

砂岩型铀矿碱性地浸过程孔隙结构演化特征^①

杨鑫^{1,2}, 张通^{2,3}, 杜志明⁴, 唐明^{2,3}, 李燕芳^{2,3}, 毛钧林^{1,2}, 王鸣超^{2,3}

(1.安徽理工大学矿业工程学院,安徽淮南 232000; 2.合肥综合性国家科学中心能源研究院(安徽省能源实验室),安徽合肥 230031; 3.安徽理工大学安全科学与工程学院,安徽淮南 232000; 4.核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘要:采用 $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 碱性溶浸液对铀矿柱状岩芯进行了柱浸实验,利用电镜扫描图像分析了砂岩型铀矿表面特征和孔隙分布状况,以核磁共振 T_2 谱定量表征碱性地浸过程中含铀砂岩微观孔隙结构变化。结果表明,溶浸液化学溶蚀作用下岩芯内部基质首先形成连通型孔隙,大、小孔间孔喉增加;反应生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 矿物胶体和 CaCO_3 集中沉淀堆积于小孔和微裂隙中,减小了溶浸液与基质有效接触反应面积,降低了铀矿浸出效率;97~158 h 为溶蚀优势期,该阶段化学溶蚀量远大于沉淀堆积量,形成大量连通型孔隙,使铀矿物与溶浸液进一步反应溶解,铀矿采收率达到峰值。

关键词:砂岩型铀矿;碱性地浸;孔隙结构;核磁共振;铀;柱浸

中图分类号: P631

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.005

文章编号: 0253-6099(2023)02-0021-05

Evolution Characteristics of Pore Structure During Alkaline In-Situ Leaching of Sandstone Type Uranium Deposit

YANG Xin^{1,2}, ZHANG Tong^{2,3}, DU Zhiming⁴, TANG Ming^{2,3}, LI Yanfang^{2,3}, MAO Junlin^{1,2}, WANG Mingchao^{2,3}

(1.School of Mining Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232000, Anhui, China; 2.Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center (Anhui Energy Laboratory), Hefei 230031, Anhui, China; 3.School of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232000, Anhui, China; 4.Beijing Research Institute of Chemical Engineering Metallurgy, Beijing 101149, China)

Abstract: A core of uranium deposit was taken in an experiment of column leaching with alkaline solution ($\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), and then the surface characteristics and pore distribution of sandstone-type uranium deposit were analyzed by using scanning electron microscope images. The variation in the microscopic pore structure of uranium-bearing sandstone in alkaline in situ leaching process was characterized by using T_2 spectrum of nuclear magnetic resonance (NMR). The results show that the matrix in the core firstly becomes connected pores due to chemical dissolution of leaching solution, resulting in more pore throats among large and small pores. The $\text{Al}(\text{OH})_3$ mineral colloid and CaCO_3 generated by the reaction are deposited intensively in the pores and microcracks, which reduces the effective reaction area between leaching solution and matrix, thus reducing the uranium leaching efficiency. During the period of 97–158 h, dissolution is predominant, leading to the amount of chemical dissolution much higher than the amount of precipitation and accumulation, thus forming a large number of connected pores. Further reaction and dissolution of uranium minerals in the leaching solution can increase the recovery of uranium mineral to the peak.

Key words: sandstone-type uranium deposit; alkaline in-situ leaching; pore structure; nuclear magnetic resonance (NMR); uranium; column leaching

铀是国家重要的战略资源,支撑核工业高质量稳定发展。“双碳”目标下,能源生产消费结构调整,风

能、光能、核能等新能源占比将进一步增大。铀作为重要的核燃料,其高效采冶尤其是低品位资源的开发尤

① 收稿日期: 2022-09-21

基金项目: 合肥综合性国家科学中心能源研究院重大培育项目(21KZS216);国家自然科学基金(51904011);安徽省高校协同创新项目(GXXT-2021-019)

作者简介: 杨鑫(1997—),男,安徽安庆人,硕士研究生,主要研究方向为煤岩渗流力学。

通信作者: 张通(1990—),男,山东济宁人,副教授,博士,主要研究方向为煤及共伴生资源协同开发。

为重要。原位地浸开采作为一种高效的低品位铀资源开采技术,受到行业高度重视和广泛工程应用^[1-2]。

原位地浸开采主要分为酸性浸出、中性浸出、碱性浸出,其中碱性浸出因对地下水影响较小、后期环境修复成本较低而被更多地应用到工程中,但碱性浸出过程中经常会出现堵塞、过滤器及周围岩石的渗透性降低等问题^[3]。因此,探究砂岩孔隙结构在碱性浸出过程中的演化规律对提高铀浸出效率具有重要意义。核磁共振技术(NMR)是一种快速、无损检测方法,可以通过探测砂岩孔隙和裂隙中的含水率信号来获取溶浸液在矿层中的物理化学渗流效果^[4-5]。

原位地浸铀矿开采为多相多场耦合时空动态演化过程,本文利用碱性溶浸液开展铀矿柱状岩芯溶浸实验,结合核磁共振设备监测溶浸过程中含铀砂岩孔隙结构与溶浸液分布变化,分析溶浸液中离子成分变化规律,为原位地浸开采提供基础理论支撑。

1 实验准备

1.1 实验材料

本次实验样品为取自某地区铀矿山的钻孔岩芯,长度和直径分别为42.99 mm和25.34 mm。采用X射线荧光光谱仪(XRF)对岩石样品主要元素含量进行了测试,结果如表1所示。该岩芯主要化学组分为SiO₂和Al₂O₃,总含量达到了88.62%,U₃O₈含量仅0.004 6%。

表1 含铀砂岩化学组分分析结果(质量分数) %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	U ₃ O ₈
62.02	26.60	2.62	2.00	0.524	0.346	0.004 6

用于本次驱替实验的溶浸液是由NaHCO₃、H₂O₂和蒸馏水按质量比3.86:1:2 577制备的碱性溶浸液,其中主要反应物NaHCO₃浓度1.5 g/L、氧化剂H₂O₂浓度388 mg/L。

1.2 实验步骤

1) 将标准岩样放入高压驱替设备中,设置围压为1.0 MPa,进出口端压差设置为0.5 MPa,驱替蒸馏水至出口端出现均匀滴液,视试样已经饱和。

2) 饱水后,保持围压不变,将配制好的碱性溶浸液按照0.1 mL/min恒流注入,每间隔一定时间后取样,放入核磁共振分析仪中,测试T₂谱和NMR成像,驱替时长为167 h。

3) 收集不同时间段夹持器出口端的浸出液,使用美国安捷伦ICP-MS7800测试仪检测浸出液中铀与硅元素浓度。

2 结果与讨论

2.1 孔径分布

不同放大倍数下含铀砂岩样品扫描电镜结果如图1所示。由图1可观测到多种孔裂隙存在。根据文献[6]对孔隙的定义,将孔隙划分为微裂隙(>10 μm)、大孔(1~10 μm)、中孔(0.1~1 μm)、小孔(0.01~0.1 μm)和微孔(<0.01 μm)。

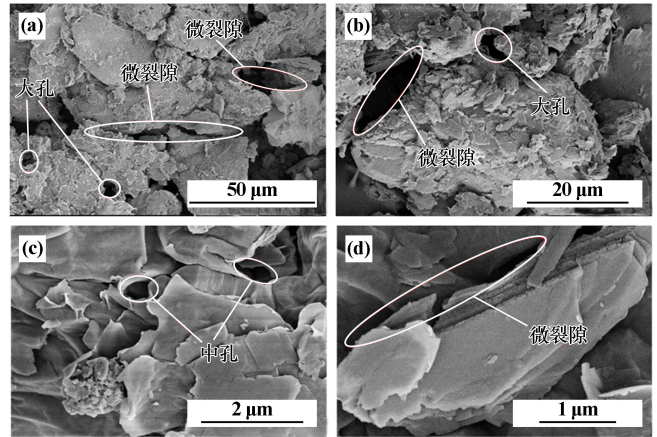


图1 不同倍数下含铀砂岩样品扫描电镜结果

为了进一步定量表征含铀砂岩的各类型孔隙分布情况,利用数字图像处理软件PerGeos对图1(a)进行了二值化处理和阈值分割,结果见图2(其中深色区域表示固体颗粒,浅色区域表示含铀砂岩微观孔隙),并提取出各孔径区间孔隙分布情况,如表2所示。

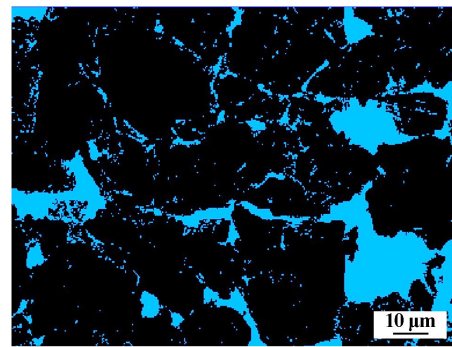


图2 图1(a)二值化处理图

表2 溶浸过程不同孔径孔隙占比

孔径/μm	孔隙个数/个	孔隙占比/%
0.3~0.5	349	46.72
0.5~1.0	297	39.76
1.0~2.0	64	8.57
2.0~3.0	15	2.01
3.0~4.0	8	1.07
4.0~5.0	3	0.40
5.0~10.0	8	1.07
>10.0	3	0.40

从表 2 可以看到,孔径位于 0.3~1.0 μm 之间的中孔数量占总孔隙比例超过了 85%,微裂隙数量占比仅 0.40%。

2.2 核磁共振分析

2.2.1 核磁共振基本原理

核磁共振技术作为一种快速无损检测技术,被广泛用于表征煤岩体孔隙分布特征和流体分布状态。该技术主要通过测试多孔介质中含¹H 流体在外加磁场下弛豫过程(原子核由高能级的非平衡态恢复到低能级的平衡态)中的反演流体含量、特性和分布及含流体孔隙尺寸信息,弛豫过程时间分为纵向弛豫时间(T_1)和横向弛豫时间(T_2)。由横向弛豫时间反演得到的 T_2 谱峰面积与岩芯孔隙所含流体量成正比,其中 T_2 谱峰面积可以视为核磁共振孔隙度,它约等于岩石的有效孔隙度,因此 T_2 谱各峰的峰面积变化反映了岩芯不同孔隙的孔隙体积变化情况^[7-8]。在多孔介质中,流体在孔隙中的横向弛豫包括表面弛豫、体弛豫和扩散弛豫,因此横向弛豫时间 T_2 可表示为^[9-10]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2D}} + \frac{1}{T_{2S}} \\ &= \frac{1}{T_{2B}} + \frac{(\gamma G T_E)^2 D}{12} + \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

式中 T_{2B} 为横向体积弛豫时间,ms; T_{2S} 为横向表面弛豫时间,ms; T_{2D} 为横向扩散弛豫时间,ms; γ 为旋磁比,rad/(s·T); G 为磁梯度,s/m; T_E 为回波时间,ms; D 为流体扩散系数,m²/ms; ρ_2 为横向表面弛豫率,μm/s; S 为孔隙表面积,m²; V 为孔隙体积,m³; S/V 为孔隙比表面积,是孔隙大小的量度,为无量纲参数,比表面积越大,孔隙越小。

在 G 和 T_E 较小的饱水岩样中, T_{2B} 和 T_{2D} 要比 T_{2S} 大得多, $1/T_{2B}$ 和 $1/T_{2D}$ 均可忽略不计^[11-12],则横向弛豫时间可近似表示为:

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T_{2S}} = \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right) \quad (2)$$

2.2.2 T_2 谱演化特征

所用实验岩芯在砂岩型铀矿碱性地浸过程的 T_2 谱分布如图 3 所示。从图 3 可以看到,在水饱和状态下, T_2 谱中有明显的两个谱峰且相互独立不相连,表明在初始状态下,试样孔隙连通性不好。随着驱替实验进行,小孔和大孔的谱峰开始相连且距离变近,表明试样连通性增强,说明驱替过程中溶浸液与岩芯内部矿物发生了化学反应并溶蚀了 SiO₂ 和含铀矿物形成连通孔隙,使小孔和大孔间连通性增强。

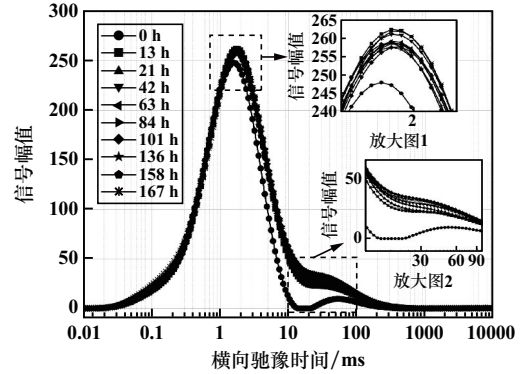


图 3 浸出过程 T_2 谱分布

根据核磁共振原理,假设含铀砂岩的孔隙为球状:

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{r} \quad (3)$$

式中 r 为含铀砂岩的孔隙半径,μm。

将式(3)代入式(2),其中 ρ_2 按经验公式取 10 μm/s^[13],得:

$$r = 30T_2 \quad (4)$$

根据式(4),可将横向弛豫时间 T_2 转化为含铀砂岩孔隙孔径 r 。图 4 为各孔径孔隙分布情况。从图 4 可以看出,小孔与中孔占比较大,大孔和微裂隙占比较小。在驱替实验的前 13 h,小孔和微孔数量有所减少,中孔和大孔数量处于变大趋势,微裂隙数量几乎无变化。随着实验继续进行,小孔和中孔数量在溶浸 101 h 时分别达到谷底和峰值,表明在溶浸过程中,由于 HCO₃⁻ 水解后的 OH⁻ 与矿物中的 Al³⁺ 反应生成的 Al(OH)₃ 胶体以及 HCO₃⁻ 与 Ca²⁺ 反应生成的 CaCO₃ 附着沉淀于小孔或微裂隙上并不断堆积,堵塞了原来的小孔和微裂隙,小孔和微裂隙数量逐渐减小,同时含铀矿物被溶浸液溶蚀,让部分小孔和微裂隙溶解成中孔和大孔,导致中孔和大孔数量增大。产生堵塞的化学反应式为:

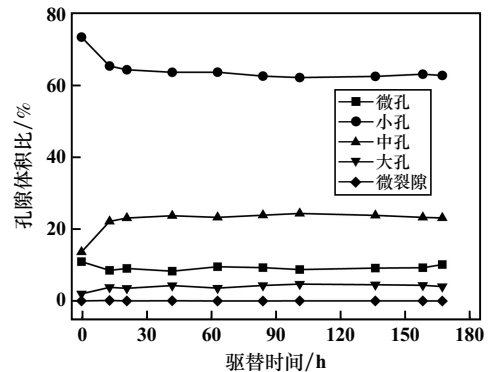
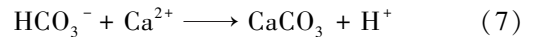
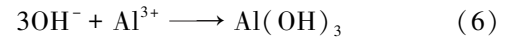
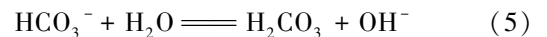


图 4 浸出过程各孔径孔隙占比

随着实验进行,收集到的浸出液越来越少,驱浸167 h后几乎不能再收集到浸出液,说明实验过程中化学沉淀堆积堵塞了作为溶浸液运移通道的孔喉,导致岩芯渗透率降低。

2.2.3 水分空间分布

通过核磁共振成像可以清楚观察到多孔介质内部流体分布情况。含铀砂岩化学溶液溶浸过程中的核磁共振图像如图5所示。图中亮度越高的地方表示水信号强度越高,亮度越低的地方表示水信号强度越低。由图5(a)可见,0 h时,试样对应图像左上角水信号强度较低,图像中上部亮度较高,表明试样非均质性较强;随着溶浸实验进行,图像右上部分水信号强度明显增强,说明该区域的孔隙连通性和渗透性较好,是溶浸液的主要流动区域,溶浸液不断溶蚀该区域含铀矿物,使该区域孔隙度不断升高。由图5(b)可以看到,试样垂直于流动方向的水信号二维空间分布图中径向截面中间有明显分界线,水信号主要集中在图像上部 and 下部,说明岩芯中部孔隙连通性和渗透性较差,也反映出溶浸反应主要发生在岩芯上部和下部。从图5还可以看到,水信号强度增强主要发生在驱替实验的前84 h,溶浸84 h后,反映岩芯内部含水信号强度的图像亮度反而有所降低。

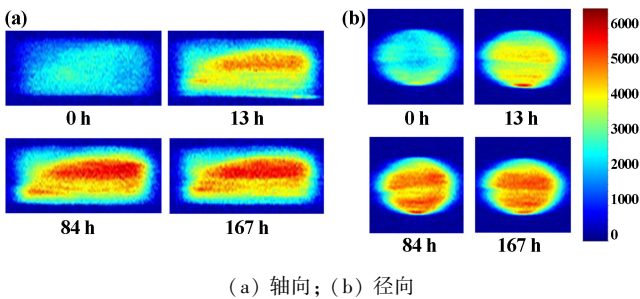


图5 试样溶浸过程 NMR 伪彩图

2.3 浸出液离子浓度变化

铀主要以四价态和六价态形式出现,在大自然中多以稳定的不易溶解的四价态化合物 UO_2 存在于地下矿层中,溶浸过程中,溶浸液中的氧化剂 H_2O_2 先将 UO_2 氧化为 UO_3 , UO_3 再与溶浸液中的浸出剂 $NaHCO_3$ 络合生成稳定的络合阴离子 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$,溶浸液与铀矿石的反应如下:

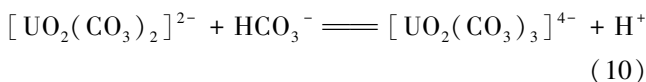
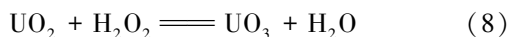


图6为不同浸出时间浸出液中 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 浓

度变化曲线。根据浸出液离子浓度变化规律,可将反应分为3个阶段:① 0~97 h 为溶蚀与沉淀波动阶段,期间 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 浓度小幅波动。溶浸液离子浓度上升,说明矿物化学溶蚀总量大于沉淀堆积总量;反之,说明矿物化学溶蚀总量小于沉淀堆积总量。② 97~158 h 为溶蚀优势阶段,此阶段溶浸液离子浓度大幅增加,说明溶浸过程形成大量连通孔隙,矿物化学溶蚀总量远大于沉淀堆积总量,使含铀矿物与溶浸液充分反应,铀矿采收率达到峰值。③ 158~167 h 为沉淀优势阶段,此阶段溶浸液离子浓度大幅降低,沉淀堆积总量远大于矿物化学溶蚀总量,大量化学沉淀堵塞溶浸液运移通道,阻碍了溶浸液与岩芯内部矿物发生反应,使铀矿采收率大幅降低。

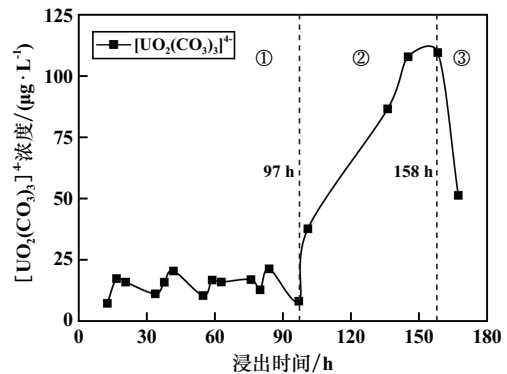


图6 浸出液离子浓度变化曲线

3 结 论

1) 含铀砂岩为高孔隙度低连通性介质,初始渗透率较低,浸出前期,溶浸液与含铀矿物发生了化学溶蚀反应形成连通孔隙,小孔和大孔间连通性增强。

2) 随着溶浸时间延长, HCO_3^- 水解后的 OH^- 与矿物中的 Al^{3+} 反应生成的 $Al(OH)_3$ 胶体以及 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 反应生成的 $CaCO_3$ 沉淀物堆积在小孔或微裂隙通道中,堵塞溶质运移通道,减小了溶浸液与基质有效接触面积,降低了铀矿浸出效率。

3) 碱性溶浸过程可分为溶蚀与沉淀波动期(0~97 h)、溶蚀优势期(97~158 h)和沉淀优势期(158~167 h)3个阶段。其中溶蚀与沉淀波动阶段的溶浸液离子浓度处于波动状态,铀溶解率处于较低水平;溶蚀优势阶段 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 浓度大幅增加,铀溶解率较高;沉淀优势阶段生成大量化学沉淀堵塞运移通道,导致铀溶解率大幅降低。

参考文献:

[1] 邱文杰,刘正邦,杨 蕴,等. 砂岩型铀矿 CO_2+O_2 地浸采铀的反

- 运移数值模拟[J]. 中国科学:技术科学, 2022,52(4):627-638.
- [2] 李婷,刘江,谭凯旋,等. 氧化剂对超临界 CO₂ 流体浸取矿石中铀的影响[J]. 化学工程, 2016,44(12):16-20.
- [3] 蔡贵龙. 超临界 CO₂ 对砂岩铀矿铀浸出率的影响研究[D]. 衡阳:南华大学核资源工程学院, 2013.
- [4] WANG Gang, HAN Dongyang, QIN Xiangjie, et al. A comprehensive method for studying pore structure and seepage characteristics of coal mass based on 3D CT reconstruction and NMR[J]. Fuel, 2020,281:118735.
- [5] Testamanti M N, Rezaee R. Considerations for the acquisition and inversion of NMR T₂ data in shales[J]. Journal of Petroleum Science Engineering, 2019,174:177-188.
- [6] Sijian Z, Yanbin Y, Dameng L, et al. Characterizations of full-scale pore size distribution, porosity and permeability of coals: A novel methodology by nuclear magnetic resonance and fractal analysis theory[J]. International Journal of Coal Geology, 2018,196:148-158.
- [7] 翟成,孙勇,范宜仁,等. 低场核磁共振技术在煤孔隙结构精准表征中的应用与展望[J]. 煤炭学报, 2022,47(2):828-848.
- [8] 周科平,薛轲,刘涛影. 微波作用下砂岩孔隙结构演化及强度劣化的试验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):6-11.
- [9] LYU Chaohui, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Application of NMR T₂ to Pore Size Distribution and Movable Fluid Distribution in Tight Sandstones[J]. Energy & Fuels, 2018,32(2):1395-1405.
- [10] 蒋复量,陈冠,王小丽,等. 基于核磁共振的铀尾砂固化体孔隙特征与氮析出率的试验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(3):4-9.
- [11] JIN Guowen, XIE Ranhong, LIU Mi, et al. A new method for permeability estimation using integral transforms based on NMR echo data in tight sandstone[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019,180:424-434.
- [12] Timur A. Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Studies of Porosity, Movable Fluid, and Permeability of Sandstones[J]. Journal of Petroleum Technology, 1969,21(6):775-786.
- [13] 孙晓彤,周宏伟,薛东杰,等. 基于 NMR 的低渗煤体自渗吸实验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2021,50(4):804-812.

引用本文: 杨鑫,张通,杜志明,等. 砂岩型铀矿碱性地浸过程孔隙结构演化特征[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):21-25.

(上接第20页)

2) 以规范化综合评分为响应指标,构建多元二阶预测方程。预测结果表明,竖井支护优化参数为锚杆水平方向数量 35 根、锚杆垂直方向间距 1 m、锚杆长度 2.5 m、衬砌混凝土强度等级 C35,该参数条件下综合拟合值达到 1.298。实践表明,该回归预测模型选取的优化井筒支护参数可行,有效降低了竖井建设成本,提高了竖井安全性和稳定性。

参考文献:

- [1] 翁承显,黄林,史宁强,等. 基于敏感性分析的地铁站矩形深通风竖井支护参数优化[J]. 公路交通技术, 2020,36(5):121-127.
- [2] 姚夏壹. 高水压深竖井衬砌受力特征及支护技术研究[D]. 北京:北京交通大学土木建筑工程学院, 2021.
- [3] 濮奇浩,骆晓锋,徐磊,等. 复杂支护结构软弱地层深竖井施工过程仿真分析[J]. 人民黄河, 2022,44(3):144-148.
- [4] 仲淑娟,李燕娇. 基于组合赋权法的回采巷道快速掘进能力评价及应用[J]. 煤炭工程, 2021,53(1):60-64.
- [5] 程健,张钦礼,薛希龙,等. 基于 AHP 和 TOPSIS 法的采场结构参数优化研究[J]. 矿冶工程, 2014,34(1):1-5.
- [6] 李明,吴波. 基于截尾概率分布的基坑突涌模糊可靠度分析[J]. 地下空间与工程学报, 2019,15(1):294-302.
- [7] 麻凤海,杨天宇. 某深基坑支护结构变形影响参数研究[J]. 公路工程, 2021,46(4):66-72.
- [8] 吴雪莉,郑建明,任凤玉,等. Surda 铜矿无底柱分段崩落法结构参数优化[J]. 中国矿业, 2016,25(6):88-90.
- [9] 贾玉霞. 基于博弈论组合赋权和模糊评价的我国跨境电商物流模式研究[D]. 杭州:浙江工商大学管理工程与电子商务学院, 2017.
- [10] 张纪伟,胡建华,亓中华,等. 复杂环境下采场结构参数优化与自适应表征分析[J]. 中国矿山工程, 2018,47(5):51-55.
- [11] 刘合香. 模糊数学理论及其应用[M]. 北京:科学出版社, 2012.
- [12] 胡建华,任启帆,黄仁东,等. 地下矿山采场结构参数的核主成分分析法优化[J]. 矿冶工程, 2018,38(2):25-29.
- [13] 熊文,石惠铎,刘海龙,等. 基于响应面法的桥梁抗洪裕度计算理论与应用[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2021,51(5):803-812.

引用本文: 刘超,祁赞朴,宋章伦,等. 基于组合赋权法和响应面法的竖井支护参数优化研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):16-20.