

Турлыбекова М.Н.,^{1*} Баешов А.²

¹Абай атындағы Қазақ ұлттық педогогикалық университеті,
Алматы қ., Қазақстан

²«Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты
кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығы»,
Алматы, Қазақстан

УРАН КЕНДЕРІН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ЕРІТІНДІЛЕРМЕН ЖЕРАСТЫ ТОТЫҚТЫРУ АРҚЫЛЫ ӨНДЕУ ӘДІСТЕРІ

Аңдатпа

Бұл жұмыста заманауи уран өндірісіндегі уран минералдарын күкірт қышқылды ерітінділермен жерасты өңдеу әдісі мәселелеріне аналитикалық шолу жасалды. Құрамында төрт валентті уран бар минералдарды тотықтыру үшін темір (III) тұздары, калий перманганаты, калий және аммоний персульфаттары, хлор, гипохлориттер және хлораттар, натрий нитриті, азот және азот қышқылдары, сутегінің асқын тотығы, ауа және т.б. тотықтырғышты қолданып ерітіндіге өткізеді. Осы әдістің жүргізуде темір (III) иондарын қолданудың тиімділігі анықталды. Алдын-ала жүргізген зерттеулер арқылы түйіршікті электродтарды қолдану арқылы электрохимиялық әдіспен екі валентті темір иондарын анодты тотықтыру арқылы үш валентті темір иондарын регенерациялау мүмкіндігі көрсетілді.

Түйін сөздер: уран, атом энергиясы, жерасты шаймалау, тотықтырғыш, темір (III) иондары.

Турлыбекова М.Н.,^{1*} Баешов А.²

¹Казахский национальный педогогический университет имени Абая,
г. Алматы, Казахстан

²«Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья
Республики Казахстан», Алматы, Казахстан

МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ УРАНОВЫХ РУД ПОДЗЕМНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРНОКИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ

Аннотация

В данной работе сделан аналитический обзор проблем подземной переработки урановых минералов растворами серной кислоты в современном урановом производстве. Для окисления минералов, содержащих четырехвалентный уран, применяют соли железа (III), перманганат калия, персульфаты калия и аммония, хлор, гипохлориты и хлораты, нитрит натрия, азотную и азотистую кислоты, перекись водорода, воздух и др., с помощью которых уран переходит в раствор. Определена эффективность использования ионов железа (III) при использовании данного метода. Предварительными исследованиями показана возможность регенерации ионов трехвалентного железа путем анодного окисления ионов двухвалентного железа электрохимическим методом с использованием гранулированных электродов.

Ключевые слова: уран, атомная энергия, подземное выщелачивание, окислитель, ионы железа (III).

Turlybekova M.,¹* Bayeshov A.²

¹Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

²«National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan», Almaty, Kazakhstan

METHODS OF PROCESSING URANIUM ORES BY UNDERGROUND OXIDATION WITH SULFURIC ACID SOLUTIONS

Abstract

This paper provides an analytical review of the problems of underground processing of uranium minerals with sulfuric acid solutions in modern uranium production. To oxidize minerals containing tetravalent uranium, iron (III) salts, potassium permanganate, potassium and ammonium persulfates, chlorine, hypochlorites and chlorates, sodium nitrite, nitric and nitric acids, hydrogen peroxide, air, etc. are used, by means of which uranium passes into solution. The efficiency of using iron(III) ions when implementing this method was determined. Preliminary studies have shown the possibility of regenerating ferric ions by anodic oxidation of divalent iron ions by the electrochemical method using granular electrodes.

Keywords: uranium, atomic energy, underground leaching, oxidizer, iron (III) ions

Негізгі ережелер. Уран – жаппай қырып-жоятын атом қаруын жасаудан бастап атом энергиясын бейбіт мақсатта пайдалануға және ғылым мен техниканың қазіргі заманға қажетті салаларының қалыптасуының негізін қалаған Д.В.Менделеевтің периодтық кестесіндегі элементтерінің бірі. Уран-235 элементі ядросының ыдырауы кезінде бөлінетін энергияның мөлшері 198 МэВ жетеді, ол адамзатқа өте үлкен энергия көзі ретінде де пайдаланылып келеді [1].

Уранның ядролық тізбекті ыдырау реакциясының ашылуы уранға деген сұраныстың артуына және уран өнеркәсібінің қарқынды дамуына мүмкіншілік тудырды. Уран кендерін өндеудің негізгі мақсаты атом электр станцияларында (АЭС) үшін отын ретінде қолданылатын уранның қос тотығын және де басқа қосылыстарын алу болды.

Кіріспе. Әдетте кендерді өндеу кезінде пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық процестер қолданылады. Жоғары температуралы пирометаллургиялық процестер қара металлургияда және түсті металлургия саласында мыс, мырыш, қорғасын және басқа металдарды өндіру кезінде негізгі процестер болып табылады. Уран және басқа да сирек металдарды алу технологиясында негізгі рөл гидрометаллургиялық әдістерге беріледі [2].

Уран элементі негізінен гидрометаллургиялық әдіспен алынады. Жер қыртысындағы химиялық элементтердің едәуір бөлігі әртүрлі валентті күйдегі минерал түрінде кездеседі. Элементтердің валенттілігінің өзгеруі осы элементтердің және олардың қосылыстарының химиялық қасиеттерінің өзгеруімен қатар жүреді. Минерал құрамындағы элементтердің ерітіндіге өтуі олардың валенттілігіне байланысты. Тотығу-тотықсыздану реакциялары гидрометаллургия саласында жүретін процестердің негізін құрайды. Бұл кезде сұйық фазаның рН құрамы үлкен роль атқарады. Осы көрсетілген параметрлер және элементтің минерал құрамындағы валенттілігі арнайы технологиялық схемаларды жасауға мүмкіншілік тудырады [3-6]. Уранды жерасты минералдардан бөліп алу, жер астына күкірт қышқылды ерітінділерді жіберу арқылы іске асырылып келеді. Жерасты шаймалау (ЖШ) процесінің тиімділігі кеннің минералдану түріне байланысты. Ұңғымалық сілтісіздендіру арқылы өндірілетін кен орындарындағы негізгі уран минералдары – уран оксидтері және уран силикаттары болып табылады. Бұл минералдар құрамында уран негізінен ерігіштігі төмен төрт валентті (тотықсызданған) күйде болады. Оларды тотықтырғыштарды қолданбай ерітіндіге өткізу өте қиын [7-10].

Уранды ерітіндіге өткізу – кезінде қышқылдық, бейтарап және әлсіз сілтілі ортада тотығу қабілетін сақтайтын тотықтырғыштарды қолдану арқылы іске асырылып келеді. Бұл кезде ерітінділердің рН мәні қолданылатын тотықтырғыш заттың қабілетіне оңтайлы әсерін тигізу керек.

Материалдар мен әдістер. Құрамында төрт валентті уран бар минералдарды тотықтыру үшін темір (III) тұздары, калий перманганаты, калий және аммоний персульфаттары, хлор, гипохлориттер және хлораттар, натрий нитриті, азот және азот қышқылдары, сутегінің асқын тотығы, ауа және т.б. тотықтырғышты қолданып ерітіндіге өткізеді. Одан соң уранды ион алмастырғыш сорбция көмегімен концентрлейді, диуранаттар сілтінің немесе аммиактың сулы ерітіндісімен тұндырады және 308 (химиялық концентрат) дейін күйдіреді.

Өндірісте уран өндіруде кез келген күшті тотықтырғышты қолдануға болады, бірақ белгілі бір талаптарды орындау керек:

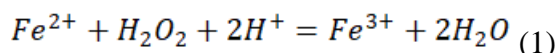
- құны салыстырмалы түрде төмен болуы;
- оңай табылуы;
- экологиялық қауіпсіздігі.

Осылайша, құрамында тотықтырғыштар бар күкірт қышқылды ерітінділерді қолдану арқылы жер астындағы уран минералдарды өңдеу уран өндірісінің ұлғаюын қамтамасыз етіп келеді.

Тотықтырғышты таңдағанда, мүмкіндігінше жерасты шаймалау кезінде тотығу-тотықсыздану реакцияларының және еру процестерінің пайда болуы жағдайларды ескеру қажет. Бүгінгі күні уран рудаларын өндеуде тотықтырғыштар ретінде: H_2O_2 , O_2 , MnO_2 , $KMnO_4$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $NaClO$, $K_2S_2O_8$, озон, хлораттар, гипохлориттер, HNO_3 , Fe^{3+} тұздары және т.б. (АҚШ-та тек H_2O_2 және O_2 пайдаланады) қолданылып келеді.

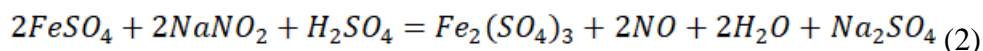
Хлораттар, озон, азот ерітіндісі ($HNO_2 + HNO_3$ қоспасы болып табылатын судағы NO_2 ерітіндісі), сондай-ақ натрий нитриті ерітіндісіндегі тотығу процесін каталитикалық жылдамдататын үш валентті темір иондары болған кезде ерекше тиімді екені анықталған [7,8]. Уранды қышқылды ерітіндіге өткізу үшін ерітіндіге темір (II) иондарын $pH > 4$ шартында белсенді тотықтыратын арнайы тотықтырғыштарды енгізу арқылы жүзеге асырылады.

Нәтижелер мен талқылаулар. Сутегі асқын тотығы темір (II) иондары үшін өте күшті тотықтырғыш болып табылады. Реакция төмендегі реакцияға сәйкес жүреді:

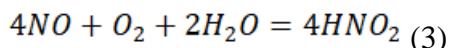


Химиялық әрекеттесу тұрғысынан H_2O_2 оттегі сияқты әрекет етеді: тау жыныстары минералдарымен жанасқанда, оттегі мен суға ыдырайды. Дегенмен, сутегі асқын тотығының концентрлі ерітіндісі жарылғыш болып табылады. Сонымен қатар, егер рудалық денеде бар қысым реакция нәтижесінде бөлінетін оттегін еріген күйде ұстау үшін жеткіліксіз болса, тотығу реакциясының жылдамдығы нашарлайды.

Натрий нитриті – уранды өндіруде қолданылатын өте тиімді тотықтырғыштардың бірі. Бұл тотықтырғыштың оң әсері келесі (2) реакциямен түсіндіріледі:



Нәтижесінде азот оксиді (NO) түзіледі, ол еріген оттегімен азот қышқылына дейін тотығады:



Түзілген азот қышқылы қайтадан тотығу процестеріне қатыса алады. Бірақ натрий нитритін қолданғанда байқалатын кемшіліктер де бар: сілтілеуден кейін ерітінділерде

қалдық қышқыл концентрациясының белгілі бір шегі бар, осы шектен төмен болғанда тотықтырғыштың әсері байқалмай қалады.

Тотықтырғыш натрий хлораты (NaClO_3) – уранның күкірт қышқылы ерітіндісінде ерітіндіге өткізу үшін бұрын кеңінен қолданылатын. Қазірде қолданыстан шыға бастаған тотықтырғыш H_2O_2 қарағанда арзанырақ және қайта өңделген кезде пайдаланылмаған NaClO_3 циклге толығымен оралады. Уранның тотығу процесін каталитикалық жылдамдататын темір (III) иондары бар кезде хлораттарды қышқыл ортада қолдану тиімді. Негізгі жыныстарда монтморилониттің едәуір мөлшері бар кезде NaClO_3 қолдануға болмайды, ол натрий иондарының қатысуымен қатты ісінеді, бұл өңдеу процесінің өнімділігінің төмендеуіне әкеледі.

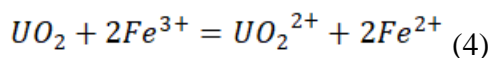
Калий перманганаты (KMnO_4) қышқыл ортада элементарлы оттегінің тез бөлінуімен ыдырайды, сондықтан тотығу тиімділігі бойынша $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KHSO_5 , H_2O_2 -ге ұқсас деуге болады. Алайда, жоғарыда айтылған тотықтырғыштардан айырмашылығы KMnO_4 қолдану ерітіндіде Mn^{2+} иондарының жинақталуы нәтижесінде оның ластануына әкеледі.

KMnO_4 негізгі кемшілігі тотықтырғыш ретінде әлсіз қышқыл және бейтарап ортада ерімейтін марганец диоксидінің түзілуі болып табылады, сондықтан, жер асты шаймалдау кезінде бұл тотықтырғыш қолданылмайды.

Уранды ЖШ жағдайында ең тиімді тотықтырғыш темір (III) иондары болып табылатыны белгілі. Осыған орай, осы табиғи тотықтырғыштың жетіспеушілігі жағдайында уран өндірісінің жылдамдығы өте төмен деңгейде болады. Осыған байланысты жекелеген блоктар мен бүкіл жерасты шахтаның өндіру мерзімі, күкірт қышқылының үлестік шығыны және дайын өнімнің түпкілікті құны күрт өседі. Темірді (III) иондарын енгізу уранды алу дәрежесін едәуір арттыруға және уранның әрбір килограммына күкірт қышқылының шығымын төмендетуге мүмкіндік береді, сонымен бірге өңдеу уақыты да қысқарады.

Бүгінгі күні жер қойнауындағы уранды тотықтыру үшін руда құрамындағы темірді пайдалану ең қарапайым, ең тиімді және арзан жолы болып табылады. Бұл әдістің қарапайымдылығы кендерді шаймалау кезінде уранмен бірге темір иондарының өтуіне байланысты ерітіндідегі темір (III) иондарының мөлшері де біртіндеп артады.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде уран (IV) ерігіш уранил сульфатына (UO_2SO_4) өтеді. Уранды шаймалауға әсер ететін бірнеше технологиялық параметрлер бар. Олар: кеннің гранулиметриялық құрамы, қышқылдығы, тотықтырғыш потенциалы, температурасы және т.б. тотықтырғыш қасиеті, әдетте $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ қатынасымен реттеледі. Ерітін уран (VI) сульфат қосылыстарына дейін тотығуы үшін темір (III) иондарының болуы қажет.



Теориялық және практикалық есептеулердің нәтижесіне сүйенсек, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ күкірт қышқылындағы ерітіндісі түрінде Fe^{3+} иондарын шаймалау ерітіндісіне қолдан қосу, айтарлықтай қымбатқа түседі, оның ішінде шығынның 50%-ы күкірт қышқылына кетеді. Тотықтырғыш ретінде оттегімен Fe^{3+} иондары оларды регенерациялаған жағдайда ғана бәсекеге түсе алады. Темір (III) иондарын регенерациялау тотықтырғыш ретінде оның маңызды артықшылығы болып табылады, ал оны регенерациялау көптеген химиялық, билхимиялық және электролитикалық әдістермен жүзеге асырылады [11].

Ерітіндіде екі және үш валентті темір иондарының болуы қайтымды тотығу тотықсыздану жүйесінің қалыптасуына мүмкіншілік туғызады. Үш валентті темір иондарының күкірт қышқылы ерітіндісінде болуы, төрт валентті уран минералдарының тотықтыру процессін жылдамдатып, уран иондарының ерітіндіге өтуіне жағдай тудырады.

Уран иондарының ерітіндіге өту жылдамдығы темір (III) иондарының концентрациясына байланысты болғандықтан, оның мөлшері инертті электродтағы «red-ox» потенциалын

өлшеу арқылы іске асырылып отырылады. Нернст теңдеуі бойынша платина электродының потенциал мәні үш валентті темір иондарының концентрациясына тікелей тәуелді:

$$E_{red/ox} = E_{red/ox}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (5)$$

мұнда, $E_{red/ox}$ - платина электродына орныққан потенциалының мәні; $E_{red/ox}^0$ - темір (II)-темір (III) жұбының стандартты потенциалы; $[Fe^{2+}]$ және $[Fe^{3+}]$ - екі және үш валентті темір иондарының потенциалдары.

Уран жерасты минералдарын өңдеу барысында, күкірт қышқылы ерітіндісіндегі темірдің үш валентті иондарының концентрациясын ерітіндінің «red-ox» потенциалын өлшеу арқылы және Нернст теңдеуі бойынша анықтауға болады. Ал темір (III) иондарының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі мөлшері уранның ерітіндіге өту процесін бақылап отыруға мүмкіншілік береді.

Біздің алдын-ала жүргізген зерттеулеріміз, түйіршікті электродтарды қолдану арқылы электрохимиялық әдіспен екі валентті темір иондарын анодты тотықтыру арқылы үш валентті темір иондарын регенерациялауға болатындығын көрсетті [12,13]. Алдағы зерттеу жұмыстарымызда осы бағытта жүргізуді жоспарлап отырмыз.

Қорытынды. Әдебиетте келтірілген мәліметтер бойынша, уран минералы құрамы оның төрт және алты валентті қосылыстарынан тұратындығы анықталған. Алты валентті уран қосылысынан тұратын минералдар күкірт қышқылды ерітінділерде жақсы еритіндігі, ал төрт валентті қосылысы өте нашар, тіпті ерімейтіндігі белгілі екен. Сол себепті жерасты уран минералдарын ерітіндіге өткізу үшін төрт валентті уранды тотықтырып, жақсы еритін алты валентті қосылыстарына өткізу қажет. Тотығу процесі үш валентті темір иондары бар кезде жақсы жүретіндігі көрсетілген. Өндірісте әртүрлі тотықтырғыштардың қолданылатындығы және олардың түрлері келтірілген.

Темір үш валентті қосылысын электрохимиялық жолмен регенерациялау арқылы уран өнріісін дамыту болашағы бар ғылыми бағыт екендігі көрсетілген.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі:

1. Дж. Кац, Е.Рабинович. Химия урана. Пер. с англ. Издательство иностранной литературы, Москва, 1954.
2. И.С.Тураев, И.И.Жерин. Химия и технология урана: Учебное пособие для вузов. ЦНИИАТОМИНФОРМ, Москва, 2005.
3. Мамилов В.А., Петров Р.П., Шушания Г.Р. /Добыча урана методами подземного выщелачивания. - М.: Атомиздат. - 1980. - 248с.
4. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шекеева Б.Ж., Боранбаев Б.Ж. Подземное выщелачивание урана (обзор) // Химический журнал Казахстана. - 2008.-№2.- С. 5-28.
5. Носков М.Д. Добыча урана методом скважинного подземного выщелачивания. / Северск: Изд-во СТИ НИЯУ. МИФИ. - 2010. -83 с.
6. Филиппов А.П., Нестеров Ю.В., Носов В.Д. Опытнo-промышленное использование подземного выщелачивания урана с использованием $HN02$ в качестве окислителя // Горный журнал. - 2004. № 10. -С. 5255.
7. Садыков Р.Х. «Подземное выщелачивание урана за рубежом. Растворители и окислители при ПВ урана и средства подачи газообразных окислителей в пласт» /Инф. Вып. №79. М., ЦНИИАтоминформ, 1986 г. (обзор составлен во ВНИИЛ).
8. Пастухов А.М. Применение искусственных окислителей для интенсификации процесса подземного выщелачивания урана/ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина». Екатеринбург. - 2013. – С.34.
9. Разработка ресурсосберегающей технологии управляемой природной переработки минеральных отходов урановых рудников». /М.: РУДН. 2011.-193 с.

10. Сатыбалдиев Б.С., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.М. Оценка эффективности использования фильтрационного выщелачивания для извлечения урана из урановой руды // Вестн. КазНУ. Сер. хим. - 2013. - No.3 (79). - С.23-27.

11. Wu, X., Lv, C., Yu, S., Li, M., Ye, J., Zhang, X., & Liu, Y. Uranium (VI) removal from aqueous solution using iron-carbon micro-electrolysis packing. *Separation and Purification Technology*. - 2019. - 116104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116104>

12. Баешов А., Баешова А.К., Юсупов Х.А., Мырзабеков Б.Э. Способ окисления ионов двухвалентного железа. Патент РК на полезную модель №5662 от 24.09.2020.

13. Баешов А., Баешова А.К., Жұмабай Ф.М. Формирование гидроксида железа (II) в водных растворах под действием переменного тока с использованием двух его полупериодов. *Международный научно-практический журнал «Глобальная наука и инновации 2020: Центральная Азия»*, серия «Химические науки», - 2020. - № 5(10). - С.12-17.

References:

1. Dzh. Кас, E.Rabinovich. *Himiya urana. Per. s angl. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva, 1954.*

2. I.S.Turaev, I.I.Zherin. *Himiya i tehnologiya urana: Uchebnoe posobie dlya vuzov. CNIATOMINFORM, Moskva, 2005*

3. Mamilov V.A., Petrov R.P., Shushaniya G.R. */Dobycha urana metodami podzemnogo vyshelachivaniya. - M.: Atomizdat. - 1980. - 248s.*

4. Ergozhin E.E., Muhitdinova B.A., Shekeeva B.Zh., Boranbaev B.Zh. *Podzemnoe vyshelachivanie urana (obzor) // Himicheskij zhurnal Kazahstana. - 2008. - N°2. - С. 5-28.*

5. Noskov M.D. *Dobycha urana metodom skvazhinnogo podzemnogo vyshelachivaniya. / Seversk: Izd-vo STI NIYaU. MIFI. - 2010. -83 s.*

6. Filippov A.P., Nesterov Yu.V., Nosov V.D. *Opytno-promyshlennoe ispolzovanie podzemnogo vyshelachivaniya urana s ispolzovaniem HN02 v kachestve okislitelya // Gornyj zhurnal. - 2004. N° 10. -С. 5255.*

7. Sadykov R.H. «Podzemnoe vyshelachivanie urana za rubezhom. Rastvoriteli i okisliteli pri PV urana i sredstva podachi gazoobraznyh okislitelej v plast» /*Inf. Vyp. N°79. M., CNIAtominform, 1986 g.(obzor sostavlenn vo VNIII).*

8. Pastuhov A.M. *Primenenie iskusstvennyh okislitelej dlya intensivatsii processa podzemnogo vyshelachivaniya urana/ FGAOU VPO «Uralskij federalnyj universitet im. pervogo Prezidenta Rossii B.N.Elcina». Ekaterinburg. - 2013. - 34 s.*

9. *Razrabotka resursosberegayushej tehnologii upravlyaemoj prirodnoj pererabotki mineralnyh othodov uranovyh rudnikov». /M.: RUDN. 2011.-193 s.*

10. Сатыбалдиев Б.С., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.М. Оценка эффективности использования фильтрационного выщелачивания для извлечения урана из урановой руды // Вестн. КазНУ. Сер. хим. - 2013. - No.3 (79). - С.23-27.

11. Wu, X., Lv, C., Yu, S., Li, M., Ye, J., Zhang, X., & Liu, Y. Uranium (VI) removal from aqueous solution using iron-carbon micro-electrolysis packing. *Separation and Purification Technology*. - 2019. - 116104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116104>

12. Баешов А., Баешова А.К., Юсупов Х.А., Мырзабеков Б.Э. Способ окисления ионов двухвалентного железа. Патент РК на полезную модель №5662 от 24.09.2020.

13. Баешов А., Баешова А.К., Жұмабай Ф.М. Формирование гидроксида железа (II) в водных растворах под действием переменного тока с использованием двух его полупериодов. *Международный научно-практический журнал «Глобальная наука и инновации 2020: Центральная Азия»*, серия «Химические науки», - 2020. - № 5(10). - С.12-17.