



ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЯВЛЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА И ОРГАНИКИ В ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРАХ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА И ИХ ВЛИЯНИЕ В ПРОЦЕСС СОРБЦИИ

Шарафутдинов У.З. ¹[0009-0009-5638-2910], Курбанов М.А. ²[0009-0008-0157-9604],
Йулдашев Ш.Ш. ³[0000-0002-7654-3277], Мансурова Д.З. ⁴[0000-0003-4120-9815]

¹АО «Навоийский горно-металлургический комбинат», Директор центра передовых технологий д.т.н., проф., E-mail: u.sharafutdiov@ngmk.uz

²АО «Навоийский горно-металлургический комбинат», Начальник по науке центральной научно-исследовательской лаборатории, д.т.н., доц. E-mail: ma.kurbanov@ngmk.uz

³Навоийский государственный горно-технологический университет, кафедра добычи и переработки руд редких и радиоактивных металлов, ассистент, E-mail: mryuldashevshohruh@gmail.com

⁴Навоийский государственный горно-технологический университет, кафедра добычи и переработки руд редких и радиоактивных металлов, магистрант, E-mail: dilfuzamansurova95@gmail.com

Annotatsiya. Maqolada uran rudalarida mavjud kremniy va organik birikmalarning podzemnoe vyshchelachivanie (PV) jarayonlariga ta'siri o'rganilgan. Tadqiqotlarda kremniyni bevosita produktiv eritmadan olib tashlash orqali keyingi uranni qayta ishlash bosqichlarida uning zararli ta'sirini kamaytirish yo'llari izlangan. Shuningdek, organikaning ayrim hollarda jarayonni sekinlashtirish, ba'zan esa tezlashtirish xususiyatlari ko'rsatib o'tilgan. Eksperimental natijalar kremniy va uranni qo'shma cho'ktirish usuli, oksidlovchilar qo'shish, sorbent tanlash va kompleks hosil qiluvchi moddalar qo'llash samarali bo'lishini ko'rsatdi. Xulosa sifatida, kremniy va organikaning tarkibini boshqarish orqali uranni yer ostida eritmaga o'tkazish usuli bilan olish texnologiyasini sezilarli darajada takomillashtirish mumkinligi ta'kidlangan. Shuningdek, eritmaga ma'lum oksidlovchi komponentlar qo'shish kremniy faoliyatini kamaytirish va eritma barqarorligini oshirishga xizmat qilishi aniqlangan.

Kalit so'zlar: uran, yer ostida eritmaga o'tkazish, kremniy, organik modda, cho'ktirish, sorbsiya, oksidlovchilar.

Abstract. This article investigates the impact of silicon and organic matter present in uranium ores on the processes of in-situ leaching (ISL). The study focuses on approaches to reduce the negative influence of silica by removing it directly from the pregnant solution. It is highlighted that organic substances can both inhibit and, in some cases, enhance the uranium leaching process. Experimental results demonstrated the effectiveness of co-precipitation of silicon and uranium, the use of oxidizing agents, sorbents, and complexing compounds. The findings suggest that controlling the concentrations of silicon and organics in pregnant and leaching solutions can significantly improve the efficiency of uranium ISL technology.

Key words: uranium, in-situ leaching, silicon, organics, co-precipitation, sorption, oxidizers.

Аннотация. В статье рассмотрено влияние кремния и органических веществ, содержащихся в урановых рудах, на процессы подземного выщелачивания (ПВ). В ходе исследований предприняты попытки исключить вредное влияние кремнезёма путём его удаления непосредственно из продуктивного раствора. Отмечено, что органика способна как замедлять, так и интенсифицировать процесс ПВ урана. Экспериментальные результаты показали эффективность соосаждения кремния и урана, применения окислителей, сорбентов и комплексобразующих веществ. Сделан вывод, что регулирование содержания кремния и органики в продуктивных и выщелачивающих растворах позволяет существенно повысить эффективность технологии ПВ урана.

Ключевые слова: урановые руды, подземное выщелачивание, кремний, органика, соосаждение, сорбция, окислители.



Введение

Содержание кремния и органических веществ в урановых рудах оказывает значительное влияние на эффективность процессов подземного выщелачивания (ПВ). Данная проблема относится к числу наиболее сложных задач технологии урана и, несмотря на многочисленные исследования, до конца не решена. На практике именно кремнезём затрудняет переработку продуктивных растворов и снижает извлечение урана. В то же время органика способна как замедлять, так и в определённых случаях интенсифицировать процессы ПВ.

Настоящее исследование направлено на поиск путей исключения негативного влияния кремния за счёт его удаления из продуктивного раствора, а также на более глубокое понимание роли органики в процессах ПВ. Практическая значимость работы заключается в том, что регулирование содержания кремния и органических соединений позволяет повысить эффективность технологий ПВ и упростить дальнейшие стадии переработки урана.

Методика

Исследования проводились с целью изучения влияния кремния и органических соединений на процессы подземного выщелачивания (ПВ) урана. Эксперименты выполнялись на реальных продуктивных растворах. Основным методом являлось соосаждение кремния с ураном путём перевода двухвалентного железа в трёхвалентное с использованием перекиси водорода в качестве окислителя. Осаждение проводилось при различных значениях pH, для регулирования которых использовался раствор гидроксида калия с концентрацией 10 и 100 мг/л.

В ходе экспериментов определялась степень удаления кремния и урана, а также изменение содержания основных элементов (Fe, Mn, Mg, Ca и др.). Дополнительно изучались процессы сорбции с применением сильно- и слабоосновных анионитов, сорбентов и комплексообразующих реагентов (Purolite, Duolite A-102, аммоний молибдат и др.). На основе полученных данных проведено сравнение эффективности сорбентов, их коэффициента регенерации и селективности. Проблема влияния кремния и органики, содержащихся в урановых рудах, на процессы ПВ является одной из тонких задач технологии урана. Несмотря на имеющиеся многочисленные исследования, данная проблема все еще остается в числе до конца не решенных.

С другой стороны, имеются изученные факты того, что органика может не только мешать, но в ряде случаев интенсифицировать процессе подземного выщелачивания урана.

Исследования проводилось с целью поисков новых подходов к решению проблем, а именно - попытаться убрать кремнезём непосредственно из продуктивного раствора, чтобы исключить его вредное влияние на последующие переработки урана.

Настоящее время разных научных литературах ведутся многочисленные работы по интенсификации длительно текущих процессов выщелачивания, например, с помощью добавок различных окислителей.

В экзогенных процессах рудообразования важную роль играют геохимические барьеры те участки земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация, такое определение барьера дает А.И. Перельман – основатель учения о геохимических барьерах.

Практически все экзогенные рудные месторождения сформированы на том или ином геохимическом барьере. В частности, урановая минерализация может формироваться на эвапорационном (испарительном), нейтрализационном,



сорбционном и, наиболее часто – восстановительном барьере (или редокс-барьере), который принято делить на два подвида – глеевый и сероводородный.

Большинство урановых месторождений, обрабатываемых методом ПВ, относятся к т.н. песчаниковому типу и формируются на редокс-барьере, относящемся к т.н. базальному виду, сформировано на глеевом барьере, а все остальные, относящиеся к ролловому типу – на комплексном глеево-сероводородном, значительная часть урана восстанавливается сероводородом, который является продуктом биохимического восстановления содержащихся в пластовых водах сульфат-ионов тем же УРД (т.н. реакция сульфатредукции). В числе прочих условий, необходимых для формирования кондиционного уранового оруденения, по данным, требуется содержание УРД в пласте в количестве не менее 0,05% в расчете на органический углерод (C_{org}). При этом концентрация урана практически на всех песчаниковых месторождениях РУ сопоставима с концентрацией C_{org} .

На чисто глеевом барьере уран осаждается почти исключительно в форме ураноорганики, а минералы урана образуются главным образом в виде псевдоморфоз после полного разложения ее органической составляющей, тогда как под действием сероводорода происходит прямое осаждение урана из подземных вод в форме коффинита $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ и настурана UO_{2+x} .

Таким образом, органика, присутствующая в составе ПР при ПВ урана, представляет собой смесь ГК, ФК, СГК и их солей. Рассмотрим, какое влияние оказывают эти вещества на процесс ПСВ и последующие переделы.

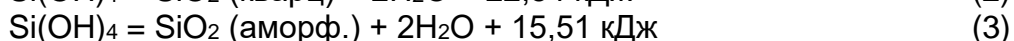
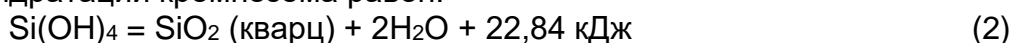
В результате исследований, проведенных ИВТ, были разработаны различные способы модифицирования ЛСТ, резко повысившие его эффективность в качестве интенсификатора процесса ПСВ урана. Однако промышленного применения данный способ не нашел, поскольку выяснилось, что в последующих переделах ФК оказывает крайне негативное влияние, отравляя иониты. Объясняется это тем, что ГК и ФК сорбируются сильноосновными анионитами (эта способность, к примеру, используется при очистке природных вод от ГК и ФК, причем для многих ионитов сорбция эта лишь частично обратима, т.е. механизм сорбции, судя по всему, сильно отличается от ионообменного. Более того, сорбированные на анионите ФК способны, в свою очередь, сорбировать цветные металлы (в частности, Fe^{3+}), причем большей частью необратимо. Так, десорбировать раствором NH_4Cl с зафиксированных на анионите ФК удастся не более 18% от общего количества сорбированного Fe^{3+} . По этой причине было решено отказаться от промышленного внедрения ФК на «Далматовском».

Негативное влияние ФК не ограничивается отравлением ионита: та часть ФК, которая способна десорбироваться с ионита, при экстракции вызывает образование гелеобразной коллоидной «межфазной взвеси» (т.н. «борода», или «3й фазы»). Известно, что ЛСТ сорбируется на ионитах обратимо (причем как на анионитах, так и на катионитах), поэтому его применение не приводит к риску их отравления.

Растворение и осаждение кремнезема в воде предполагает наличие химических реакций гидратации и дегидратации, катализируемых ионами гидроксила:

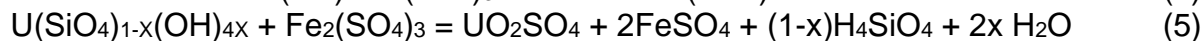


Поэтому растворимость кремнезема в воде зависит от состава донной фазы и определяется теплотой гидратации: при 250С над частично гидратированным аморфным кремнеземом она составляет 100÷130 мг/л (в зависимости от степени гидратации), над безводным аморфным кремнеземом (кварцевым стеклом) – 70 мг/л, тогда как над кристаллическим кварцем – всего 6 мг/л. Согласно данным, тепловой эффект реакций гидратации кремнезема равен:





Рассмотрим, как влияет кремнезем на процесс выщелачивания урана при ПСВ и последующие переделы. Основными урановыми минералами ролловых месторождений являются настуран и коффинит, которые при ПСВ урана выщелачиваются серной кислотой в присутствии окислителя – сульфата железа (3+), по уравнениям:



Очевидно, что на протекание реакции (4) присутствие в растворе ОКК никак не влияет, а вот на протекание реакции (5) влияет очень сильно: согласно принципу Ле Шателье – Брауна, повышение концентрации ОКК в ПР приводит к снижению скорости выщелачивания урана из коффинита.

На основании литературных данных выяснилось, что для выделения кремния могут использоваться:

Адсорбенты и поглотители	Комплексообразующие вещества	Смолы	Коагулянты
алюминия оксид	фторид калия	"Duolite" A-102 (Chemical Process Co.)	желатин
алюминия и железа гидроксиды	фтористоводородная кислота	"Geon"(B.F.Goodrich Chemical Co.) и др.	гуммиарабик
коллоидный диоксид циркония	аммония молибдат	Purolite и др.	"Separan" 2610 (Dow Chemical Co.)
магния диоксид и др.	вольфрамат натрия и др.	-	гуаровая камедь и др.

← Слабоосновные аниониты →



Аниониты подразделяются:

Сильноосновные, способные к обмену анионов любой степени диссоциации в растворах при любых значениях pH;

Слабоосновные, способные к обмену анионов из растворов кислот при pH 1 - 6

← Слабокислотные катиониты →



Проведенные исследования нами показало, в качестве соосадителя кремния возможно использовать железо, которое присутствует в продуктивном растворе. Для увеличения поглотительной ёмкости было решено перевести двухвалентное железо в трехвалентное. В качестве окислителя можно использовать перекись водорода, хотя в сложных солевых растворах и при низких значениях pH, перекись водорода



проявляет как окислительные, так восстановительные свойства. Опыты по осаждению проводили в реальном продуктивном растворе.

Соосаждение кремния с гидроксидом железа провели с предварительным добавлением в раствор перекиси водорода, для увеличения доли трехвалентного железа. Объем исходного раствора составлял 5,0 мл, продолжительность осаждения до фильтрации 30 минут. В табл. 1 представлены результаты по соосаждению кремния и урана, а в табл. 2 изменение содержания основных компонентов.

Так как при добавлении раствора щелочи происходит резкое изменение pH провели титрование ПР. В качестве титранта использовали раствор гидроксида калия концентрации 10 и 100 мг/л, который порционно приливали к 50 мл ПР. Кривые титрования представлены на рисунке 6. В один из растворов перед титрованием добавили концентрированную перекись водорода (рисунок 1 в). В ходе титрования отбиралась проба для определения концентрации элементов.

Из рисунков видно, что раствором щелочи с концентраций 100 мг/л удобно контролировать pH продуктивного раствора и проводить соосаждение кремния с гидроксидом железа и марганца. При данных значениях pH степень удаления кремния и урана увеличивается при увеличении количества осажденного марганца железа.

Критерии выбора сорбента

Наличие экспериментальных данных поведения сорбентов одного типа при использовании раствора одного состава позволяет осуществить сравнение и выбор оптимального сорбента:

- сорбционная емкость (в более узком смысле – полная динамическая обменная емкость – масса урана, сорбированного 1 т или м³ набухшего сорбента в динамическом режиме);
- кинетические характеристики сорбента, выраженные через условную скорость протекания процесса, выражающуюся в массе урана, сорбированного 1 т или м³ набухшего сорбента в одном цикле за единицу времени;
- коэффициент регенерации, отражающий долю десорбированного урана к его сорбированному количеству;
- коэффициент цикличности – количество циклов использования сорбента до момента снижения его сорбционной емкости на 20 и более процентов;
- стоимость 1 т или м³ набухшего сорбента;
- селективность сорбента.

Таблица 1.

Соосаждение кремния и урана щелочным раствором

№	Степень очистки раствора от Si, %	Степень очистки раствора от U, %	Объем H ₂ O ₂ 38,8%, мл	Объем КОН 800 г/л, мл	Объем NH ₄ OH 25%, мл	pH
1.	22,1	н/д	0	0,06	-	2,0
2.	25,7	н/д	0,06	0,06	-	2,5
3.	28,1	н/д	0,15	0,06	-	3,0
4.	34,8	н/д	0,24	0,06	-	3,0
5.	40,4	н/д	0,36	0,06	-	3,5
6.	68,5	н/д	0,51	0,06	-	4,0
7.	91,6	99,0	0	0,1	-	7,0
8.	96,8	99,7	0,1	0,1	-	7,0
9.	97,1	99,8	0,2	0,1	-	7,0



10.	98,2	99,8	0,3	0,1	-	7,0
11.	98,7	99,8	0,4	0,1	-	7,0
12.	97,9	99,8	0,5	0,1	-	7,0
13.	95,7	99,9	0,2	-	0,1	7,0
14.	96,0	99,9	0,5	-	0,1	7,0

Таблица 2.

Изменение концентрации металлов при добавлении щелочи

Элемент	Степень очистки раствора от элемента, %							
Na	-4,9	3,9	5,8	3,1	2,7	1,1	28,8	31,1
Mg	73,8	72,8	75,4	72,9	70,1	77,9	54,3	55,3
Al	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	100,0	99,8	100,0
P	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
K	-	-	-	-	-	-	6,6	20,6
Ca	37,4	41,6	38,4	29,7	31,0	40,4	29,0	27,8
Mn	98,3	99,1	99,6	99,6	99,6	99,8	99,0	99,4
Fe	79,1	95,0	98,0	98,2	98,5	99,4	98,9	99,0
Co	93,6	94,6	94,8	94,8	94,8	94,9	93,3	92,7
Ni	58,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu	73,1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Zn	97,2	97,1	96,5	100,0	99,8	90,6	100,0	100,0
Sr	27,7	34,9	36,4	34,7	36,1	38,3	32,0	32,7
Re	90,1	91,1	91,9	91,8	91,8	92,0	91,4	91,7
U	99,0	99,7	99,8	99,8	99,8	99,8	99,9	99,9
Si	91,6	96,8	97,1	98,2	98,7	97,9	95,7	96,0

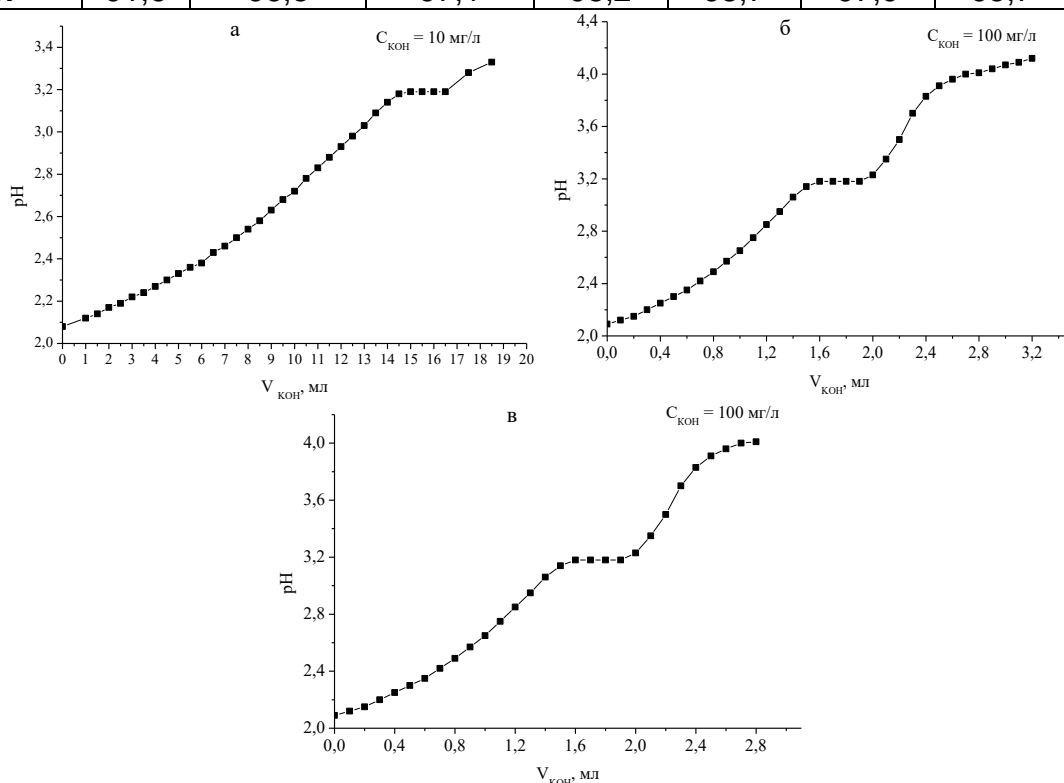
Рисунок 1 – Кривые титрования ПР раствором щелочи: а, б – 50 мл ПР, в – 50 мл ПР + 5 мл H₂O₂ (38.8%)



Таблица 3.

Осаждение кремния комплексообразующими веществами (pH 2)

	pH раствора				
	2,24	2,43	2,63	3,03	3,19
Элемент	Степень очистки раствора от элемента, %				
Na	9,1	16,7	10,4	18,4	22,8
Mg	12,4	20,7	20,3	24,2	33,1
Al	11,8	21,4	21,9	23,1	35,9
Ca	11,9	9,0	13,8	21,7	17,9
Mn	13,6	21,5	22,9	25,5	33,6
Fe	18,8	16,0	17,6	-	31,7
Co	11,3	16,8	19,2	20,6	30,2
Ni	16,7	21,4	23,8	24,0	38,1
Cu	53,6	40,8	50,6	34,7	73,0
Zn	25,2	25,2	32,1	23,0	40,1
Sr	11,1	16,9	17,9	20,7	31,3
U	12,2	18,3	18,3	21,2	41,2
Si	8,5	8,4	8,9	15,8	16,1

Таким образом, уран начинает соосаждаться быстрее и в большем количестве, чем кремний. В момент, когда достаточное количество кремния перейдет в осадок, уран уже будет весь соосажден. Подобный вариант может быть применен, если подобрать селективный растворитель для урана, тогда как кремний будет оставаться в осадке с железом и марганцем.

Вывод

Таким образом, на основе существующих и новых методов возможно создание эффективных решений для совершенствования технологии ПСВ урана за счет более тонкого управления составами продуктивных и выщелачивающих растворов, с упором на регулирование содержания кремния и органики в ПР и ВР.

При использовании этих решений в промышленной практике это может существенно интенсифицировать процессы ПСВ урана.

Список использованной литературы:

[1.] Афанасьев Г.В., Миронов Ю.Б., Пинский Э.М. Новые аспекты формирования урановых месторождений песчаникового типа // Региональная геология и металлогения, № 59, 2014, с.89-96.

[2.] Батыршаева Г.С., Полиновский К.Д. и др., К вопросу о механизме интенсифицирующего воздействия лигносульфоната и фульвенновых кислот на процесс подземного скважинного и кучного выщелачивания урана // Сборник докладов IV-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности», Алматы, 19-21 сентября 2006 г., с.193-197.

[3.] Мырзакулова Х.Д., Разуваева Т.В., Умбеткулова М.У., Дуйсебаев Б.О., Пирматов Э.А. Применение высших спиртов для снижения образования эмульсии в процессах экстракции урана из сернокислых сред // Горный информационно-аналитический бюллетень. Т.15, 2009, №12, с. 387-391



[4.] Отчёт о НИР по теме «Научно-технологическое сопровождение внедрения процесса ПСВ урана с применением перекиси водорода в качестве окислителя» (договор №27-БД-8 от 07.03.2008 г.). ТОО «ИВТ», Алматы, 2009

[5.] Добровольский В.В. Геохимическое земледование. – М.: Владос, 2008 – 208 с.

[6.] Игашева С.П., Соседков Э.С. Геология: учебное пособие к лабораторным и практическим работам для студентов, обучающихся по направлению «Строительство» / Тюмень: РИО ФГБОУ ВПО «ТюмГАСУ», 2014. – 52 с. (электронный ресурс http://www.tgasu.ru/content/tgasu_students/post-3577/files/geologiya_up_mineraly_.pdf)

[7.] Литвиненко В.Г., Мязин В.П., Доржиева А.Г. Оценка влияния содержания растворимых кремниевых кислот на сорбционное извлечение урана из рудных пульп // Вестник ЗабГУ, 2015, №7 (т.122), с.4-10.

[8.] Умбеткулова М.У., Садыков М.Ж. и др. Способ получения концентрата природного урана. Инновационный патент РК №25572 от 31.05.2011 (электронный ресурс <http://kzpatents.com/5-25572-sposob-polucheniya-koncentrata-prirodnogo-urana.html>).

[9.] Дуйсебаев Б.О., Рыспанов Н.Б. и др. Способ получения концентрата природного урана. Инновационный патент РК №25660 от 29.03.2011 (электронный ресурс <http://kzpatents.com/5-25660-sposob-polucheniya-koncentrata-prirodnogo-urana-iz-uransoderzhashhih-rastvorov.html>)

[10.] Лапицкий С.А., Алехин Ю.В., Ситникова М.В., Ильина С.М. Каскадная ультрафильтрация как метод изучения комплексообразования микроэлементов с наномолекулами РОВ природных вод // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1 (27), 2009 (электронный ресурс <http://onznnews.wdcb.ru/publications/asempg/geocol-7.pdf>)

[11.] Карпюк Л.А. Алкоксисилильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства. Дисс. кандидата химических наук Москва, 2008 – 187 с. (электронный ресурс <http://www.mgumus.chem.msu.ru/researches/Avtoreferaty/karpiouk-diss.pdf>)

[12.] Аксёнов А.В., Васильев А.А., Никитенко А.Г. Экстракционная технология извлечения меди из растворов кучного выщелачивания // Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: мат-лы IV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Иркутск, 24–25 апреля 2014 – с.48-51 (электронный ресурс http://www.istu.edu/docs/education/faculty/chemistrumetall_facultu/2014/2014.pdf)

[13.] Рыбаков А.Н., Терентьев С.Г., Пашков С.А. и др., Рябов А.С. и др. Способ подготовки кремнийсодержащих растворов к переработке. Патент РФ №2497758 от 08.02.2012 (электронный ресурс <http://www.findpatent.ru/patent/249/2497758.html>)

[14.] Санакулов К.С., Петухов О.Ф., Курбанов М. А., Исследование и разработка комбинированной технологической схемы извлечения урана из руд при ПВ. Горный журнал.– Москва, 2018.– №9. – С. 69-73.

[15.] Санакулов К.С., Аликулов Ш.Ш., Курбанов М. А. Обоснование технологии отработки запасов урановых руд с низконапорными водоносными горизонтами Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2019. – №1. – С. 12-16.

[16.] Шарафутдинов У.З., Халимов И.У., Аликулов Ш.Ш., Курбанов М. А. Исследование гидродинамических параметров при подземном выщелачивании путем физического моделирования Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2019. – №1. – С. 23-25.

[17.] Санакулов К.С., Петухов О.Ф., Шарафутдинов У.З., Курбанов М. А. Сравнительное изучение современных сильноосновных анионитов для сорбции урана Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2019. – №4. – С. 45-48.