|  |  |
| --- | --- |
| Курс: | Геотехнология урана |
| Модуль 2: | Физико–химические основы процесса подземного выщелачивания |

|  |  |
| --- | --- |
| Автор | Носков Михаил Дмитриевич, д.ф.-м.н. |
|  |  |
| Рецензенты |  |
|  |  |
|  |  |

|  |  |
| --- | --- |
| Длительность  (рекомендуемая) | 2 часа |
|  |  |
| Главная цель | По окончании изучения темы обучаемый будет знать физико–химические основы процесса подземного выщелачивания. |
|  |  |
| Промежуточные цели | * Иметь общие сведения о стадиях подземного выщелачивания * Знать основные закономерности фильтрации * Знать основные закономерности массопереноса в пористой среде * Уметь описать ступени гетерогенной химической реакции * Знать химические реакции при сернокислотном и карбонатном выщелачивании * Назвать основные виды кольматации |

**2.1 Стадии подземного выщелачивания**

Подземное выщелачивание является сложным физико-химическим гидродинамическим процессом, протекающим в пористой (пористо-трещиноватой, трещиноватой) среде. Далее мы будем рассматривать скважинное подземное выщелачивания в пористой среде. Процесс подземного выщелачивания включает в себя три основные стадии:

1) движение рабочих (выщелачивающих) растворов от закачных скважин к рудному телу;

2) проведение гетерогенных химических реакций на поверхности раздела жидкой и твердой фаз, с образованием растворимых соединений урана;

3) движение продуктивного раствора от рудного тела к откачным скважинам.

Протекание первой и третьей стадий определяется движением жидкой фазы под действием градиента давления в системе взаимосвязанных пор. Основной характеристикой потока жидкости в пористой среде является скорость фильтрации  (объем жидкости, протекающий за единицу времени через поверхность единичной площади, перпендикулярную направлению потока). Направление скорости фильтрации  совпадает с направлением движения жидкости. В случае ламинарного течения величина скорости фильтрации  определяется законом Дарси:

, (2.1)

где *Р* – давление; *k* – коэффициент проницаемости среды;  – вязкость жидкости; ρ – плотность жидкости;  – ускорение свободного падения;   
*z* – координата вдоль вертикальной оси, направленной вниз. Плотность ρ и вязкость  жидкости в общем случае зависят от температуры *T* и концентрации *C* растворенных в жидкости веществ. Проницаемость среды *k* зависит от величины пористости и геометрии порового пространства.

На основе закона Дарси, можно получить формулу, определяющую расход жидкости *Q* (объем жидкости, проходящей за единицу времени) в трубе длиной *L* и площадью поперечного сечения *S* в зависимости от перепада напора *ΔH* на концах трубы:

. (2.2)

Величина коэффициента фильтрации *K* равна отношению произведения удельного веса жидкости *ρg* и коэффициента проницаемости среды *k* к вязкости жидкости *µ (K=kρg /µ).* Напор жидкости *H* связан с давлением формулой:

. (2.3)

Исходя из закона сохранения массы жидкости, можно получить уравнение, связывающее распределение скорости фильтрации в пористой среде с изменением плотности жидкости ρ (уравнение непрерывности потока):

. (2.4)

Это уравнение описывает динамику движения жидкости при упругом режиме фильтрации. В случае, когда изменение порового пространства и плотности жидкости не значительны (низкая скорость течения, тепловое расширение жидкостей и породы невелико, концентрации растворенных веществ малы), уравнение (2.4) преобразуется в уравнение вида:

. (2.5)

Данное уравнение описывает распределение поля скоростей в приближении жесткого режима фильтрации. Распределение давления *Р* в пористой среде находится из уравнения, получаемого подстановкой выражения (2.1) для скорости фильтрации  в уравнение (2.5) непрерывности потока:

. (2.6)

Заменяя в выражении (2.6) давление на напор из формулы (2.3), можно получить уравнение, определяющее распределение напора в среде в приближении жесткого режима фильтрации и постоянной плотности жидкости:

. (2.7)

Перенос компонентов, входящих в состав жидкой фазы, определяется конвективным переносом с потоком жидкости, молекулярной диффузией и гидродинамической дисперсией. Основной характеристикой массопереноса является плотность потока  - количество вещества, проходящего за единицу времени через площадку единичной площади, поставленную перпендикулярно направлению потока. Плотность потока , соответствующего конвективному переносу, равна произведению концентрации растворенного *С* вещества и скорости фильтрации :

. (2.8)

Плотность потока вещества  в результате молекулярной диффузии определяется законом Фика:

, (2.9)

где  – коэффициент молекулярной диффузии в пористой среде. Так как скорость молекулярного диффузионного переноса мала, то его целесообразно учитывать только при малых скоростях фильтрации.

Гидродинамическая дисперсия возникает в результате неравномерности поля действительной скорости течения жидкости в поровом пространстве. Нерегулярность строения пористой среды приводит к значительным отклонениям локальных значений вектора скорости течения жидкости от среднего значения, определяемого скоростью фильтрации . Гидродинамическая дисперсия может быть описана с помощью закона Фика (2.9), в котором коэффициент молекулярной диффузии , заменяется на коэффициент гидродисперсии  (конвективной диффузии).

Таким образом, перенос компонентов рабочих и выщелачивающих растворов на первой и третьей стадиях выщелачивания определяется суммарной плотностью массопотока:

. (2.10)

Вторая стадия процесса выщелачивания представляет собой гетерогенную химическую реакцию. В гетерогенных процессах взаимодействующие вещества находятся в разных фазах, поэтому реакция может проходить только на поверхности раздела жидкой и твердой фаз. При этом необходимо учесть, что у поверхности твердого тела образуется неподвижный слой жидкости, массоперенос через который осуществляется только вследствие молекулярной диффузии. Кроме этого на поверхности реагирующего твердого вещества может образоваться слой твердых продуктов реакции. Схема области раздела жидкой и твердой фаз показана на рисунке 2.1. В общем случае гетерогенная химическая реакция включает в себя несколько ступеней (стадий):

1. диффузионный перенос реагента через слой жидкости к поверхности твердой фазы;
2. диффузионный перенос реагента через слой твердого продукта реакции;
3. химическая реакция на поверхности уранового минерала;
4. диффузионный перенос продукта реакции через слой твердого продукта реакции;
5. диффузионный перенос продукта реакции через слой жидкости от поверхности твердой фазы.

**Выщелачиваемый**

**урановый минерал**

*δт*

*δж*

**Твердые продукты реакции**

**Жидкость, примыкающая к поверхности**

**Рабочий раствор**

*δж (δт)* –толщина жидкого (твердого) диффузионного слоя

Рисунок 2.1 – Схема области раздела жидкой и твердой фаз

Скорость гетерогенной химической реакции определяется скоростями отдельных стадий. Диффузию компонентов в жидкой фазе принято называть внешней, а в твердой фазе внутренней. Скорость внешней и внутренней диффузии зависит от толщины диффузионного слоя *δ* и коэффициентов диффузии *D* компонентов реакции. Плотность потока диффузионного переноса вещества через диффузионный слой определяется законом Фика:

, (2.11)

где *Sуд* - удельная поверхность границы раздела фаз; *ΔС* - разность концентраций компонента на границах диффузионного слоя.

Таким образом, скорость протекания гетерогенной реакции определяется скоростями внешней диффузии, внутренней диффузии и скоростью химической реакции на поверхности уранового минерала. Если время протекания, какого либо из указанных процессов, много больше времени протекания остальных, то он является лимитирующим для гетерогенной реакции. В зависимости от типа лимитирующего процесса говорят, что реакция протекает во внешнедиффузионной, внутридиффузионной или кинетической области. Исследования показывают, что процесс выщелачивания большинства урановых минералов из руд с естественной проницаемостью определяется диффузионной кинетикой.

Характер протекания химической реакции на границе раздела фаз зависит от составов раствора и твердой фазы. Подземное выщелачивание урана может быть основано на применении в качестве растворителей различных минеральных и органических кислот (серной H2SO4, азотной HNO3, соляной HCl, уксусной CH3COOH и др.), солей (карбонатов натрия Na2CO3 и аммония (NH4)2CO3, бикарбонатов натрия NaHCO3 и аммония (NH4)HCO3). Наибольшее распространение в практике подземного выщелачивания получили растворы серной кислоты и карбонатов.

**2.2 Химические реакции при сернокислотном выщелачивании**

Основным реагентом рабочих растворов при сернокислотном выщелачивании урана является серная кислота. Исходная концентрация кислоты в рабочем растворе на стадии закисления составляет 12-30 г/л. В процессе отработки снижается до 8-12 г/л. Остаточная кислотность продуктивных растворов должна быть не ниже 3 г/л, чтобы не допустить осаждения гидроксида уранила.

В водном растворе происходит диссоциация  согласно уравнениям:

, (2.12)

. (2.13)

Минералы, в которых уран находится в шестивалентном состоянии, хорошо растворяются в растворах серной кислоты согласно уравнению:

. (2.14)

Минералы, в которых уран находится в четырехвалентном состоянии, медленно взаимодействуют с растворами серной кислоты по реакции:

. (2.15)

В жидкой фазе U мигрирует, как в виде ионов четырехвалентного урана () и уранила (), так и в составе комплексных соединений. В сернокислотном растворе уран находится в сульфатных комплексах, образующихся согласно уравнениям:

, (2.16)

, (2.17)

, (2.18)

, (2.19)

. (2.20)

Преобладающей формой нахождения урана в сернокислотном растворе является уранил-трисульфатный комплекс, который хорошо поглощается анионообменными смолами.

Для эффективного перевода в раствор *U4+* (его содержание в руде может составлять более половины от общей концентрации урана в твердом состоянии) целесообразно окислить его до шестивалентного состояния. В принципе, выщелачивание раствором серной кислоты возможно и без использования искусственных окислителей, при повышенной кислотности рабочих растворов, а также, если рудовмещающие породы содержат в достаточном количестве минералы трехвалентного железа или происходит окисление двухвалентного железа при контакте рабочих растворов с кислородом воздуха. Однако применение выщелачивающих растворов повышенной кислотности, приводит к повышенному удельному расходу серной кислоты на взаимодействие с породообразующими минералами. Кроме того, повышение содержания кислоты в рабочих растворах ограничивается необходимостью поддержания в продуктивных растворах не более 5-6 г/л серной кислоты для эффективной сорбции урана из растворов. Поскольку месторождения урана часто имеют небольшие показатели содержания трехвалентного железа, а окисление атмосферным кислородом недостаточно эффективно, то применение различных окислителей в процесс сернокислотного подземного выщелачивания урана весьма актуально.

При сернокислотном выщелачивании можно использовать различные окислители урана: нитрит натрия, соли трехвалентного железа, перманганат калия, персульфаты калия и аммония, перекись водорода, хлор, гипохлориты и хлораты, азотную и азотистую кислоты, технический кислород и кислород воздуха и др. Процесс окисления урана с использованием некоторых окислителей описывается следующими уравнениями:

 (2.21)

 (2.22)

 (2.23)

 (2.24)

 (2.25)

Основной характеристикой окислительной реакции является окислительный потенциал. В таблице 2.1 приведены стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных реакций, имеющих важное значение для сернокислотного выщелачивания урана.

Таблица 2.1 – Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных реакций

|  |  |
| --- | --- |
| Электродный процесс | Стандартный электродный потенциал, В |
|  | 0,334 |
|  | 0,77 |
|  | 0,96 |
|  | 0,99 |
|  | 1,28 |
|  | 1,52 |
|  | 1,23 |
|  | 0,96 |

Эффективность применения искусственных окислителей существенно увеличивается при наличии в растворах ионов железа, которые являются, своего рода, катализаторами окисления урана. Кислоторастворимые минералы железа содержатся практически во всех урансодержащих рудах. В процессе сернокислотного выщелачивания железо переходит в жидкую фазу. Общая схема окисления и растворения урана при наличии в растворе ионов железа, независимо от вида применяемого окислителя, может быть представлена в виде:

**  (2.26)

. (2.27)

То есть, непосредственным окислителем урана является Fe(III), а роль окислителя сводится к воспроизводству израсходованного на взаимодействие с ураном Fe(III), путем окисления Fe(II). Таким образом, важным параметром, определяющим эффективность перевода урана в раствор, является отношение концентраций Fe(III) к Fe(II) и суммарная концентрация железа. Соотношение Fe(II) и Fe(III) связано с окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) раствора. Оптимальным для процесса выщелачивания считается значение ОВП около 450 -500 мВ, при котором около половины железа находится в трехвалентном состоянии. Для эффективного окисления урана концентрация ионов железа должна быть более 1г/л.

Если рудовмещающие породы имеют высокую восстановительную способность, то концентрация Fe(II) намного превосходит концентрацию Fe(III), ОВП рабочих растворов низкий и эффективного выщелачивания урана не происходит. В этом случае целесообразным является введение в рабочий раствор искусственных окислителей. Однако использование окислителей сопровождается рядом существенных недостатков:

* при использовании солей трехвалентного железа: дефицит дешевого сырья, дорогая технология получения и дороговизна транспортировки сырья, рост концентрации двухвалентного железа в технологических растворах, что приводит к росту добавки трехвалентного железа и постоянному нарастанию общего содержания железа в рабочих растворах;
* при использовании перманганата калия, персульфатов и хлорпроизводных окислителей: дороговизна реагентов, повышенная коррозионная активность, депрессирование сорбции урана хлор-ионами;
* при использовании азотной и азотистой кислоты: необходима повышенная кислотность, что приводит к нецелесообразности по экономическим, экологическим и технологическим соображениям и к накоплению соединений азота в рабочих растворах;
* при использовании технического кислорода и кислорода воздуха: низкая скорость процесса, невысокая растворимость кислорода в рабочем растворе;
* при использовании перекиси водорода: дороговизна и взрывоопасность сырья.

В настоящее время наиболее часто применяемыми окислителями при сернокислотном выщелачивании являются нитрит натрия и перекись водорода.

Относительно невысокая доля минералов, содержащих уран, приводит к тому, что основной расход рабочего реагента происходит за счет взаимодействия с неурановыми минералами рудовмещающих пород. По скорости и степени растворения в сернокислотных растворах можно выделить следующие группы минералов:

* легко растворимые (карбонаты, гидроксиды железа, урановые минералы, некоторые хлориты);
* трудно растворимые (вермикулит, гидрослюды, органическое вещество, монтмориллонит, каолинит);
* практически нерастворимые (кварц, полевые шпаты).

Примеры реакций взаимодействия серной кислоты с некоторыми минералами приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Взаимодействие кислоты с некоторыми минералами

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Название минерала | Реакция | Степень  растворения |
| Карбонаты CaCO3  MgCO3  FeCO3 | CaCO3 + H+  ↔ Ca2+ + H2CO3  MgCO3 + H+ ↔ Mg2+ + H2CO3  FeCO3 + H+ ↔ Fe2+ + H2CO3 | Легко  растворим |
| Гидрооксиды  Fe(OH) 3, Al(OH) 3 | Fe(OH) 3 + 3H+ ↔ Fe3 + + H2O  Al(OH) 3 + 3H+ ↔ Al3+ + H2O | Легко  растворим |
| Гидрогетит (αFeOOH×nH2O) | FeOOH + 3H+ ↔ Fe3+ + 2H2O | Легко  растворим |
| Пирит FeS2 | FeS2 + 2H+ ↔ Fe2+ + H2S | Растворим |
| Гетит FeOOH | FeOOH + 3H+ ↔ Fe 3+ + 2 H2O | Растворим |
| Каолинит  Al2 (OH) 4 [Si2O5] | Al2Si2O5(OH)4+6H+ ↔2 Al3+ + H2O +2H4SiO4 | Трудно растворим |
| Полевые шпаты  (K,Na)AlSi3O8 | KAlSi3O8+4H++ H2O ↔K++Al3+ +3 H4SiO4  NaAlSi3O8+4H++ H2O ↔Na++Al3+ +3 H4SiO4 | Трудно растворим |
| Кварц SiO2 | 2SiO2 + 8H+ ↔ H4SiO4 | Практически не растворим |

На начальной стадии выщелачивания основное количество кислоты расходуется на взаимодействие с карбонатами кальция, магния и железа. В случае высокого содержания карбонатов в рудовмещающих породах сернокислотное выщелачивание становится невыгодным. В результате взаимодействия кислоты с породой в раствор выходят такие элементы как Al, Fe, Ca, Mg, K, P и др. Общая минерализация технологических растворов может достигать 30 г/л. В зависимости от минерального состава пород затраты кислоты изменяются от 7 до 30 кг/т горнорудной массы.

Достоинствами сернокислотного способа выщелачивания являются:

* высокие концентрации урана в продуктивных растворах;
* возможность выщелачивания урана без применения окислителей;
* незначительный перевод в раствор радия и других радиоактивных нуклидов.

Недостатки сернокислотного способа:

* высокая агрессивность рабочих растворов, приводящая растворению породообразующих минералов и, как следствие, повышенному расходу кислоты;
* невозможность выщелачивания из руд с высоким содержанием карбонатов;
* высокая коррозионная активность.

**2.3 Химические реакции при карбонатном выщелачивании**

При карбонатном выщелачивании в качестве реагентов применяются карбонаты (бикарбонаты) аммония, натрия, калия, кальция, магния. Оптимальная концентрация выщелачивающего реагента в рабочем растворе составляет 0,5-5 г/л по ионам СО32- и HCO3-.

Взаимодействие с соединениями, в которых уран находится в шестивалентном состоянии, происходит по реакциям [3]:

, (2.28)

. (2.29)

Растворение соединений четырехвалентного урана происходит при участии окислителей согласно следующим формулам:

 (2.30)

. (2.31)

Образующиеся ионы гидроксила приводят к потерям урана из-за осаждения карбонатных комплексов уранила по реакции:

. (2.32)

Для нейтрализации гидроксила выщелачивание проводят смесью солей содержащих ионы CO32- и HCO3- :

 (2.33)

Таким образом, для успешного применения карбонатного способа выщелачивания целесообразно использование окислителей. В таблице 2.3 приведены стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных реакций в щелочной среде.

Таблица 2.3 – Потенциалы окислительно-восстановительных реакций в щелочной среде

|  |  |
| --- | --- |
| Электродный процесс | Потенциал, В |
|  | 0,54 |
|  | 0,4 |
|  | 0,36 |
|  | -0,32 |

На практике при карбонатном выщелачивании в качестве окислителя применяется пероксид водорода, а также технический кислород и кислород воздуха, подаваемый в нагнетательные скважины.

Карбонатные растворители не взаимодействуют с карбонатными минералами, слабо реагируют с силикатами и алюмосиликатами. Тем не менее, также как и при сернокислотном выщелачивании, основное количество реагентов при карбонатном выщелачивании расходуется на взаимодействие с неурановыми минералами: пирит и другие сульфиды, гипс, фосфаты, органическое вещество (гуминовые кислоты). Взаимодействие породообразующих минералов с растворами реагента происходит по следующим реакциям:

 (2.34)

 (2.35)

 (2.36)

 (2.37)

Достоинствами карбонатного способа выщелачивания являются:

* селективность действия на урановые минералы (получение более чистых растворов урана);
* низкий расход реагента;
* возможность попутной добычи молибдена, рения и ванадия вследствие их растворимости соединений в карбонатных растворах;
* выщелачивание из руд с высоким содержанием карбонатов;
* низкая коррозионная активность.

Недостатки карбонатного способа:

* низкие концентрации урана в продуктивных растворах;
* увеличение времени выщелачивания;
* обязательное применение окислителей;
* ухудшается проницаемость руд и вмещающих пород;
* необходимость специальных мероприятий по предотвращению образования малорастворимых карбонатов, выпадающих в осадок в поровом пространстве, трубопроводах и оборудовании.

**2.4 Кольматационные явления**

Кольматацией называется процесс снижения проницаемости пористой среды в результате закупоривания пор газообразными или твердыми веществами. В соответствии с уравнением Дарси (2.1), уменьшение коэффициента проницаемости среды k приводит к падению скорости фильтрации и снижению дебитов технологических скважин. Кольматация может возникать в результате как физико-химических, так и механических процессов в пористой среде. В зависимости от причин уменьшения проницаемости принято выделять четыре формы кольматации.

Химическая кольматация возникает в результате обогащения растворов различными элементами в ходе реакций рабочего раствора с нерудными минералами и последующего выпадения в порах осадков. При сернокислотном способе выщелачивания химическая кольматация связана прежде всего с выпадением в осадок гипса (сульфата кальция CaSO4) в результате обогащения рабочих растворов ионами кальция при растворении кальцита и доломита. Гипс плохо растворим в сернокислом растворе, поэтому его выпадение приводит к постоянной (неустранимой) кольматациии. При сернокислотном выщелачивании также возможно выпадение в осадок гидроокислов железа Fe(OH)3 и алюминия Al(OH)3 при увеличении pH в процессе нейтрализации кислоты из-за взаимодействия с породой. Выпадение Fe(OH)3 происходит в интервале pH от 2,0 до 3,5, а Al(OH)3 от 4,4 до 5,7. В процессе выщелачивания при увеличении концентрации кислоты (снижении pH) выпавшие в осадок гидроокислы растворяются, поэтому данная кольматация является временной. При карбонатном способе выщелачивания химическая кольматация может происходить в результате выпадения в осадок карбонатов при пересыщении ими раствора.

Газовая кольматация развивается в результате образования в продуктивном пласте газовой фазы. Выделение растворенных в жидкости газов в самостоятельную фазу происходит, когда давление растворенного газа превышает величину гидростатического давления в системе. При сернокислотном способе выщелачивания газовая кольматация обусловлена выделением углекислого газа CO2 в результате реакций кислоты с карбонатами. При карбонатном способе выщелачивания газовая кольматация может возникнуть в результате разложения перекиси водорода (H2O2) и образования кислорода.

Ионообменная кольматация связана с набуханием органического вещества и глинистых минералов в результате изменения показателя кислотности pH и минерализации фильтрующихся растворов. Данный вид кольматации развивается, преимущественно, в карбонатных и бикарбонатных растворах.

Механическая кольматация обусловлена закупоркой проточных пор находящимися в растворе твердыми частицами. Механическая кольматация чаще всего связана с загрязнением рабочих растворов механическими взвесями. При больших скоростях фильтрации механическая кольматация может возникнуть в результате суффозионного перемещения частиц.