XRD 测试, 测试结果如表 1 所示。从表 1 数据可知, 岩矿石样品在浸泡 6 个月后, 黏土矿物含量明显增高, 黏土矿物总量由原样的 6.8% 增高至浸泡渣样的 8.6%~11.90%。黏土矿物的主要类型为伊利石, 浸泡 6 个月后其增大幅度为 0.9~5.2 个百分点(平均 2.4 个百分点)。绿泥石增加量为 0.3~1.3 个百分点(平均 0.9 个百分点), 高岭石、埃洛石含量变化较小。

表 1 巴彦乌拉矿含矿层岩矿石黏土矿物测试结果

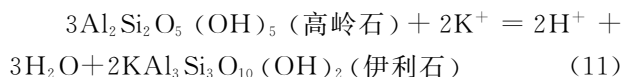
Table 1 Test results for clay minerals from Bayan-Ula uranium ore-bearing layer rocks						/%
样号	高岭石	伊利石	埃洛石	绿泥石	黏土矿物含量	备注
JPQ-1	0.60	5.80	0.40	0	6.80	浸泡前原样
3-1-1	0.40	6.90	0	1.30	8.60	浸泡后渣样
3-1-2	0.60	11.00	0	0.30	11.90	
3-1-3	0.60	6.70	0.60	1.10	9.00	

从黏土矿物变化特征可以认为, 伊利石含量的增高与高岭石的演化及钾长石的蚀变有关; 而高岭石的产生又与酸性条件下钙长石、钠长石及钾长石的黏土化蚀变有关, 同时绿泥石的产生与钾长石蚀变相关, 因而出现了浸泡前后岩矿石中高岭石含量变化不大或略有降低的现象。这些黏土矿物形成的反应式^[20]见式 8~13。

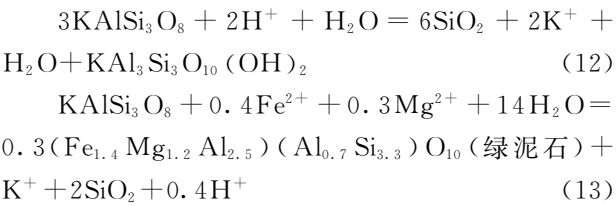
1) 钾长石、钠长石、钙长石的高岭石化



2) 高岭石的伊利石化



3) 钾长石的伊利石化与绿泥石化



可见,在酸性氧化环境下,由于长石黏土化作用,使柱浸试验样柱中黏土化矿物含量增高,渗透性下降,导致渗流通道堵塞,这些特征是引起柱浸试验中浸出液流量下降的主要原因。

2 碱法浸铀中含矿层堵塞特征

碱法浸出是指利用碱性浸出剂将目标产物从固相迁移至液相的过程^[22-23]。浸出剂溶液可以是各类碱,但工艺上最常用的是钠、铵的碳酸盐或碳酸氢盐^[24]。特别是针对碳酸盐含量高、硫化物含量低的铀矿石,碱法浸出无疑是最佳的选择^[25-26]。在碱法地浸过程中,同样会产生含矿层化学堵塞,导致含矿层渗透性下降,地浸效益降低。本文以新疆十红滩铀矿碱法浸铀室内浸泡试验为例,研究浸铀过程中 HCO_3^- 含量与矿石中碳酸盐溶解与沉淀之间的关系,以及碳酸盐沉淀的 pH 临界条件,探讨浸泡过程中含矿层堵塞特征^[27-38]。

2.1 试验装置

本试验根据十红滩矿床地质、水文地质及水文地球化学条件,采用氧气作为氧化剂,为确保试验装置的密封性,设计了专门的试验装置(如图 5 所示)。

主要分析测试设备:原子吸收分光光度计、离子色谱仪、等离子体发射光谱仪、721 分光光度计、定炭炉。



图 5 浸铀试验装置示意图
Fig. 5 Schematic diagram of uranium leaching test

2.2 溶浸液成分与试验过程

采用碱法浸铀工艺(HCO_3^- 浸铀工艺)。溶浸液配制是天然地下水与淡水按照 1:4 的比例混合后,在不同的试样中加入不同质量的 NaHCO_3 ,使不同试样中溶浸液具有不同的 HCO_3^- 浓度,通过与矿石浸泡考察浸出液化学成分变化特征。试验过程:分别在浸泡 0.5、1、2、4、6、40 天采集浸出液样品,并对样品的 pH、 E_h 、电导率、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、碱度(HCO_3^- 、 CO_3^{2-})、U 等进行分析,溶浸液成分如表 2 所示。

表 2 溶浸液化学成分

Table 2 Chemical compositions of soluble leachate

试样号	NaHCO_3^*	pH^{**}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	M^{***}
Ⅷ Ba2-0	0.234 1	6	264.61	823.22	629.43	0.70	540.61	145.43	51.91	2 323.61
Ⅷ Bb2-0	0.578 4	6	490.36	798.81	613.42	2.78	617.46	154.97	54.06	2 486.68
Ⅷ Bc2-0	0.922 6	6	692.18	802.09	607.73	0	717.82	131.70	51.01	2 656.44
Ⅷ Bf2-0	1.266 9	6	886.53	786.89	593.77	0	801.90	101.54	50.68	2 778.04
Ⅷ Bg2-0	1.955 4	6	1 203.47	749.73	562.59	0	953.72	74.23	48.79	2 990.80
Ⅷ Bh2-0	2.643 9	6	1 711.76	848.00	615.64	0	1 261.61	62.88	50.25	3 694.26
混合水 1+4		7.7	80.73	784.42	619.97	1.18	540.46	207.71	62.56	2 256.67

注: * 单位为 g; ** 无单位; *** M 为溶浸液矿化度

2.3 试验结果与讨论

根据样品测试结果得到不同 HCO_3^- 浓度条件下浸出液化学成分(pH 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+})如表 3 所示。

为系统探讨试验过程中 CaCO_3 溶解沉淀特征,对 pH 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 与 CaCO_3 溶解沉淀的关系进行分析,并就浸铀试验过程中有无碳酸钙沉淀,以及影响碳酸钙沉淀的主要因素进行研究。

2.3.1 碳酸钙沉淀的 HCO_3^- 浓度条件

地浸过程中,碳酸钙沉淀主要原因受 HCO_3^- 浓度、 pH 及 Ca^{2+} 浓度等因素控制,即 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 浓度过高, pH 过大均有可能导致碳酸钙沉淀。根据表 3 中 Ⅷ Bg2-5 试验水化学数据计算在 $\text{Ca}^{2+}=170\text{ mg/L}$ 、 $\text{pH}=6.9$ 条件下,不同 HCO_3^- 浓度的浸出液中碳酸钙的饱和指数如图 6 所示。图 6 显示,碳酸钙溶解沉淀的 HCO_3^- 浓度边界条件是 $\text{HCO}_3^-,_{\text{b}}=1\,200\text{ mg/L}$ 。

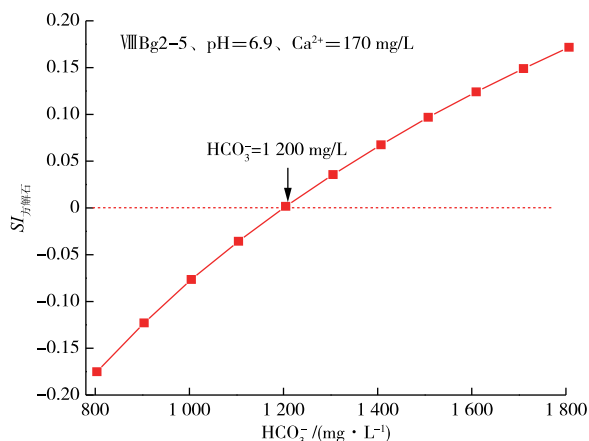
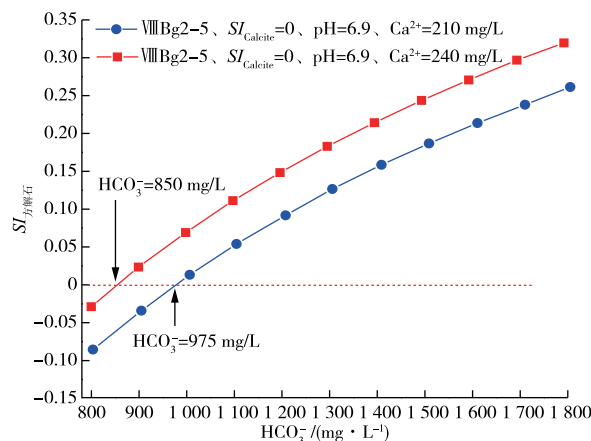
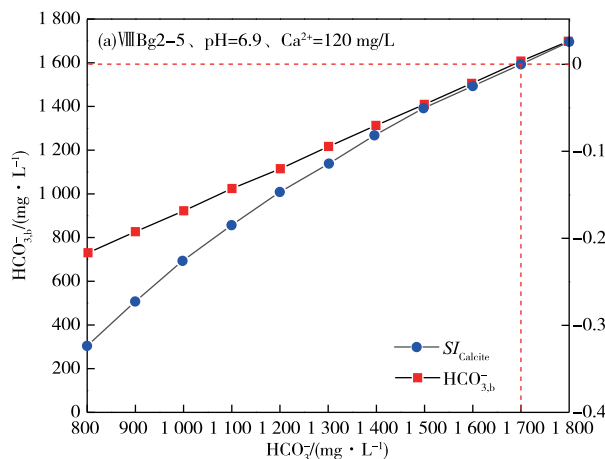
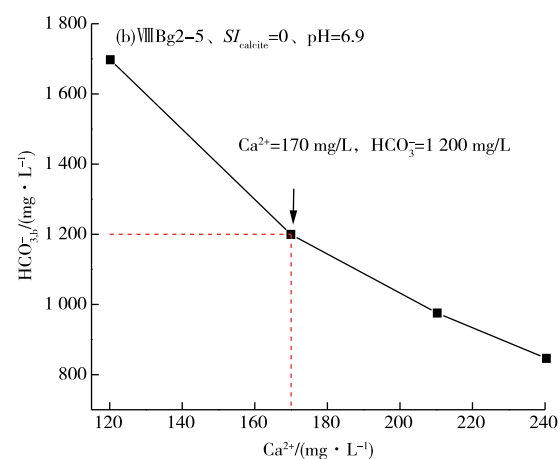
表3 浸泡浸铀试验浸出液化学成分

Table 3 Chemical compositions of leachate from immersion leaching tests

试样号	$\text{HCO}_3^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	时间/d	pH	$\text{HCO}_3^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Ca}^{2+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
Ⅷ Ba2-0	264.61	0	6.00	264.61	145.43
Ⅷ Ba2-1		0.5	6.31	291.52	144.51
Ⅷ Ba2-2		1	6.59	299.00	134.88
Ⅷ Ba2-3		2	6.88	301.99	139.71
Ⅷ Ba2-4		4	6.90	348.33	197.13
Ⅷ Ba2-5		6	7.07	369.26	193.60
Ⅷ Ba2-6		40	7.07	523.74	240.29
Ⅷ Bb2-0	490.36	0	6.00	490.36	154.97
Ⅷ Bb2-1		0.5	6.37	496.34	130.34
Ⅷ Bb2-2		1	6.53	514.28	133.44
Ⅷ Bb2-3		2	6.82	536.70	129.55
Ⅷ Bb2-4		4	6.76	595.01	199.49
Ⅷ Bb2-5		6	6.82	600.99	190.40
Ⅷ Bb2-6		40	7.00	782.97	236.30
Ⅷ Bc2-0	692.18	0	6.00	692.18	131.70
Ⅷ Bc2-1		0.5	6.33	698.16	124.99
Ⅷ Bc2-2		1	6.43	701.15	123.18
Ⅷ Bc2-3		2	6.88	690.69	121.39
Ⅷ Bc2-4		4	6.80	750.48	180.59
Ⅷ Bc2-5		6	6.83	759.45	177.76
Ⅷ Bc2-6		40	6.99	870.46	220.38
Ⅷ Bf2-0	886.53	0	6.00	886.53	101.54
Ⅷ Bf2-1		0.5	6.39	867.09	124.06
Ⅷ Bf2-2		1	6.55	870.08	115.4
Ⅷ Bf2-3		2	6.90	892.51	120.29
Ⅷ Bf2-4		4	6.73	923.9	167.58
Ⅷ Bf2-5		6	6.79	941.84	171.9
Ⅷ Bf2-6		40	7.14	1 046.01	230.98
Ⅷ Bg2-0	1 203.47	0	6.00	1 203.47	74.23
Ⅷ Bg2-1		0.5	6.37	1 198.98	84.36
Ⅷ Bg2-2		1	6.44	1 193.00	89.52
Ⅷ Bg2-3		2	6.87	1 200.48	96.48
Ⅷ Bg2-4		4	6.92	1 213.93	143.32
Ⅷ Bg2-5		6	6.95	1 216.92	166.00
Ⅷ Bg2-6		40	7.52	1 192.31	192.03
Ⅷ Bh2-0	1 711.76	0	6.00	1 711.76	62.88
Ⅷ Bh2-1		0.5	6.29	1 634.02	79.94
Ⅷ Bh2-2		1	6.33	1 651.96	83.25
Ⅷ Bh2-3		2	6.85	1 644.49	88.69
Ⅷ Bh2-4		4	6.60	1 648.97	140.32
Ⅷ Bh2-5		6	6.64	1 637.01	141.42
Ⅷ Bh2-6		40	6.96	1 616.56	212.34

当溶浸液中的 HCO_3^- 浓度确定后,还需进一步确定 Ca^{2+} 浓度对碳酸钙沉淀的影响。如果采用ⅧBg2-5分析结果和 $\text{Ca}^{2+} = 210 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Ca}^{2+} = 240 \text{ mg/L}$ (试验过程中观测到的最高钙离子含量)条件下对 HCO_3^- 浓度边界条件进行计算,计算结果表明,在 $\text{pH} = 6.9$, Ca^{2+} 浓度为 210 mg/L 时, HCO_3^- 浓度的溶解沉淀临界

边界值为 975 mg/L ; 当 Ca^{2+} 浓度为 240 mg/L 时, HCO_3^- 浓度临界边界值为 850 mg/L (图 7); Ca^{2+} 浓度为 120 mg/L 时, HCO_3^- 浓度临界边界值为 $1 700 \text{ mg/L}$ (图 8a)。可见,在一定的 pH 条件下,随着溶浸液 HCO_3^- 浓度的降低,在不发生 CaCO_3 沉淀的情况下, HCO_3^- 浓度临界边界值增高。

图6 HCO_3^- 浓度— $SI_{\text{方解石}}$ 曲线Fig. 6 Curve of HCO_3^- concentration— SI_{Calcite} 图7 HCO_3^- 浓度— $SI_{\text{方解石}}$ 曲线Fig. 7 Curve of HCO_3^- concentration— SI_{Calcite} 图8 HCO_3^- 浓度— $SI_{\text{方解石}}$ (a)和 HCO_3^- —Ca 曲线(b)曲线Fig. 8 Curves of HCO_3^- concentration— SI_{Calcite} (a) and HCO_3^- —Ca (b)

根据浸铀试验结果,可以得到 HCO_3^- 浓度对 CaCO_3 溶解与沉淀起主要影响。 Ca^{2+} 浓度对碳酸钙沉淀的 HCO_3^- 边界条件影响很大。如 Ca^{2+} 浓度增高, CaCO_3 沉淀的 HCO_3^- 边界浓度就降低。由于含矿层中通常含有一定数量的碳酸盐矿物,在浸铀试验过程中 Ca^{2+} 浓度增高是一种十分普遍的现象,因此确定 Ca^{2+} 对碳酸钙沉淀的 HCO_3^- 浓度边界条件至关重要。图 8b 表明了 Ca^{2+} 浓度与碳酸钙沉淀的 HCO_3^- 浓度边界条件的关系。在 $\text{pH} = 6.9$ 条件下,假如浸出液中 $\text{Ca}^{2+} = 200 \text{ mg/L}$,则碳酸钙沉淀的 HCO_3^- 边界浓度为 1030 mg/L 。

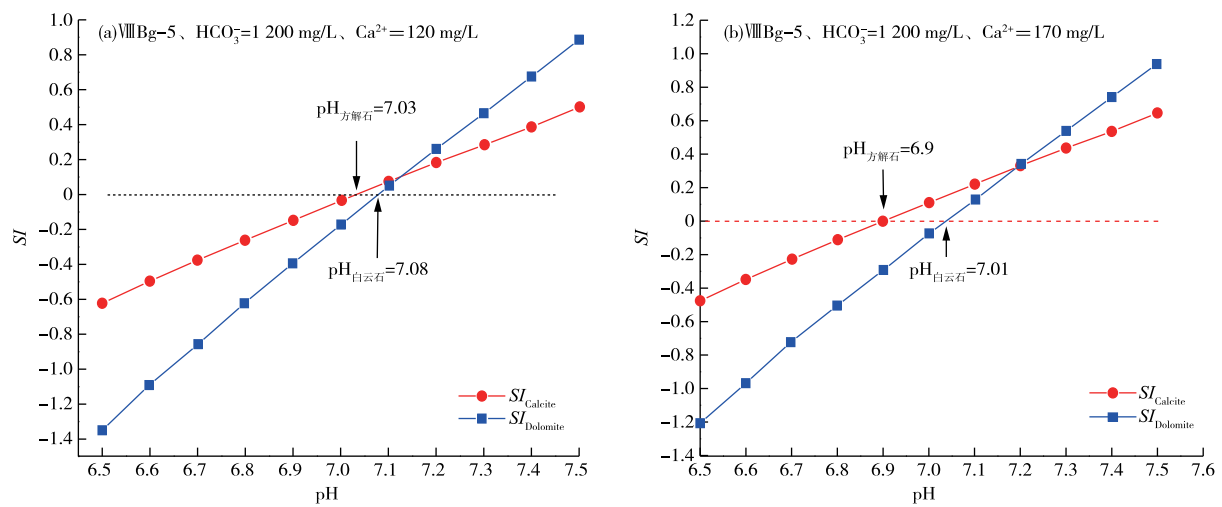
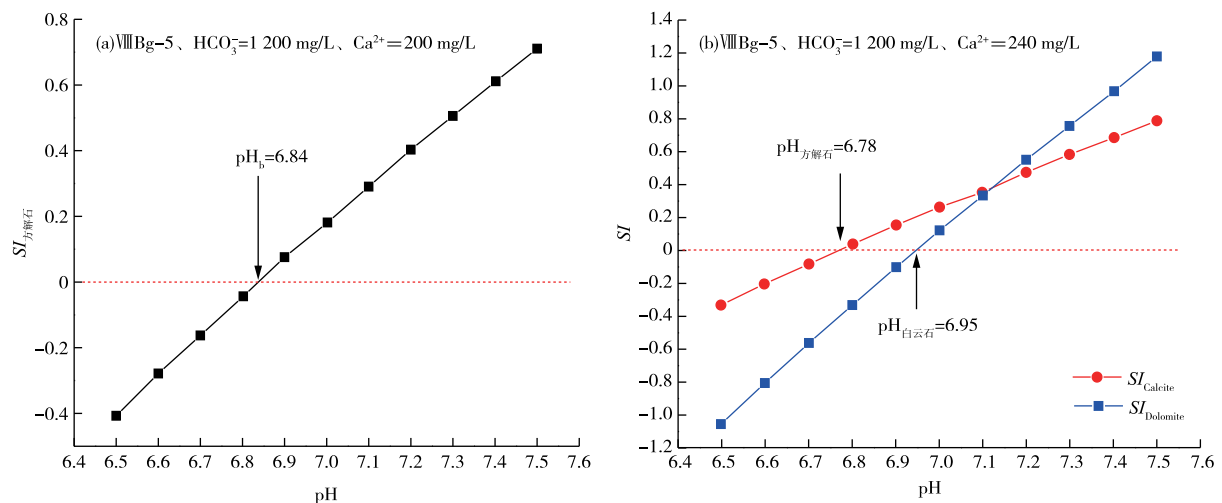
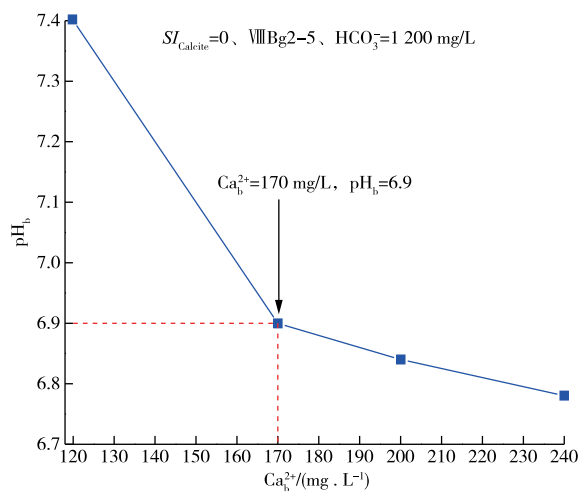
2.3.2 碳酸盐沉淀的 pH 条件

根据 HCO_3^- ($\text{HCO}_3^-, \text{b} = 1200 \text{ mg/L}$) 和不同 Ca^{2+} 浓度,计算得到的 pH 边界条件分别如图 9、

图 10 所示。可知,在 HCO_3^- 浓度为 1200 mg/L 条件下,当浸出液 Ca^{2+} 浓度从 120 mg/L 增高到 240 mg/L 时,方解石沉淀的 pH 边界值从 7.03 降低至 6.78 ,白云石沉淀的边界值从 7.08 降低至 6.95 。可见,降低 Ca^{2+} 浓度十分有利于防止碳酸盐沉淀。

2.3.3 碳酸盐沉淀的 Ca^{2+} 浓度条件

溶浸液中的 Ca^{2+} 浓度是控制碳酸钙沉淀极为重要的因素,试验结果表明,在浸出液 $\text{HCO}_3^- = 1200 \text{ mg/L}$ 条件下,碳酸盐沉淀的 Ca^{2+} 条件如图 11 所示,图 11 显示,当浸出液 Ca^{2+} 浓度低于 170 mg/L 时,不会产生碳酸钙沉淀。如果要满足碳酸钙不发生沉淀的要求,提高 Ca^{2+} 浓度就必须要通过降低溶浸液 pH 来保证。

图9 $SI_{\text{方解石}}$ -pH 曲线(a)和 SI -pH 曲线(b)Fig. 9 Curves of SI_{Calcite} -pH(a) and SI -pH(b)图10 SI -pH 曲线Fig. 10 Curves of SI -pH图11 pH_b - Ca^{2+} 曲线Fig. 11 Curve of pH_b - Ca^{2+}

综上所述,可以认为碳酸钙溶解沉淀特征受 HCO_3^- 浓度、pH 及 Ca^{2+} 浓度三个因素的影响,pH 与 Ca^{2+} 浓度与碳酸钙沉淀的 HCO_3^- 浓度的边界值的关系如表4所示。表4表明,当 pH 为定值时,降低浸出液中的 Ca^{2+} 浓度,可使碳酸钙沉淀的 HCO_3^- 浓度边界条件提高。当 Ca^{2+} 浓度为定值时,增高溶浸液 HCO_3^- 浓度,碳酸钙沉淀的 pH 边界值就需降低。在浸铀过程中由于加入了碱性溶浸剂,溶浸液 pH 通常总是升高的,因此在配制溶浸液时应充分考虑浸出液中允许的 HCO_3^- 边界浓度受 pH 制约的这一重要因素,以确保在铀能顺利浸出的条件下不发生碳酸钙沉淀堵塞。

表 4 pH 和 Ca^{2+} 浓度与碳酸钙沉淀的 HCO_3^- 浓度边界值的关系

Table 4 Relationship between pH value and concentration boundary values of Ca^{2+} and HCO_3^- for calcium carbonate precipitation

试验号	pH _{平均}	Ca^{2+} _{平均} /(mg·L ⁻¹)	HCO_3^- _b /(mg·L ⁻¹)
ⅥA	6.66	356	1 060
ⅧB	6.66	138	1 200
ⅨB	6.94	258	760

3 结论

1)酸法柱浸浸铀过程中,在酸性溶浸液作用下长石发生黏土化蚀变是导致试验柱堵塞的主要原因。

2)碱法浸铀过程中,含矿层碳酸钙堵塞受溶浸液 pH、 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 浓度三因素控制。要使碳酸钙不产生沉淀,如果 pH 不变,增高 Ca^{2+} 浓度,就必须降低 HCO_3^- 浓度;如果 Ca^{2+} 浓度不变,增加 HCO_3^- 浓度,就必须降低溶浸液 pH;如果 HCO_3^- 浓度不变,增加 Ca^{2+} 浓度,就必须降低 pH。

参考文献

[1] 阙为民,王海峰,田时丰,等.我国地浸采铀研究现状与发展[J].铀矿冶,2005,24(3):113-117.

QUE W M, WANG H F, TIAN S F, et al. Current status and development of uranium mining by ground leaching in China[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2005, 24(3): 113-117.

[2] 张飞凤,苏学斌,邢拥国,等.地浸采铀新工艺综述[J].中国矿业,2012,21(增刊1):9-12.

ZHANG F F, SU X B, XING Y G, et al. A review of new processes for uranium mining by ground leaching[J]. China Mining Magazine, 2012, 21(S1): 9-12.

[3] 黎广荣,周义朋,赵凯,等.砂岩型铀矿浸出矿物工艺学研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2021(8):9-19.

LI G R, ZHOU Y P, ZHAO K, et al. Research progress on mineral leaching technology of sandstone type uranium deposits[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(8): 9-19.

[4] 焦学然,孙占学,张霞.某高矿化度砂岩型铀矿地浸开采堵塞机理的研究[J].有色金属(冶炼部分),2013(8):25-28.

JIAO X R, SUN Z X, ZHANG X. Study on blockage mechanism of in-situ leaching sandstone-type uranium mining in high-TDS groundwater area[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(8): 25-28.

[5] 陈万利.巴彦乌拉铀矿地浸过程中含矿层化学堵塞机理研究[D].南昌:东华理工大学,2017.

CHEN W L. Study on chemical blockage mechanism of ore-bearing layer during ground leaching of Bayan-Ula uranium mine[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2017.

[6] 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 X R, LIU J H, XING Y G, et al. Hydrogeochemical mechanism of ore bearing bed plugging in Bayanwula uranium deposit, Inner Mongolia[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(10): 58-65.

[7] 何小同,陈立,谢希良,等.512矿床化学解堵及酸法地浸堵塞物形成原因分析[C]//中国核科学技术进展报告(第六卷):中国核学会2019年学术年会论文集第2册(铀矿地质分卷(下)、铀矿冶分卷).北京:中国原子能出版社,2019:346-352.

HE X T, CHEN L, XIE X L, et al. Analysis of chemical unblocking and acid ground leach blockage formation in 512 deposits[C]//Progress Report on Nuclear Science and Technology in China (Volume 6): Proceedings of the 2019 Annual Academic Conference of the Chinese Nuclear Society, Volume 2 (Uranium Mining Geology Sub-volume(II), Uranium Mining and Metallurgy Sub-volume). Beijing: China Atomic Energy Press, 2019: 346-352.

[8] 胥国龙,姚益轩,闻振乾,等.碳酸盐矿物在酸法地浸采铀过程中的行为研究[C]//中国核科学技术进展报告(第五卷):中国核学会2017年学术年会论文集第2册(铀矿地质分卷(下)、铀矿冶分卷).北京:中国原子能出版社,2017:293-299.

XU G L, YAO Y X, WEN Z Q, et al. Study on the behavior of carbonate minerals in acid ground leaching uranium mining [C]//Progress Report on Chinese Nuclear Science and Technology (Volume 5): Proceedings of the 2017 Annual Academic Conference of the Chinese Nuclear Society, Volume 2 (Uranium Mining Geology Sub-volume(II), Uranium Mining and Metallurgy Sub-volume). Beijing: China Atomic Energy Press, 2017: 293-299.

[9] 王海峰.原地浸出采铀技术与实践[M].北京:原子能

- 出版社,1998.
- WANG H F. In situ leaching technology and practice of uranium mining[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1998.
- [10] 黄武扬. 酸法地浸中沥青铀矿的溶解动力学试验研究[D]. 湖南 衡阳: 南华大学, 2020.
- HUANG W Y. Experimental study on the dissolution kinetics of bituminous uranium ore in acid ground leaching[D]. Hengyang: South China University, 2020.
- [11] 李春光. 新疆某砂岩铀矿地浸开采关键技术及理论研究[D]. 湖南 衡阳: 南华大学, 2018.
- LI C G. Key technologies and theoretical studies on ground leach mining of a sandstone uranium mine in Xinjiang[D]. Hengyang: South China University, 2018.
- [12] 刘玉龙, 李广悦, 王有团, 等. 铀矿石酸化-细菌柱浸的动力学分析[J]. 原子能科学技术, 2018, 52(2): 227-234.
- LIU Y L, LI G Y, WANG Y T, et al. Kinetic analysis of acidification-bacterial column leaching of uranium ore[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2018, 52(2): 227-234.
- [13] 陈梅芳, 花明, 阳奕汉, 等. 酸法地浸采铀浸出剂的减量控制与应用[J]. 中国矿业, 2019, 28(3): 124-128.
- CHEN M F, HUA M, YANG Y H, et al. Reduction control and application of uranium leaching agent for acid ground leaching mining [J]. China Mining Magazine, 2019, 28(3): 124-128.
- [14] 焦学然, 张霞, 孙占学. 混合淡化解决铀矿床地浸开采堵塞问题研究[J]. 矿业研究与开发, 2014, 34(7): 5-8.
- JIAO X R, ZHANG X, SUN Z X. Study on hybrid desalination to solve the blockage problem of ground leach mining in uranium deposits[J]. Mining Research and Development, 2014, 34(7): 5-8.
- [15] 袁新, 刘金辉, 周义朋, 等. $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 地浸采铀工艺对含矿层渗透性的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(5): 50-57.
- YUAN X, LIU J H, ZHOU Y P, et al. Effect of $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ in-situ leaching of uranium on permeability of ore-bearing layer [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(5): 50-57.
- [16] 苏学斌, 韩青涛, 谭亚辉, 等. 新疆某铀矿床 CO_2 地浸采铀试验研究[J]. 铀矿冶, 2005, 24(3): 129-134.
- SU X B, HAN Q T, TAN Y F, et al. Experimental study on CO_2 ground leaching for uranium mining in a uranium deposit in Xinjiang[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2005, 24(3): 129-134.
- [17] 邹延. $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 原地浸出采铀试验及动力学研究[D]. 湖南 衡阳: 南华大学, 2017.
- ZOU Y. Experimental and kinetic study on $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ in situ leaching for uranium mining[D]. Hengyang: South China University, 2017.
- [18] 王亮, 李喜龙, 张渤. 高含量碳酸氢根-碳酸盐砂岩铀矿 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 浸出技术研究[J]. 铀矿冶, 2016, 35(4): 253-260.
- WANG L, LI X L, ZHANG B. Study on $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ leaching technology for high content bicarbonate-carbonate sandstone uranium ore[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2016, 35(4): 253-260.
- [19] 吉宏斌, 周义朋, 孙占学, 等. 蒙古古尔铀矿床 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 地浸浸出过程分析与探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(3): 55-59.
- JI H B, ZHOU Y P, SUN Z X, et al. Analysis of and discussion on $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ in-situ leaching of uranium process at Mengqiguer deposit[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(3): 55-59.
- [20] 祝永进, 史维浚, 孙占学, 等. 弱酸-中-弱碱性介质中的水-碳酸钙作用: 砂岩铀矿地浸过程中碳酸钙堵塞机理及其预防[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2010, 33(4): 369-373.
- ZHU Y J, SHI W J, SUN Z X, et al. Water-calcium carbonate interaction in weak acid-medium-weak alkaline media: Mechanism of calcium carbonate clogging in sandstone uranium ore ground leaching process and its prevention[J]. Journal of Donghua University of Technology (Natural Science Edition), 2010, 33(4): 369-373.
- [21] 付勇, 魏帅超, 金若时, 等. 我国砂岩型铀矿分带特征研究现状及存在问题[J]. 地质学报, 2016, 90(12): 3519-3544.
- FU Y, WEI S C, JIN R S, et al. Current status and problems of research on the zoning characteristics of sandstone uranium in China[J]. Journal of Geology, 2016, 90(12): 3519-3544.
- [22] NIKOLOSKI A N, GILLIGAN R, SQUIRE J, et al. Chemical stability of zirconolite for proliferation resistance under conditions typically required for the leaching of highly refractory uranium minerals[J]. Metals, 2019, 9(10): 1071. DOI:10.3390/met9101070.
- [23] 肖志海. 碳酸盐型铀矿石堆浸技术室内浸出实验研究[D]. 湖南 衡阳: 南华大学, 2017.
- XIAO Z H. Experimental study on indoor leaching of carbonate-type uranium ore by heap leaching technology[D]. Hengyang: South China University, 2017.
- [24] 谈成龙. 美国的地浸采铀法[J]. 世界核地质科学, 1993, 10(1): 12.

- TAN C L. Uranium mining by ground leaching in the United States [J]. World Nuclear Geoscience, 1993, 10(1):12.
- [25] 张建国,王海峰,姜岩,等.美国碱法地浸采铀工艺技术概况[J].铀矿冶,2005,24(1):6-13.
- ZHANG J G, WANG H F, JIANG Y, et al. An overview of the technology of alkaline ground leach uranium mining in United States[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2005, 24(1):6-13.
- [26] 李孝君.地浸采铀方法研究及展望[J].绿色科技, 2018(6):54-56.
- LI X J. Research and prospect of ground leaching uranium mining method [J]. Green Technology, 2018(6):54-56.
- [27] 史维浚,高柏,王国华.砂岩型铀矿地浸过程中的溶质迁移机理[J].东华理工学院学报,2004,27(1):24-32.
- SHI W J, GAO B, WANG G H. Mechanism of solute migration during in-situ leaching sandstone-type uranium deposit[J]. Journal of East China Institute of Technology, 2004, 27(1):24-32.
- [28] 史维浚,周义朋,孙占学,等.硬岩铀矿快速高效微生物池浸方法[J].东华理工大学学报(自然科学版),2015, 38(4):369-374.
- SHI W J, ZHOU Y P, SUN Z X, et al. A kind of quick and efficient sink bio-leaching technology for hard rock type uranium mine[J]. Journal of East China Institute of Technology(Natural Science Edition), 2015, 38(4): 369-374.
- [29] 史维浚,孙占学,周文斌.反应条件指数(RCI)及其在地球化学中的应用[J].地球科学,1999,24(2):94-95.
- SHI W J, SUN Z X, ZHOU W B. Reaction condition index(RCI) and its application in geochemistry [J]. Earth Science, 1999, 24(2):94-95.
- [30] 史维浚,刘金辉,孙占学,等.应用地球化学模式恢复准噶尔盆地东部浅层地下水的氧化-还原环境[J].现代地质,1999(1):111-115.
- SHI W J, LIU J H, SUN Z X, et al. Utilizing geochemical modelling to restore the redox environment of the shallow groundwater of East Zhungaer Basin[J]. Geoscience, 1999(1):111-115.
- [31] 刘治国,杨冰彬,赵旭,等.吐哈盆地十红滩铀矿床物质组分及地球化学特征[J].新疆地质,2018,36(2): 257-261.
- LIU Z G, YANG B B, ZHAO X, et al. Mineral ingredient and geochemical characteristics of uranium mineralization at Shihongtan uranium deposit, Turpan-Hami Basin [J]. Xinjiang Geology, 2018, 36 (2): 257-261.
- [32] 路乾乾.十红滩铀矿床矿化地段地层渗透性研究[D].南昌:东华理工大学,2018.
- LU Q Q. Study on stratigraphic permeability of the mineralized section of the Shihongtan uranium deposit[D]. Donghua University of Technology, 2018.
- [33] 盛宇.CO₂+O₂原地浸出采铀技术工艺流程及水冶车间通风系统安全分析[D].湖南 衡阳:南华大学,2015.
- SHENG Y. CO₂+O₂ in situ leaching uranium mining technology process flow and safety analysis of hydrometallurgical workshop ventilation system [D]. Hengyang:South China University, 2015.
- [34] 何挺,刘金辉,阳奕汉,等.内蒙古巴彦乌拉铀矿地浸采区地下水示踪试验[J].有色金属(冶炼部分),2021(10): 50-57.
- HE T, LIU J H, YANG Y H, et al. Tracer test of groundwater in in-situ leaching area of Bayanwula uranium mine in Inner Mongolia[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(10):50-57.
- [35] 张青林,张勇,费子琼.新疆某铀矿床CO₂+O₂中性浸出试验研究[J].中国矿业,2012,21(增刊1):435-438.
- ZHANG Q L, ZHANG Y, FEI Z Q. CO₂+O₂ neutral in-situ leaching test of a uranium mineral deposit in Xinjiang[J]. China Mining Magazine, 2012, 21 (S1): 435-438.
- [36] 刘金辉,孙占学,周义朋,等.适合十红滩铀矿床地浸采铀的水文地球化学条件[J].金属矿山,2010(3):77-79.
- LIU J H, SUN Z X, ZHOU Y P, et al. Hydrogeochemical conditions suitable for ground leaching of uranium from the Shihongtan deposit[J]. Metal Mining, 2010(3):77-79.
- [37] 王亮,李喜龙,张渤.高含量碳酸氢根-碳酸盐砂岩铀矿CO₂+O₂浸出技术研究[J].铀矿冶,2016,35(4): 253-260.
- WANG L, LI X L, ZHANG B. Study on CO₂+O₂ leaching technology for uranium ore with high bicarbonate-carbonate sandstone content[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2016, 35(4):253-260.
- [38] 袁新,刘金辉,周义朋,等.CO₂+O₂地浸采铀工艺对含矿层渗透性的影响[J].有色金属(冶炼部分),2021(5): 50-57.
- YUAN X, LIU J H, ZHOU Y P, et al. Effect of CO₂+O₂ in-situ leaching of uranium on permeability of ore-bearing layer [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(5):50-57.