

# 铀矿堆浸酸性尾渣中和的 动力学特征及模型

丁德馨, 刘玉龙, 李广悦, 王有团

(南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:**采用氧化钙、氢氧化钠和氨水作为中和剂,对铀矿堆浸酸性尾渣进行中和试验,试验过程中检测了中和体系的 pH 随时间的变化,并根据检测结果建立了尾渣中和的动力学模型。结果表明,铀矿堆浸酸性尾渣的中和过程,包括尾渣颗粒表面余酸与中和剂的快速反应,及尾渣颗粒内部余酸与中和剂的缓慢扩散-反应两个阶段;中和过程中,中和剂扩散-反应的非线性耦合和反馈作用模型,可很好地反映尾渣中和反应的过程和方式,中和体系的 pH 呈现出明显的非线性振荡现象;尾渣中和的动力学模型,能很好地拟和中和体系的 pH 随时间的变化。

**关键词:**铀矿堆浸酸性尾渣;中和;扩散-反应;动力学模型

中图分类号:TF646

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2010)05-0538-05

## Dynamic Characteristics and Model for Centralization Reaction of Acidic Tailings From Heap Leaching of Uranium Ore

DING De-xin, LIU Yu-long, LI Guang-yue, WANG You-tuan

(Key Discipline Laboratory for National Defence for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, China)

**Abstract:** Centralization tests were carried out on acidic tailings from heap leaching of uranium ore by using CaO, NaOH and  $\text{NH}_4\text{OH}$ . The variations of pH with time were measured for the three centralization systems and the dynamic models for the systems were set up by regressing the measured data. The centralization process consists of the fast reaction phase representing the reaction between the centralization agent and the acid on the surface of the tailing's particles and the slow diffusion-reaction phase representing the diffusion-reaction between the centralization agent and the acid within the tailing's particles. The non-linear coupling and feedback function model for the diffusion-reaction of the centralization agent can reflect the process and mode of the centralization reaction. There is a non-linear oscillation in the variation of pH within the centralization systems. The dynamic model for the tailing's centralization reaction can

收稿日期:2009-06-13;修回日期:2009-07-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50774047);湖南省自然科学基金资助项目(06JJ2037)

作者简介:丁德馨(1958—),男,湖南常德人,教授,博士,从事铀矿常规开采与溶浸开采研究

fit the pH variation within the centralization systems.

**Key words:** acidic tailings from heap leaching of uranium ore; centralization; diffusion-reaction; dynamic model

目前,我国铀矿山多采用酸法堆浸工艺生产天然铀<sup>[1-3]</sup>。堆浸尾渣则采用尾矿库堆置的方法进行处理。实践表明,堆置在尾矿库的堆浸尾渣对水体、土壤及环境均造成了不同程度的污染。因此,减少地表堆浸尾渣堆置量及其带来的污染的有效途径,是将其充填到地下采空区。但堆浸尾渣为酸性,若不进行中和处理就充填到井下,其颗粒表面和孔隙内的余酸会析出,造成井下空气、水体的酸化,腐蚀井下的设备和设施;同时,还会降低充填体的强度<sup>[4]</sup>。因此,要采用堆浸尾渣对采空区进行充填,在充填前须对其进行中和处理,使其 pH 为 7~8<sup>[5-6]</sup>,并能长期保持在这一范围之内。

铀矿堆浸酸性尾渣的中和试验采用氧化钙、氢氧化钠和氨水作为中和剂,试验过程中检测中和体系的 pH 随时间的变化。由于室内试验研究只能测试一定时间内 pH 的变化,具有时间上的局限性,同时当中和体系即将达到平衡状态时,pH 受温度、离子浓度、扩散等因素的影响,呈现出非周期性的振荡现象。中和试验时间的局限性和反应体系的振荡现象使得从试验结果中选取合理的中和剂及确定其用量缺乏可靠性。所以,从振荡的数据中拟合出具有共性的曲线,建立 pH 随时间变化的动力学模型,可在一定条件下对 pH 进行预测,具有重要的理论和实际意义。

## 1 试验参数与方法

### 1.1 堆浸尾渣的化学成分

堆浸尾渣样品取自广东某铀矿,将采取的 30 kg 尾渣样品进行破碎,并缩分至 15 kg,于 105 °C 下烘干后磨至 200 目进行化学分析,结果列于表 1。

### 1.2 试验方法

中和试验中,每份尾渣的干重为 0.5 kg,加入自来水的体积为 500 mL。分别采用 CaO(分析纯)、NaOH(分析纯)和氨水(分析纯)进行中和试验。采用 CaO 进行中和试验时,分别按 0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 的质量分数加

表 1 堆浸尾渣的化学成分

Table 1 Chemical compositions of tailings from heap leaching

| $w(\text{Ca})/\%$             | $w(\text{Mg})/\%$             | $w(\text{SiO}_2)/\%$ | $w(\text{P})/\%$ |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|------------------|
| 2.00                          | 0.12                          | 79.98                | 0.012            |
| $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$ | $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$ | $w(\text{FeO})/\%$   | $w(\text{S})/\%$ |
| 5.85                          | 0.78                          | 0.304                | 0.482            |
| $w(\text{U}^{6+})/\%$         | $w(\text{U}^{4+})/\%$         |                      |                  |
| 0.026                         | 0.008                         |                      |                  |

入 CaO;采用 NaOH 进行中和试验时,分别按 0.05%、0.10%、0.20%、0.30%、0.40% 的质量分数加入 NaOH;采用 NH<sub>4</sub>OH 开展中和试验时,按 1:500 的体积分数加入 NH<sub>4</sub>OH。每一试验均标记初始液位,并采用加自来水的方法维持这一水位。试验过程中定期测定中和体系的 pH。

## 2 试验结果

采用 CaO、NaOH 和 NH<sub>4</sub>OH 作中和剂时,中和体系的 pH 随时间的变化示于图 1。从图 1 可看出:在中和初期,CaO、NaOH 和 NH<sub>4</sub>OH 3 种中和体系的 pH 随时间的变化呈急剧下降的趋势;随后 pH 的变化出现非线性的振荡现象,且振荡的幅度较大;中和的中后期,pH 波动幅度逐渐减少并趋于稳定。

## 3 分析与讨论

从物理及化学角度考虑,可将堆浸尾渣的中和过程抽象为两种流体在多孔介质中的流动-扩散-化学反应的耦合模型,其中一种流体为中和剂,在整个中和体系中占有主体地位;另一种流体为浸润后的余酸,它主要存在于矿石的表面和孔隙中。中和剂与余酸的中和反应可描述为:中和剂接触尾渣表面并以对流扩散和分子扩散方式通过孔隙或裂隙进入到尾渣内部。中和剂在扩散过程中伴随有酸碱中和及部分重金属离子的沉淀反应,生成的沉淀物残留在孔隙内造成孔隙度的降低。生成的水以稀

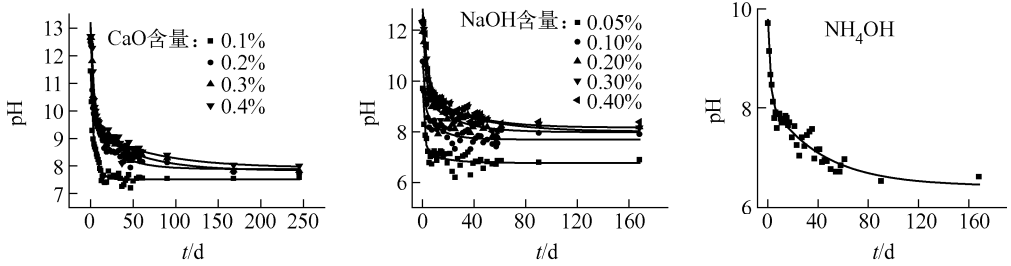


图1 CaO、NaOH 和  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和体系中 pH 随时间的变化

Fig. 1 Variation of pH with time in neutralization systems of CaO, NaOH and  $\text{NH}_4\text{OH}$

释-扩散的方式到达主体溶液中,降低中和体系的 pH。

中和剂的正扩散与浸润后余酸的逆扩散相遇时产生的化学波可用反应前锋的传播来描述(图2)<sup>[7]</sup>。图2中,  $t_0$ 、 $t_1$  和  $t_2$  表示间隔相同的中和反应时间。在尾渣颗粒内部存在扩散与反应的强烈的耦合与反馈作用,即中和剂的正扩散-反应的耦合与正反馈作用,将导致反应前锋不断向尾渣颗粒的内部推进,推进速度主要取决于孔隙和毛细管的数目和大小以及渣体的物理性质和化学性质。强烈的正反馈作用导致反应前锋出现复杂的运动形态<sup>[8-9]</sup>,如孔隙内的边壁效应和毛细作用使反应前锋呈凸状或指状。

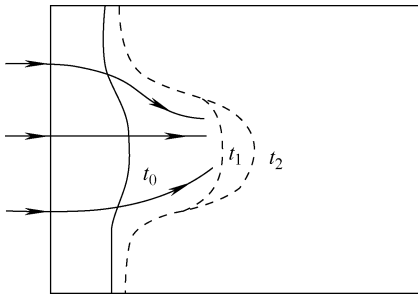


图2 尾渣颗粒内的扩散-反应及反馈作用与反应前锋的传播

Fig. 2 Diffusion-reaction and feedback function and propagation of reaction front within tailing's particles

在中和初期,由于中和剂的正扩散-反应的耦合与反馈作用大于析出余酸的逆扩散-反应的耦合与反馈作用,反应前锋向尾渣内部迁移的速率较大,中和体系 pH 降低较快。随着中和时间的延伸,中和体系中中和剂浓度的降低及沉淀物对孔隙的堵塞作用,致使正扩散-反应的耦合与正反馈作用减弱。反应前锋迁移速率

缓慢,波锋变窄。在中和后期,如果整个渣浆体系的中和剂浓度较低,析出酸的逆扩散-反应的耦合与负反馈作用将会大于中和剂的正扩散-反应的耦合与正反馈作用,反应前锋出现凹陷反弹现象。

当中和反应即将达到平衡时,中和体系的 pH 出现明显的非线性振荡现象。其主要原因是在弱酸、弱碱或中性条件下,中和体系受温度、尾渣中酸的反渗析等作用的影响较大,且在中和反应过程中,碱性物质消耗水溶液中的  $\text{H}^+$ ,对尾渣孔隙内的 pH 起缓冲作用<sup>[10]</sup>,缓冲强度易受外界环境的影响而出现波动现象。pH 的升高使得部分金属离子产生多种可变中间产物<sup>[11]</sup>。尾渣化学成分分析结果表明,在尾渣中含有铀等多种物质,铀在酸碱溶液中可发生多重化学反应。

除此之外,还有铁等元素会发生化学反应,产生多种中间产物。理论已证明,反应体系包含两个以上的可变中间产物,该体系可能会出现非周期振荡的现象<sup>[12]</sup>。温度会影响化学反应的速率常数,所以,影响温度的因素也可构成具有反馈作用的子系统,从而诱发非连续性电化学振荡<sup>[13]</sup>。中和体系的不稳定性与酸碱中和反应及部分矿物溶解与沉淀的正反馈作用可导致反应前锋形态的不稳定性和复杂性<sup>[14]</sup>,也会造成 pH 出现非线性的振荡现象。

#### 4 动力学模型的建立

将试验数据进行曲线拟合,并建立动力学方程(1)~(10)。方程(1)~(4)为 CaO 加入量不同的情况下,中和体系的 pH 随时间的变化关系。方程(5)~(9)为 NaOH 加入量不同的情况下,中和体系的 pH 随时间的变化关系。

实测的试验数据以方程所确定的曲线为中心进行非线性振荡。当中和剂为氨水时,由 CaO 和 NaOH 中和体系拟合出的动力学方程仍成立(方程(10))。

$$y_1 = 7.34 + \frac{7.57}{t} - \frac{3.23}{t^2} + \frac{0.23}{t^3} \quad (R = 0.977) \quad (1)$$

$$y_2 = 8.02 + \frac{12.53}{t} - \frac{10.2}{t^2} + \frac{2.16}{t^3} \quad (R = 0.982) \quad (2)$$

$$y_3 = 8.22 + \frac{13.42}{t} - \frac{10.26}{t^2} + \frac{1.28}{t^3} \quad (R = 0.985) \quad (3)$$

$$y_4 = 8.33 + \frac{14.22}{t} - \frac{10.94}{t^2} + \frac{1.09}{t^3} \quad (R = 0.983) \quad (4)$$

$$y_5 = 6.79 + \frac{7.78}{t} - \frac{4.04}{t^2} + \frac{0.27}{t^3} \quad (R = 0.906) \quad (5)$$

$$y_6 = 7.58 + \frac{7.02}{t} - \frac{7.81}{t^2} + \frac{3.99}{t^3} \quad (R = 0.935) \quad (6)$$

$$y_7 = 7.99 + \frac{10.47}{t} - \frac{7.8}{t^2} + \frac{1.30}{t^3} \quad (R = 0.935) \quad (7)$$

$$y_8 = 8.17 + \frac{12.58}{t} - \frac{10.63}{t^2} + \frac{2.12}{t^3} \quad (R = 0.969) \quad (8)$$

$$y_9 = 8.18 + \frac{14.59}{t} - \frac{14.03}{t^2} + \frac{3.65}{t^3} \quad (R = 0.975) \quad (9)$$

$$y_{10} = 6.87 + \frac{10.33}{t} - \frac{17.19}{t^2} + \frac{9.69}{t^3} \quad (R = 0.941) \quad (10)$$

利用方程(1)~(10)的共同特征,可将所有方程归结为一个通式:

$$y = a + \frac{b}{t} - \frac{c}{t^2} + \frac{d}{t^3} \quad (11)$$

式中: $y$ 为矿浆体系的 pH; $t$ 为中和反应时间, $d$ 。

观察方程(1)~(10),并总结  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  的变化规律,将  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  分别进行如下定义: $a$  为稳定系数,即中和体系最终的 pH 将包含在以该值为中心,以某个极小的正数  $\delta$  为振幅的区域内。 $a$  及  $\delta$  值大小取决于中和体系中加入中和剂的数量;中和剂的加入量越大,相关系数  $R$

值越接近 1,中和体系的 pH 振荡的幅度越小。因此, $R$  值与振幅  $\delta$  有着密切的关系,相关系数  $R$  值的大小可间接表征 pH 非线性振荡幅度的大小。中和体系中的 pH 出现非线性的振荡行为除受初始碱量的影响外,还受外界环境、温度、中和体系稳定性、溶液中离子浓度、扩散及反渗析的影响。系数  $b$ 、 $c$ 、 $d$  之和可表征中和体系受所有因素影响后,初始 pH 的降低幅度。

## 5 结论

通过上述试验结果可得出如下结论。

1) 堆浸尾渣的中和过程包括两个阶段。一是尾渣颗粒表面酸的中和,该过程反应速率较快,曲线斜率较大。另一则是尾渣颗粒内部酸的中和,该阶段包括以下过程:颗粒内部的酸在浓度梯度作用下通过孔隙中的溶液向外扩散;颗粒内部的酸在毛细作用下流至颗粒表面。由于孔隙中的扩散速率很慢,因而,该阶段的时间较长,中和速率较慢,曲线斜率较小。

2) 尾渣中和的扩散-反应的非线性耦合和反馈作用模型可很好地反映尾渣中和反应的过程和方式。

3) 在尾渣中和过程中,中和体系的 pH 出现明显的非线性振荡现象的主要原因是中和剂的正扩散、余酸的逆扩散及二者的反应峰会受初始碱量、反应温度、中和体系的稳定性能、溶液中离子浓度的影响。

4) 尾渣中和的动力学方程  $y = a + \frac{b}{t} - \frac{c}{t^2} + \frac{d}{t^3}$  能够很好地模拟中和体系中 pH 随中和时间的变化关系,为今后开展中和试验提供理论模型。

## 参考文献:

- [1] 曾毅君,牛玉清,张飞凤,等. 中国铀矿冶生产技术进展综述[J]. 铀矿冶,2003,22(1):24-27.  
ZENG Yijun, NIU Yuqing, ZHANG Feifeng, et al. Overview of technical progresses in uranium mining and metallurgical industry in China[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2003, 22(1): 24-27(in Chinese).
- [2] 钟平汝,李铁球,毛拥军,等. 渗滤浸出法处理抚州铀矿矿石[J]. 铀矿冶,2004,23(1):13-17.

- ZHONG Pingru, LI Tieqiu, MAO Yongjun, et al. Uranium ore treatment by percolator leaching at Fuzhou uranium mine[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2004, 23(1): 13-17 (in Chinese).
- [3] 张晓文,唐泉,李凌波,等. 赣州铀矿某矿石高柱浸出性能研究[J]. *中国矿业*, 2003, 12(8): 62-64.
- ZHANG Xiaowen, TANG Quan, LI Lingbo, et al. Study on higher column leaching character of ore of a deposit of Ganzhou uranium mine[J]. *China Mining Magazine*, 2003, 12(8): 62-64 (in Chinese).
- [4] 张晓文,周耀辉,李丛奎,等. 铀矿石堆浸尾渣的充填处置的研究[J]. *环境工程*, 2004, 22(1): 51-53.
- ZHANG Xiaowen, ZHOU Yaohui, LI Congkui, et al. Study on filling treatment of heap leaching tailings of uranium ore[J]. *Environmental Engineering*, 2004, 22(1): 51-53 (in Chinese).
- [5] 钟平汝,丁桐森,古江汉. 铀堆浸废水中和沉渣减容和改性方法的研究[J]. *铀矿冶*, 1997, 16(2): 100-108.
- ZHONG Pingru, DING Tongsen, GU Jianghan. Volume reducing and modifying of neutralized sludge from acid waste water treatment of uranium ore heap leaching[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 1997, 16(2): 100-108 (in Chinese).
- [6] 李蒲娇. 堆浸尾渣的回填技术探讨[J]. *矿业研究与开发*, 2002, 22(3): 7-8.
- LI Pujiao. A discussion on the technique of back-filling by tailings of heap leaching[J]. *Mining Research and Development*, 2002, 22(3): 7-8 (in Chinese).
- [7] ORTOLEVA P, AUCHMUTY G, CHADAM J, et al. Redox front propagation and banding modalities[J]. *Physica D*, 1986, 19: 334-354.
- [8] RENARD F, GRATIER J P, ORTOLEVA P, et al. Self-organization during reactive fluid flow in a porous medium[J]. *Geophysical Research Letters*, 1998, 25(3): 385-388.
- [9] DACCORD G, LENORMAND R, LIETARD O. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid: I. Model for the "Wormholing" phenomena[J]. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48: 169-178.
- [10] 谭凯旋,谢焱石,刘永. 湘西金矿尾矿-水相互作用: II. 动力学模拟[J]. *矿物学报*, 2004, 24(4): 398-404.
- TAN Kaixuan, XIE Yanshi, LIU Yong. Tailings-water interaction in Xiangxi gold mine, Hunan Province, China: II. Dynamic modeling[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2004, 24(4): 398-404 (in Chinese).
- [11] BLOWES D W. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings [C] // JAMBOR J L, BLOWES D W. *Environmental geochemistry of sulfide mine wastes*. Waterloo, Ontario: Mineralogical Association of Canada, 1994: 271-292.
- [12] 陈兰荪,陈键. 非线性生物动力系统[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [13] 谭凯旋,王清良,胡鄂明,等. 原地溶浸开采中的多过程耦合作用与反应前锋运动: I. 理论分析[J]. *铀矿冶*, 2005, 24(1): 14-18.
- TAN Kaixuan, WANG Qingliang, HU Eming, et al. Multiple processes coupling and reaction front propagation during in-situ leach mining: I. Theoretical analysis[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2005, 24(1): 14-18 (in Chinese).
- [14] 雷惊雷,罗久里. 电化学体系中非连续型振荡的诱发[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 1999, 36(5): 918-924.
- LEI Jinglei, LUO Jiuli. The inducement of relaxation electrochemical oscillation[J]. *Journal of Sichuan University: Natural Science Edition*, 1999, 36(5): 918-924 (in Chinese).