



反应动力学在地浸采铀数值模拟中的应用研究

王 兵^{1,2}, 罗 跃^{1,2}, 李 寻², 郑志宏², 刘金辉², 陈茜茜³, 吴 慧^{1,2}

(1. 东华理工大学 核资源与环境重点实验室, 南昌 330013;
2. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 南昌 330013;
3. 江西省勘查设计研究院, 南昌 330095)

摘要: 地浸采铀数值模拟是研究场地尺度下铀浸出迁移的重要手段。为准确模拟浸出铀的时空演化, 以一组四注一抽现场地浸采铀试验单元为例, 探讨模型中水岩反应设置为热力学平衡和反应动力学对模拟结果的影响。结果表明: 1) 抽液井处浸出铀的试验结果与反应动力学模型的模拟结果接近, 与热力学平衡模型的模拟结果相差较大, 因此反应动力学模型相比热力学平衡模型更能反映浸出铀的开采过程; 2) 同一时间内, 热力学平衡模型相比反应动力学模型模拟得出的溶浸面积更大, 溶浸铀矿物量更多, 铀矿物完全浸出所需时间更短; 3) 热力学平衡模型预测的铀矿物开采程度及浸出铀浓度偏高, 开采所需时间偏短, 导致高估铀矿物浸出率和低估开采时间。因此, 在地浸采铀数值模拟中, 反应动力学相比热力学平衡优化了水岩反应的反应速率表达, 使模拟更贴近实际。

关键词: 酸法浸铀; 溶质运移; PHAST; 反应速率; 热力学平衡; 反应动力学

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1772-10

中图分类号: TL212.1

文献标志码: A

引文格式: 王 兵, 罗 跃, 李 寻, 等. 反应动力学在地浸采铀数值模拟中的应用研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1772–1781. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40124

WANG Bing, LUO Yue, LI Xun, et al. Application of reaction kinetics in numerical simulation of in-situ leaching of uranium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1772 – 1781. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40124

在酸法地浸采铀中, 溶浸液(硫酸)通过注液井注入含铀矿层, 铀矿物会发生溶解并随着地下水流向抽液井, 实现铀的原位开采^[1–5]。为提高铀的浸出量和减少开采产生的污染, 需要预测硫酸、铀等组分的迁移路径和范围。

目前, 预测场地尺度下的铀浸出过程多采用数值模拟方法^[6–9]。地浸采铀数值模拟是铀迁移与水岩反应的耦合模拟。但早期对地浸采铀中的水岩反

应研究多以热力学平衡理论为基础, 忽视矿物溶解沉淀的反应速率较慢的事实。如李德平等^[10]对伊犁盆地512铀矿床在硫酸溶浸下的浸出液进行热力学数据计算, 发现铀的存在形式随溶液pH值、总SO₄²⁻含量呈非线性变化, 但无法解释不同时间铀矿物与硫酸的反应程度。高柏等^[11–13]则利用一维柱浸试验与热力学模拟研究迁移条件下铀水解沉淀的水文地球化学临界值, 虽然可以得到迁移过程中溶

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42062017, U1967209, 51764001, 41761090); 江西省教育厅科技项目(GJJ180380); 江西省自然科学基金资助项目(2012BAB206001)

收稿日期: 2021-04-06; 修订日期: 2021-09-13

通信作者: 罗 跃, 副教授, 博士; 电话: 17770843226; E-mail: kuaikuaikaikai@126.com

浸液的铀存在形式及其含量与氧化还原电位 Eh 和 pH 的关系, 但无法确定水岩反应的速率是否影响铀运移。实际上, 铀矿物与溶浸液发生的反应为界面反应^[14-16], 当溶浸液或氧化剂与铀矿物表面接触时, 铀矿物表面先氧化溶解, 随后脱落溶解于溶液, 产生新的铀矿物表面, 如此反复才能达到整块铀矿物的完全溶解。而如果仅考虑矿物的热力学平衡, 即假设整块矿物溶解是瞬时完成的, 并不能合理地解释矿物的溶解规律, 导致水岩作用过程难以量化。铀矿物的溶解速率基本上决定着 U(VI) 的浸出速率, 并在地下水水流场的作用下影响浸出铀的迁移时空演化。为此, 许多学者开始对水岩反应的动力学进行研究, 如 LASAGA 等^[17-18]研究发现, 采用反应动力学描述矿物溶解能解释实验室矿物溶解与野外矿物蚀变率不一致的原因。而后 BEN SIMON 等^[19]在利用 CHESS、HYTEC 模拟批量试验和柱浸实验时发现, 将批量试验得到的动力学参数应用于柱浸试验的反应溶质运移模拟, 会使一维浸出的模拟结果更贴近试验过程中渗滤液的化学变化, 说明考虑反应动力学可以更好地模拟地浸采铀过程。ZARE TAVAKOLI 等^[20]和 AVASARALA 等^[21]发现铀的溶解速率会受水的酸碱度和铁离子影响, 在量化铀矿物溶解时需要将其作为影响反应速率的重要参数, 完善了反应动力学中溶液离子对铀矿物溶解的影响。EMBILLE 等^[22]利用 BET 和几何表面积得到了矿物反应速率参数, 将其应用于反应溶质运移模型中可以使模拟结果与试验测得的酸碱度、镁、硫酸和镍数据一致, 证实考虑矿物溶解速率可以很好地预测尾矿库中废水组分的迁移, 说明反应动力学在量化矿物的溶解沉淀过程时可以较好地揭示溶质的浸出迁移变化。

因此, 为模拟砂岩型铀矿酸法地浸采铀过程中浸出 U(VI) 的迁移变化, 本文使用反应溶质运移模型模拟内蒙古某砂岩型铀矿矿区的四注一抽酸法浸出试验, 对比分析水岩反应分别采用热力学平衡反应和反应动力学对模拟浸出 U(VI) 的影响, 探讨铀矿物溶解反应动力学在地浸采铀数值模拟中的重要作用。

1 反应溶质运移

酸法地浸采铀是利用抽注地下水实现地下水水流场的定向流动, 再通过注入酸和氧化剂改变水化学环境, 创造有利于铀矿物的溶解与迁移^[23-26], 从而实现原位浸出铀(见图 1)。因此, 地浸采铀模拟的关键在于在地下水运动作用下, 耦合铀的迁移和铀矿物溶解的化学反应(水岩反应)。

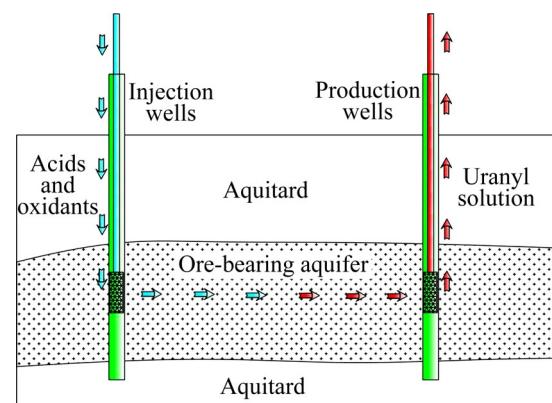


图 1 酸法地浸采铀示意图

Fig. 1 Conceptual sketch of acid in-situ leaching of uranium

1.1 溶质运移

铀浸出迁移过程中包含复杂的水化学反应和水岩反应, 在溶质运移方程^[27-28]中, 液相组分的反应运移为

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} (D_{ii} \frac{\partial C_n}{\partial x_i}) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C_n) + \frac{w}{\theta} C_n^s + \sum_{j=1}^m R_\zeta \quad (1)$$

$$C_n = c_n + \sum_{k=1}^l Y_k^s S_l \quad (2)$$

对不可流动相组分, 如矿石中矿物相与硫酸的反应, 即

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = \sum_{j=1}^m R_\zeta \quad (3)$$

式中: C_n 为第 n 种液相组分的总浓度, mol/L; D_{ii} 为弥散张量主方向与地下水水流速方向一致时的水动力弥散系数张量, m^2/d ; v_i 为孔隙水沿坐标轴 x_i 方向的平均流速, m/d , 可通过求解地下水运动模型获得; θ 为含水层介质的有效孔隙度; C_n^s 为源汇项中第 n 种液相组分的浓度, mol/L; R_ζ 为由化学反应 j 造成的地下水组分 ζ 的浓度变化值, mol/L, 为溶质运移与化学反应的耦合项, 相关化学反应见 1.2

小节; m 为影响地下水组分 ξ 浓度的化学反应数量; c_n 为地下水中第 n 种未络合组分的浓度, mol/L; Y_l^s 为第 l 种络合物组分的化学计量系数; S_l 为第 l 种络合物浓度, mol/L; l 为与液相组分络合的溶解物种数。

1.2 化学反应

在化学反应体系中对组分进行模拟计算时, 通常选择每种组分中的一组物种作为主物种 Q_j^m (Master species), 其他组分为次生物种 Q_j^s (Secondary species), 可由主物种经过化学反应形成。因此, 次生物种可以表示为

$$Q_j^s = \sum_{i=1}^{N_m} v_{ji} Q_i^m, j=1, \dots, N_s \quad (4)$$

式中: v_{ji} 为形成第 j 种次生物种的第 i 种主物种的配比系数; N_m 和 N_s 为主物种和次生物种的个数。量化各组分在系统中的化学反应可用热力学平衡和反应动力学两种理论: 热力学平衡只考虑化学反应的最终平衡态, 忽略化学反应过程; 反应动力学能够模拟化学反应过程, 量化反应速率^[29]。

1.2.1 热力学平衡反应

热力学平衡旨在描述特定的多组分系统瞬时达到反应平衡的最终稳定态。在化学反应中, 以水相和非均相的反应为主。在水相反应中, 热力学平衡通过离子缔合模型描述, 包括离子对和络合物的质量作用方程, 以及 Debye-Hückel 或 Pitzer 方程中离子相互作用的活度系数。在非均相反应中, 主要是矿物与溶液的反应, 是基于各相间的活性相等。因此, 平衡反应主要包括水相络合、矿物相、离子交换、表面络合、固溶体和气相的平衡, 以平衡常数 K_j 表示为

$$K_j = a_j^s \prod_{i=1}^{N_m} (a_i^m)^{-v_{ji}} \quad (5)$$

式中: a 为活度, 等于组分的活度因子 r 与浓度之积。

1.2.2 反应动力学

反应动力学旨在描述反应或体系达到平衡所需的时间, 以反应速率表示。在酸法地浸采铀中以矿物与溶浸液硫酸的反应为主, 矿物溶解速率可表示为

$$\frac{d[M]}{dt} = k A_v \prod_i (\beta_i)^{\alpha_i} \left[\left(\frac{Q}{K_s} \right)^p - 1 \right] \quad (6)$$

式中: $[M]$ 为矿物摩尔数随时间的变化率, mol/L; L 为每升溶液体积; k 为反应速率常数, mol/(m²·s⁻¹); A_v 为单位体积溶液的矿物表面积, m²/L; $\prod_i (\beta_i)^{\alpha_i}$ 为中间基团 β_i 对其他溶解物质的催化或抑制作用, 催化为正值, 抑制为负值, α_i 为对应项的反应级数, 通常由试验得出; Q 为溶解反应的反应熵, K_s 为反应的平衡溶解常数。当 $Q > K_s$ 时, 矿物过饱和, 矿物发生沉淀; 当 $Q < K_s$ 时, 矿物非饱和, 继续溶解。指数 p 是反应速率的阶数, 定义非线性变化。

因此, 在化学反应体系中, 热力学以平衡态预测化学反应的方向和反应进行的最大程度, 动力学以反应速率解释矿物反应达到平衡的过程, 两者之间相互联系, 又互不相同。本文使用软件 PHAST 求解反应溶质迁移模型, 该软件采用算子分裂法将反应溶质迁移分为迁移计算和化学反应计算。

2 算例

2.1 研究区概况

研究区为内蒙古巴彦乌拉砂岩型铀矿矿区, 含矿含水层的隔水顶板由赛汉组泥岩、砂质泥岩等组成, 隔水底板由粉砂质泥岩、碳质泥岩夹褐煤层等组成, 两者隔水性较好, 有利于溶浸液在含矿层的运移和溶浸范围的控制。正式开采前, 在该区域开展了铀矿浸出现场试验, 以一组四注一抽“五点式”的试验单元为例, 抽注孔间距约 35.4 m (见图 2)。

试验区属于承压含水层, 平均厚度为 6.8 m, 水位约为 40 m, 模型将其概化为均匀介质^[30-31], 孔隙度为 0.3, 有效孔隙度为 0.15, 水平方向渗透系数为 7.60 m/d, 水平和垂直渗透系数比值为 3, 纵向及横向弥散度分别为 2.0 m, 0.2 m。

2.2 数值建模

根据采区的水文地质概念模型, 选择含矿含水层为计算区, 大小为长 200 m、宽 200 m、高 6.8

m, 网格剖分为50单元×50单元×1单元。两侧垂直边界均设为定水头边界, 水头相同, 为40 m, 这里不考虑相邻含矿层的侧向补给。四个注液井分别设在Z1(125 m, 75 m)、Z2(125 m, 125 m)、Z3(75 m, 125 m)、Z4(75 m, 75 m), 抽液井设在C1(100 m, 100 m)。整个模拟过程为稳定流, 四个注液井注入溶浸液流量相同, 为60 m³/d, 抽液井抽出浸出液流量为240 m³/d。模拟时间为330 d, 时间步长3 d。

模型中化学反应体系定义了铀矿物和18种水相物质, 含矿含水层中地下水的主要组分定义为

Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺、SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻和H⁺, 化学反应包括液相络合、沉淀溶解等, 不考虑吸附解吸、生物降解等作用, 表1列出了化学反应体系中铀矿物与部分铀的液相反应式及平衡常数。含矿含水层中地下水初始组分和注入溶浸液各组分浓度如表2所示, 溶浸液的氧气浓度参考地下水25 ℃时饱和溶氧量8.25 mg/L设定。含矿含水层地下水初始pH和Eh值分别为7.0和235 mV, 溶浸液初始pH和Eh值分别为1.0和350 mV。

根据地质勘探资料, 矿区内矿石的密度为1.82 g/cm³, 含铀平均品位为0.016%, 铀的价态分布比

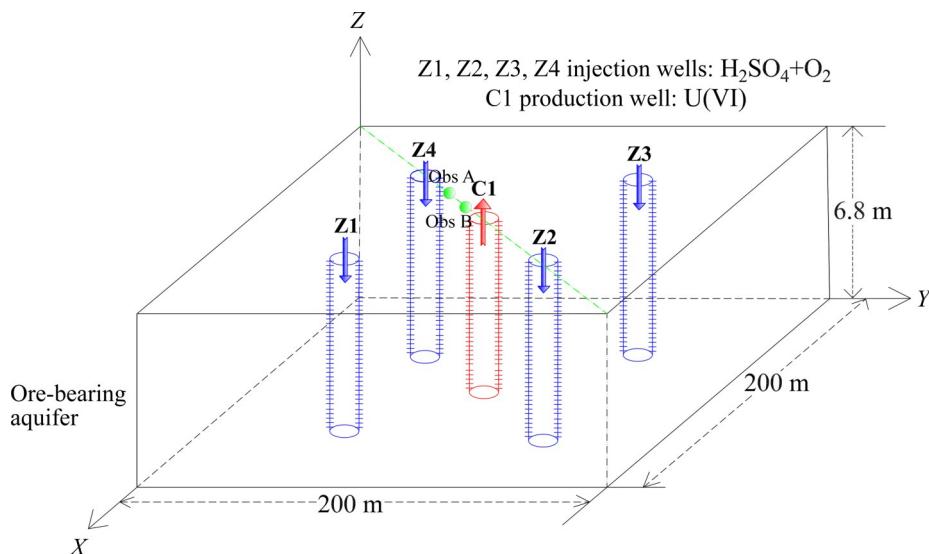


图2 含铀矿层示意图

Fig. 2 Conceptual model space contour

表1 化学反应体系中固相溶解及液相络合反应^[32-33]

Table 1 Mineral dissolution and aqueous complexation formulations in reaction network^[32-33]

Component		Chemical reaction	Constant rate, lg K _{25 °C}
Solid phase	Uraninite	UO ₂	UO ₂ +4H ⁺ →U ⁴⁺ +2H ₂ O
	Schoepite	UO ₃ ·2H ₂ O	UO ₃ ·2H ₂ O+2H ⁺ →UO ₂ ²⁺ +3H ₂ O
Liquid phase	U	U ⁴⁺ +4H ₂ O→U(OH) ₄ ⁺ +4H ⁺	-4.57
		U ⁴⁺ +2SO ₄ ²⁻ →U(SO ₄) ₂	10.3507
		U ⁴⁺ +4HCO ₃ ⁻ →U(CO ₃) ₄ ⁴⁻ +4H ⁺	-6.2534
		U ⁴⁺ +5HCO ₃ ⁻ →U(CO ₃) ₅ ⁶⁻ +5H ⁺	-17.7169
		2UO ₂ ²⁺ +2H ₂ O→(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺ +2H ⁺	-5.6346
Liquid phase	U(VI)	3UO ₂ ²⁺ +4H ₂ O→(UO ₂) ₃ (OH) ₄ ²⁺ +4H ⁺	-11.929
		3UO ₂ ²⁺ +5H ₂ O→(UO ₂) ₃ (OH) ₅ ²⁺ +5H ⁺	-15.5862
		UO ₂ ²⁺ +2SO ₄ ²⁻ →UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	3.9806
		UO ₂ ²⁺ +2HCO ₃ ⁻ →UO ₂ (SO ₃) ₂ ²⁻ +2H ⁺	-3.7467
		UO ₂ ²⁺ +3HCO ₃ ⁻ →UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ +3H ⁺	-9.4302
		UO ₂ ²⁺ +2H ⁺ →U ⁴⁺ +H ₂ O+0.5O ₂	-33.949

表2 模拟区地下水初始及浸液组分浓度^[34-35]Table 2 Initial and leaching solution component concentration in simulated zone^[34-35]

Component (valence state)	Component concentration/(mol·L ⁻¹)	
	Aquifer	Leaching solution
U(VI)	4.20×10^{-8}	0
Ca ²⁺	1.42×10^{-3}	1.11×10^{-2}
Mg ²⁺	2.11×10^{-3}	3.48×10^{-2}
Al ³⁺	1.78×10^{-3}	2.76×10^{-2}
SO ₄ ²⁻	3.92×10^{-3}	0.21
Cl ⁻	1.27×10^{-2}	1.76×10^{-2}
HCO ₃ ⁻	7.69×10^{-3}	0
O(0)	0	5.16×10^{-4}

例如 $c(\text{U(IV)}) : c(\text{U(IV)}) = 6:4$, 模型概化时假设 U(VI) 为柱铀矿, U(IV) 为沥青铀矿^[19]。因此, 模型中柱铀矿、沥青铀矿的含量分别假设为 0.036 g/L 和 0.055 g/L。反应动力学模型中根据拟合浸出铀的浓度变化, 校正反应动力学参数, 得到沥青铀矿的反应速率为 $9.3 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 中间基团 $\prod_i (\beta_i)^{a_i}$ 为 $(\text{H}^+)^{0.37}(\text{O}_2)^{0.31}$, 表面积 A_s 取 $0.8 \text{ m}^2/\text{mol}$, 柱铀矿的动力学参数设置同沥青铀矿。

3 结果与讨论

3.1 试验结果与模拟结果对比

图3所示为抽液井处试验测定的浸出铀浓度与模拟浸出铀浓度随时间变化的结果, 其中图3(a)所示为浸出铀在热力学平衡模型的模拟结果与试验结果对比, 图3(b)所示为反应动力学模型的模拟结果与试验结果对比。为说明两模型的模拟结果与试验结果的不同, 分别从浸出铀的浓度变化趋势及模拟结果相关性方面进行分析。

1) 在浸出铀浓度的变化趋势上, 热力学平衡模型的模拟结果表现为: 第 6 d 前浸出铀浓度持续升高, 第 6 d 至第 27 d 浸出铀浓度先降低后增高, 第 27 d 后浸出铀浓度快速降低, 第 285 d 时浸出铀浓度降低为 $9.86 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (见图3(a))。此时铀矿物基本被完全浸出, 整体上浸出铀浓度在短时间内呈波峰式变化。反应动力学的模拟结果表现为: 第 140 d 前浸出铀浓度持续升高, 随后浸出铀浓度缓

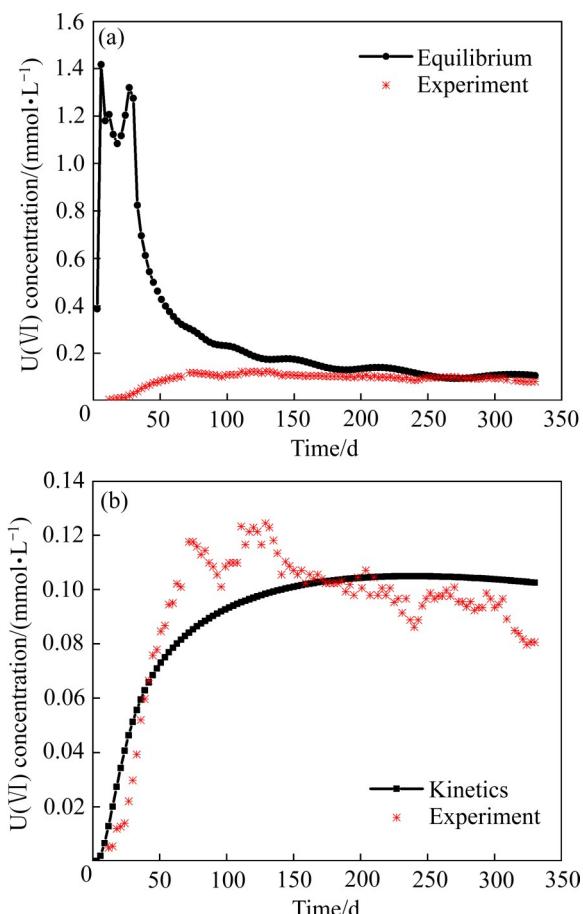


图3 抽液井处U(VI)浓度随时间变化

Fig. 3 U(VI) concentration changes of production wells with time: (a) Equilibrium and experiment; (b) Kinetics and experiment

慢降低; 至 330 d 时浸出铀浓度变化不大, 近似稳定不变(见图3(b)), 与试验结果的浸出铀浓度变化趋势较为接近。这说明反应动力学模型与实际地浸采铀过程较接近, 而热力学平衡模型结果显示, 铀浸出浓度快速达到峰值后会快速下降, 与实际铀浸出过程的铀浓度变化趋势存在较大差异。

2) 在模拟结果相关性上, 热力学平衡模型的浸出铀浓度峰值为 $1.42 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (见图3(a)), 反应动力学模型的浸出铀浓度峰值为 $1.05 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 试验结果的浸出铀浓度峰值为 $1.24 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (见图3(b))。由此可见, 试验结果与热力学平衡模型的模拟结果相差一个数量级, 与反应动力学模型的模拟结果相近, 说明热力学平衡模型的模拟结果偏高, 而反应动力学模型的模拟结果更接近试验值。同时, 试验结果与反应动力学模型的模拟结果相关系

数为 81.44%, 与热力学平衡模型的模拟结果相关系数为负值, 说明反应动力学模型的浸出铀浓度与试验结果拟合较好。

因此, 在地浸采铀数值模型中采用反应动力学描述水岩作用过程, 能够准确刻画铀浸出浓度随时间的变化趋势, 而热力学平衡模型假设铀矿物瞬时溶解于酸中, 加速了浸出铀的溶解迁移, 使得铀浸出浓度瞬时升高又快速降低。如果地浸采铀数值模型中采用热力学平衡模型, 模拟结果会高估铀浸出的峰值浓度, 低估开采周期。为详细阐述假设铀矿物瞬时溶解于酸中会导致一系列错误模拟结果, 本文从铀矿物溶解和 Eh-pH-U(VI) 的时空演化特征角度详细讨论反应动力学与热力学平衡模型的差异。

3.2 含矿层中铀矿溶解的时空演化

图 4 所示为含矿层中沥青铀矿和柱铀矿的浓度模拟结果随时间变化的分布图, 其中图 4(a)所示为热力学平衡模型的模拟结果, 图 4(b)所示为反应动力学模型的模拟结果。为说明热力学平衡模型与反应动力学模型中因矿物溶解速率的差异对整个地浸采铀化学场的影响, 分别从溶浸面积、浸铀量、溶浸结束时间等方面进行分析。

1) 溶浸面积

本文的溶浸面积是指溶浸液在含矿含水层中所

能溶解铀矿物的最大面积, 由于铀矿物分为沥青铀矿和柱铀矿两种, 因此以矿物中溶浸面积最大的为溶浸面积。图 4 显示, 在第 30 d、120 d 和 240 d 时, 热力学平衡模型计算的溶浸面积以柱铀矿为主, 分别约为 $8.08 \times 10^2 \text{ m}^2$ 、 $1.28 \times 10^4 \text{ m}^2$ 和 $1.71 \times 10^4 \text{ m}^2$ (见图 4(a)), 而反应动力学模型计算的溶浸面积分别约为 $6.19 \times 10^2 \text{ m}^2$ 、 $1.10 \times 10^4 \text{ m}^2$ 和 $1.67 \times 10^4 \text{ m}^2$ (见图 4(b)), 说明同一溶浸时间内, 热力学平衡模型计算的溶浸面积大于反应动力学模型。在第 30 d、120 d 和 240 d 时, 热力学平衡模型计算的溶浸面积与反应动力学模型计算的溶浸面积相差分别为 $1.89 \times 10^2 \text{ m}^2$ 、 $1.8 \times 10^3 \text{ m}^2$ 和 $4 \times 10^2 \text{ m}^2$, 说明随着时间推移, 两模型计算的溶浸面积之差先增大后减小。在理论上, 如果模拟时间足够长, 反应动力学模型计算的溶浸面积与热力学平衡模型计算的溶浸面积最终会相等, 因为热力学平衡模型是反应动力学模型的最终状态, 但达到这种最终状态可能需要很长的时间。因此, 在同一时间内通过模型预测含矿层铀矿物开采程度时, 热力学平衡模型预测的开采程度远高于反应动力学模型。

2) 浸铀量

由图 4 可知, 在同一时间内, 热力学平衡模型的沥青铀矿和柱铀矿在溶浸面积内的浓度基本为 0, 说明沥青铀矿和柱铀矿完全溶解(见图 4(a)); 反

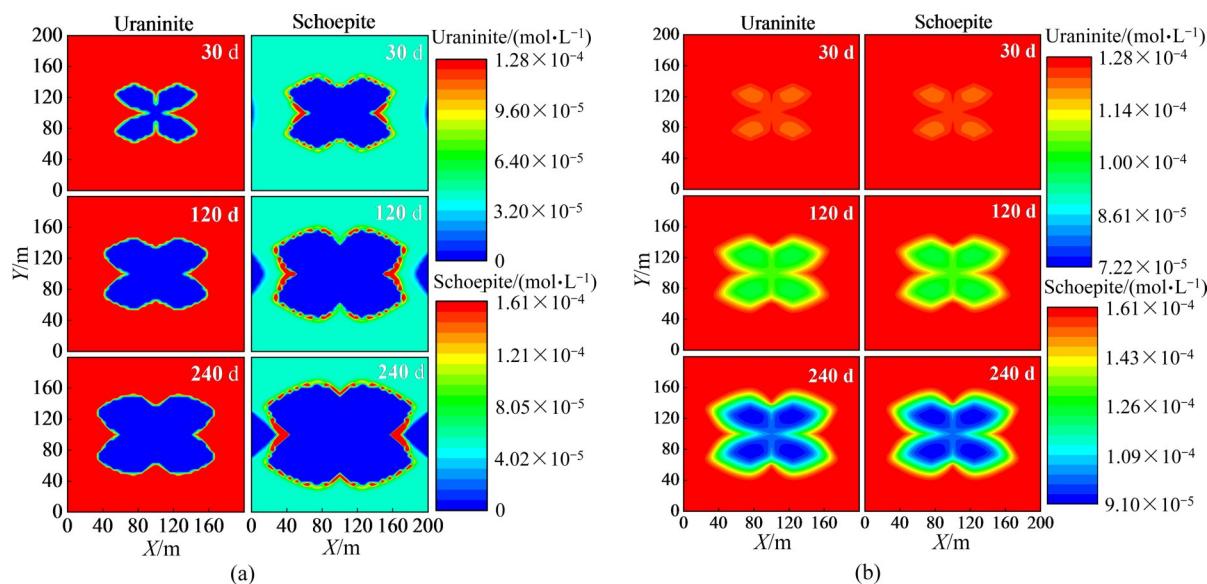


图 4 含矿含水层中铀矿物随时间溶解变化图

Fig. 4 Dissolution change of uranium minerals in ore-bearing aquifer with time: (a) Equilibrium modeling; (b) Kinetics modeling

应动力学模型的沥青铀矿和柱铀矿在溶浸面积内的浓度分别为 7.22×10^{-5} mol/L, 9.10×10^{-5} mol/L(见图4(b)), 说明沥青铀矿和柱铀矿未完全溶解。因此, 同一时间, 同一溶浸范围内, 热力学平衡模型的铀矿物溶解量大于反应动力学模型, 对应的浸铀量上, 热力学平衡模型也更多, 会高估铀浸出率。

3) 溶浸结束时间

由溶浸面积变化可知, 热力学平衡模型达到四注一抽“五点式”的最大溶浸面积所需时间更短; 由浸铀量变化可知, 热力学平衡模型在同一溶浸范围内铀矿物完全溶解更快。因此, 以完全溶解最大溶浸面积内的铀矿物所需时间作为溶浸结束时间时, 热力学平衡模型得到的溶浸结束时间更短, 导致严重低估开采所需时间。

3.3 Eh-pH-U(VI)浓度的时空演化

由于地下水中pH值与Eh值是控制铀浸出的关键因素, 通过对比两模型的pH值和Eh值变化的不

同, 分析浸出铀的变化差异。为讨论方便, 以Obs A(80 m, 80 m)、Obs B(92 m, 92 m)两处与抽液井C1处的模拟结果(见图5)为例, 讨论两模型Eh-pH-U(VI)浓度时空演化的差异。

在同一位置, 热力学平衡模型中铀矿物在初始时期溶解较快, 浸出U(VI)浓度快速增长(见图5(a)), 但受溶液Eh值偏低的影响(见图5(b)), 浸出铀会生成沉淀, 导致浸出铀浓度降低; 随酸注入的量增多, 因沉淀的沥青铀矿再溶解, 浸出铀浓度又升高; 随时间延长, 铀矿物含量减少, 浸出速率下降, 浸出U(VI)浓度降低(见图5(a))。而在反应动力学模型中, 反应速率随Eh值上升和pH值下降而逐渐增高, 浸出U(VI)浓度缓慢增长(见图5(c))。这表明两模型同一位置处浸出铀浓度变化的趋势不同, 导致了浸出铀浓度的差异。

在同一时间内, 不同位置处的观测孔Obs A、Obs B和抽液井C1的Eh值达到稳定所需的时间, 在热力学平衡模型中分别为12 d、36 d和57 d, 在

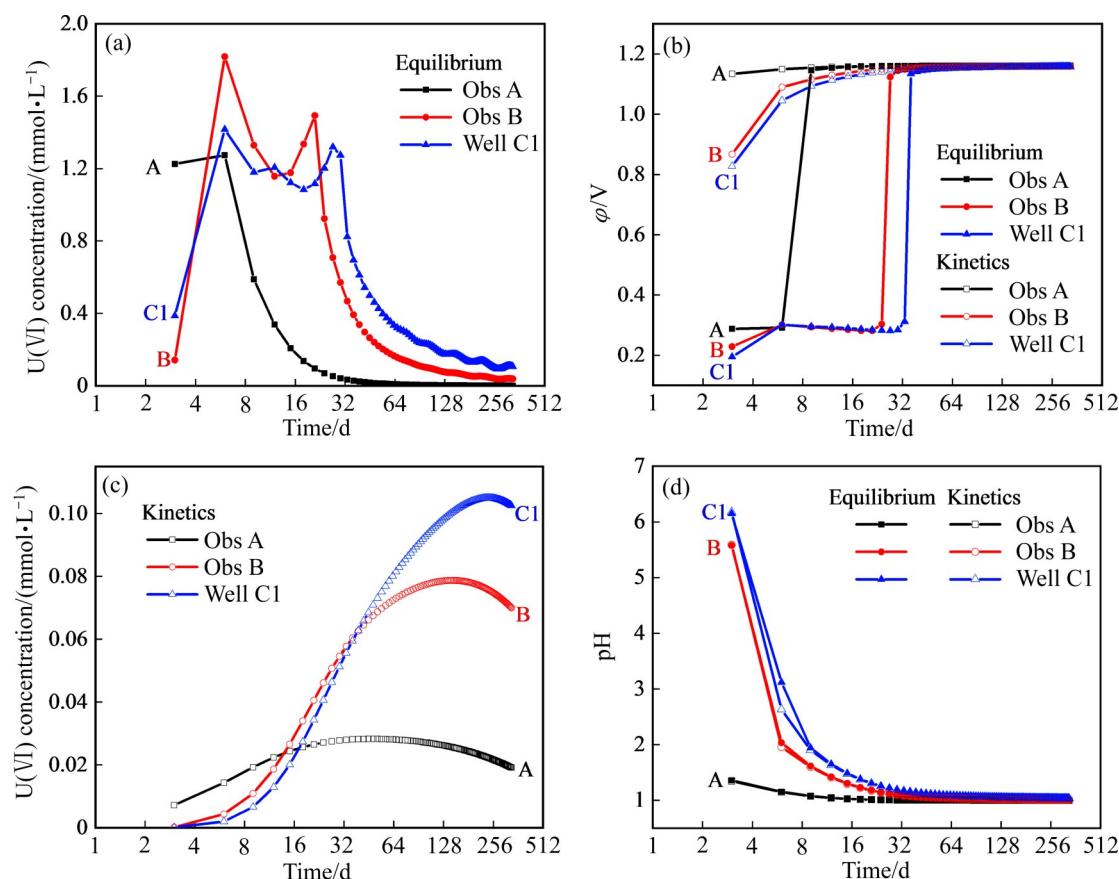


图5 观测孔的Eh-pH-U(VI)浓度变化

Fig. 5 Changes of Eh, pH and U(VI) concentration of observation wells: (a) Equilibrium of U(VI) concentration; (b) Eh; (c) Kinetics of U(VI) concentration; (d) pH

反应动力学模型中分别为9 d、27 d和42 d(见图5(b)), 表明越靠近抽液井, 热力学平衡模型的Eh值趋于稳定所需的时间越长于反应动力学模型。这是由于热力学平衡模型中铀矿与运移至该处的硫酸发生瞬时反应, 降低了溶液的Eh值。以上结果说明, 在同一时间内, 热力学平衡模型中含矿层的铀矿物从注液井到抽液井的溶解速率快于反应动力学模型, 浸出铀浓度更高, 矿层内铀矿物完全溶解所需时间更短(见图5(a)和图5(c)), 解释了两模型中含矿层铀矿物浸出所需时间的不同, 进而导致两者的浸出时间差异。另外, 由于未考虑耗酸矿物, 因此两模型的pH值变化类似(见图5(d))。

4 结论

1) 在酸法地浸采铀过程中, 试验结果与反应动力学模型模拟得到的浸出铀浓度变化趋势相似, 与热力学平衡模型的模拟结果相差较大, 说明反应动力学模型比热力学平衡模型更能反映浸出铀开采过程, 对水岩作用的刻画更符合铀矿物的溶解过程; 如果使用热力学平衡模型预测铀浸出过程, 可能会出现一些错误。

2) 热力学平衡模型与反应动力学模型相比, 前者得出的铀矿物溶浸面积更大, 说明热力学平衡模型预测含矿层内铀矿物开采程度时数值偏高; 同一位置处, 热力学平衡模型与反应动力学模型相比, 前者计算的溶浸铀矿物量更多, 铀矿物完全浸出所需时间更短, 导致高估铀矿物浸出率, 低估开采时间。

REFERENCES

- [1] WELLMER F W, BECKER-PLATEN J. Sustainable development and the exploitation of mineral and energy resources: A review[J]. *Int J Earth Sci (Geol Rdschau)*, 2002, 91(5): 723–745.
- [2] 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 Guang-rong, ZHOU Yi-peng, ZHAO Kai, et al. Research progress on mineral leaching technology of sandstone type uranium deposits[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(8): 9–19.
- [3] 孙占学, ASGHAR F, 赵凯, 等. 中国铀矿采治回顾与展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(8): 1–8.
SUN Zhan-xue, Fiaz Asghar, ZHAO Kao, et al. Review and prospect of uranium mining and metallurgy in China[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(8): 1–8.
- [4] IAEA. World distribution of uranium deposits[R]. Vienna: IAEA, 2018.
- [5] IAEA. Uranium resources as co- and by-products of polymetallic, base, rare earth and precious metal ore deposits[R]. Vienna: IAEA, 2018.
- [6] 许天福, 金光荣, 岳高凡, 等. 地下多组分反应溶质运移数值模拟: 地质资源和环境研究的新方法[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2012, 42(5): 1410–1425.
XU Tian-fu, JIN Guang-rong, YUE Gao-fan, et al. Subsurface reactive transport modeling: A new research approach for geo-resources and environments[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2012, 42(5): 1410–1425.
- [7] LANGANAY J, ROMARY T, FREULON X, et al. Uncertainty quantification for uranium production in mining exploitation by in situ recovery[J]. *Computational Geosciences*, 2021, 25(3): 831–850.
- [8] LIU He-juan, HOU Zheng-meng, WERE P, et al. Modelling CO₂-brine-rock interactions in the Upper Paleozoic formations of Ordos Basin used for CO₂ sequestration[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(5): 2205–2222.
- [9] YUAN Guang-hui, CAO Ying-chang, GLUYAS J, et al. Reactive transport modeling of coupled feldspar dissolution and secondary mineral precipitation and its implication for diagenetic interaction in sandstones[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 207: 232–255.
- [10] 李德平, 顾连兴, 王保群. 层间氧化带型砂岩铀矿床地浸过程的热力学研究—以伊犁盆地512铀矿床为例[J]. 地质论评, 2002, 48(6): 462–650.
LI De-ping, GU Lian-xing, WANG Bao-qun. A thermodynamic study on the in-situ leaching process in interlayered oxidation zone type sandstone uranium deposits—A case study of the No. 512 uranium deposit[J]. *Geological Review*, 2002, 48(6): 462–650.
- [11] 高柏, 史维浚, 孙占学. PHREEQC在研究地浸溶质迁移过程中的应用[J]. 华东地质学院学报, 2002, 25(2): 132–135.
GAO Bai, SHI Wei-jun, SUN Zhan-xue. PHREEQC applied in studying slute transport of in-situ leaching China[J]. *Journal of East China Geological Institute*, 2002, 25(2): 132–135.
- [12] 高柏, 史维浚, 王国华, 等. 地浸过程中溶质(铀)迁移特征研究[J]. 铀矿地质, 2003, 19(2): 100–105.
GAO Bai, SHI Wei-jun, WANG Guo-hua, et al. Study of

- migration characteristics of solute(uranium) during in-situ leach process[J]. *Uranium Geology*, 2003, 19(2): 100–105.
- [13] 高柏, 孙占学, 史维浚. 地浸过程中铀迁移特征及条件的实验研究[J]. *地质论评*, 2003, 49(3): 316–321.
- GAO Bai, SUN Zhan-xue, SHI Wei-jun. An experimental study of migration characteristics and conditions of uranium during the in-situ leaching process[J]. *Geological Review*, 2003, 49(3): 316–321.
- [14] 阚为民, 谭亚辉, 曾毅君, 等. 原地浸出采铀反应动力学和物质运移[M]. 北京: 原子能出版社, 2002.
- QUE Wei-min, TAN Ya-hui, ZENG Yi-jun, et al. Geochemical kinetics and mass transport of in-situ uranium leaching[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2002.
- [15] 张有为. 地球化学动力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- ZHANG You-wei. Geochemical kinetics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010.
- [16] 朱晨, ANDERSON G M, 吕鹏. 地球化学模拟理论及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- ZHU Chen, ANDERSON G M, LÜ Peng. Theories and applications of geochemical modelling[M]. Beijing: Science Press, 2017.
- [17] LASAGA A C, LUTTGE A. Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model[J]. *Science*, 2001, 291(5512): 2400–2404.
- [18] LASAGA A C, LUTTGE A. A model for crystal dissolution[J]. *Eur J Mineral*, 2003, 15(4): 603–615.
- [19] BEN SIMON R, THIRY M, SCHMITT J M, et al. Kinetic reactive transport modelling of column tests for uranium in situ recovery (ISR) mining[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 51: 116–129.
- [20] TAVAKOLI H Z, ABDOLLAHY M, AHMADI S J, et al. Enhancing recovery of uranium column bioleaching by process optimization and kinetic modeling[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(12): 2691–2703.
- [21] AVASARALA S, LICHTNER P C, ALI A M S, et al. Reactive transport of U and V from abandoned uranium mine wastes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(21): 12385–12393.
- [22] EMBILE R F, WALDER I F, MAHONEY J J. Multicomponent reactive transport modeling of effluent chemistry using locally obtained mineral dissolution rates of forsterite and pyrrhotite from a mine tailings deposit[J]. *Advances in Water Resources*, 2019, 128: 87–96.
- [23] BHARGAVA S K, RAM R, POWNCEBY M, et al. A review of acid leaching of uraninite[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 151: 10–24.
- [24] JOHNSON R H, TUTU H. Reactive transport modeling at uranium in situ recovery sites: Uncertainties in uranium sorption on iron hydroxides[J]. *Reliable Mine Water Technology*, 2013, 1: 377–382.
- [25] WEN Zhen-qian, HUANG Kai-hua, YAO Yi-xuan, et al. Analysis and processing of sulfate accumulation in uranium hydrometallurgy for acid in-situ leaching[J]. *Separation Science and Technology*, 2020, 55(18): 3447–3454.
- [26] ZHOU Yi-peng, LI Guang-rong, XU Ling-ling, et al. Uranium recovery from sandstone-type uranium deposit by acid in-situ leaching—An example from the Kujieertai[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 191:1050209.
- [27] APPELO C A J, ROLLE M. PHT3D-A reactive multicomponent transport model for saturated porous media[Z]. https://www.hydrochemistry.eu/pub/ap_gw10.pdf. 2010.
- [28] 薛禹群, 谢春红. 地下水数值模拟[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- XUE Yu-qun, XIE Chun-hong. Numerical simulation for groundwater[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [29] PARKHURST D L, APPELO C A J. Description of input and examples for PHREEQC Version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[M]. Denver: Geological Survey, 2013.
- [30] 陈茜茜. 基于反应性溶质运移的酸法地浸采铀数值模拟探讨[D]. 南昌: 东华理工大学, 2020.
- CHEN Qian-qian. Numerical simulation of in-situ leaching of uranium by acid method based on reactive solute transport theory[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2020.
- [31] 陈经明. 地浸开采过程中孔隙度-渗透系数时空演化模拟研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2020.
- CHEN Jing-ming. Spatio-temporal evolution of porosity-permeability coefficient during in-situ leaching[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2020.
- [32] MÜHR-EBERT E L, WAGNER F, WALTHER C. Speciation of uranium: Compilation of a thermodynamic database and its experimental evaluation using different analytical techniques[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100: 213–222.
- [33] GRENTHE I, GAONA X, PLYASUNOV A V, et al. Second update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium, Volume 14[M]. [S.I.]: OECD and Nuclear Energy Agency, 2020.
- [34] 郑和秋野. 巴彦乌拉铀矿现场地浸条件试验与地浸场水动力模拟[D]. 南昌: 东华理工大学, 2017.
- ZHENG He-qiu-ye. Site conditions experiments for field test on in-situ leaching and hydrodynamic simulation of uranium

- in Bayan-Uul[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2017.
- [35] 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 Wan-li. Study on the chemical jamming mechanism of in-situ leaching process in ledge of Bayan Ula uranium ore deposit[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2017.

Application of reaction kinetics in numerical simulation of in-situ leaching of uranium

WANG Bing^{1,2}, LUO Yue^{1,2}, LI Xun², ZHENG Zhi-hong², LIU Jin-hui², CHEN Qian-qian³, WU Hui^{1,2}

(1. Key Laboratory of Nuclear Resource and Environment, East China University of Technology,
Nanchang 330013, China;

2. School of Water Resource and Environmental Engineering, East China University of Technology,
Nanchang 330013, China;

3. Jiangxi Institute of Survey and Design, Nanchang 330095, China)

Abstract: Numerical simulation of in-situ leaching of uranium is an important method for studying uranium leaching migration at site scale. In order to accurately simulate the time and space evolution of leaching uranium, a group of in-situ leaching uranium mining test units with four injection and one pumping were taken as an example to discuss the impact of thermodynamic equilibrium and reaction kinetics of water-rock reaction in the numerical model on the simulation results of in-situ leaching uranium mining. The result show that the test results of uranium leaching at the production wells are close to the simulation results of the reaction kinetic model, but are quite different from the simulation results of the thermodynamic equilibrium model. Therefore, the reaction kinetic model can better reflect the extraction process of leaching uranium than the thermodynamic equilibrium model. At the same time, comparing the simulation results of thermodynamic equilibrium model and reaction kinetics model, it can be seen that the former simulation results in a larger leaching area, more leached uranium minerals amount, and a shorter time for complete leaching of uranium minerals. Furthermore, when predicting the degree of uranium mining and leaching uranium concentration in ore-bearing aquifer, the prediction result of thermodynamic equilibrium model is too high and the time needed for mining is too short, which lead to overestimate the uranium leaching rate and underestimate the mining time. Therefore, in the numerical simulation of in-situ leaching uranium mining, reaction kinetics optimizes the expression of reaction rate of water-rock reaction compared with thermodynamic equilibrium, which makes the simulation more practical.

Key words: acid leaching of uranium; reactive transport; PHAST; reaction rate; thermodynamic equilibrium; reaction kinetics

Foundation item: Projects(42062017, U1967209, 51764001, 41761090) supported by the National Natural Science Foundation, China; Project(GJJ180380) supported by Jiangxi Education Department, China; Project(2012BAB206001) supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China

Received date: 2021-04-06; **Accepted date:** 2021-09-13

Corresponding author: LUO Yue; Tel: +86-17770843226; E-mail: kuaikuaikaikai@126.com

(编辑 何学锋)