© Б.О. Дуйсебаев, А.С. Мукушева,
Г.С. Батыршаева,
К.Д. Полиновский, 2008

УДК 622.7

Б.О. Дуйсебаев, А.С. Мукушева, Г.С. Батыршаева,
К.Д. Полиновский

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРОКСОСЕРНЫХ КИСЛОТ ПРИ ПСВ УРАНА

Семинар № 15

До 1970-х годов на заводах развитых стран при сернокислотном ПСВ урана использовался целый ряд окислителей – кислород и кислородсодержащие газы (в том числе воздух), пероксосоединения (пероксид водорода, пероксосерные кислоты и их соли, пероксобораты), соединения поливалентных элементов – железа (3+), марганца (4+ и 7+), хлора (0, 1+ и 5+) и др. /1-5/. Однако с течением времени многие из ранее широко применявшихся окислителей вышли из употребления. Так, соединения марганца в настоящее время практически применяются по причине высокой стоимости и сложности регенерации [2], а соединения хлора – потому, что одним из продуктов их разложения являются ионы Cl^-, которые резко повышают коррозионные свойства раствора и, кроме того, согласно [6], при сорбции урана из продуктивных растворов являются конкурентами комплексов $UO_2(SO_4)_x^{y-}$, поэтому их количество в продуктивном растворе желательно минимизировать.

По данным [7], на основной стадии процесса ПСВ (стадии активного выщелачивания) наиболее эффективным индивидуальным окислителем урана является железо (3+). При этом, при условии его регенерации в оборотных растворах, железо (3+) является и самым дешевым окислителем. Следует отметить, что искусственное введение в раствор соединений железа (3+) при-меняется довольно редко, потому что на многих месторождениях вмещающие породы содержат значительное количество гидроксидов железа (3+) в виде минералов лимонита и гётита, которые при сернокислотном ПСВ растворяются в продуктивном растворе с образованием сульфата железа (3+) в количестве, достаточном для эффективного протекания процесса ПСВ.

Недостатками железа (3+) как окислителя являются:

А) невозможность применения при кислотно-бикарбонатном ПСВ, а также в период закисления при сернокислотном ПСВ, а по причине склонности к гидролизу, в результате чего при pH≥2,0-2,5 начинается осаждение железа (3+) в виде основного сульфата $FeOHSO_4$

Б) недостаточная эффективность при вскрытии пирита, в результате чего железо (3+) не может обеспечить эффективное выщелачивание урана в тех случаях, когда урановые минералы экранированы пиритом;

В) Загрязнение товарного десорбата вследствие частичного перехода в него железа (3+) из продуктивного раствора.

Наиболее экономически целесообразно при сернокислотном ПСВ урана использовать железо (3+) в качестве окислителя на стадии активного выщелачивания, а на стадии закисления и, в ряде случаев (например, при наличии

экранирования урановых минералов пиритом), на стадии доизвлечения использовать другие окислители, в первую очередь пероксосоединения.

В странах с жестким экологическим законодательством в качестве окислителей в настоящее время применяются почти исключительно пероксид водорода, а также кислород и кислородсодержащие газы. При этом выбор окислителя определяется спецификой конкретного месторождения.

Наиболее доступным и дешевым окислителем, безусловно, является кислород воздуха, главным недостатком которого является малая растворимость в воде (согласно [8], при 25^0С и давлении 1 атм в 1 л воды в атмосфере чистого кислорода растворяется 40,4 мг кислорода, а в атмосфере воздуха, согласно [9] – 8,25 мг).

Согласно закону Генри, растворимость газов пропорциональна их парциальному давлению, поэтому использование кислорода перспективно только в случае его закачки в скважины под давлением (лучше всего – на глубину продуктивного горизонта). По данным [10, 11], кислород обычно вводится в забой скважины на глубину подачи раствора выщелачивания, что требует оборудования раздельной линии для кислорода к каждой закачной скважине. Подача кислорода в скважину обычно осуществляется с помощью диспергаторов. Лишь эффективно функционирующий диспергатор, обеспечивающий получение очень мелких пузырьков (меньше размера пор рудного слоя), позволяет уменьшить развитие газовой кольматации.

Пероксид водорода является весьма эффективным и экологически совершенно безопасным окислителем (единственными продуктами его распада являются вода и кислород), однако он имеет ряд крупных недостатков. Так, согласно [10, 11], высокая стоимость пероксида водорода, а также практическая невозможность его рециркуляции привели к тому, что он стал основной статьей затрат на большинстве действующих участков, использующих этот окислитель. Добавка пероксида водорода к раствору H_2SO_4 настолько повышает коррозионные свойства раствора, что обычные марки нержавеющих сталей не выдерживают его воздействия. Кроме того, использование пероксида водорода как окислителя требует тщательного контроля значения pH раствора во избежание образования малорастворимого пероксида уранила.

Следует отметить, что разложение пероксида водорода в кислотных растворителях протекает медленнее, чем в щелочных, однако при кислотном ПСВ в оборотных растворах практи-чески всегда присутствуют в заметных количествах ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}, которые являются эффективными катализаторами распада пероксида водорода. При ПСВ урана, как правило, раствор имеет pH=1-2 и содержит ≥0,25 г/л $Fe_{общ}$ (в большинстве случаев ≥1 г/л), причем пероксид водорода применяется в концентрации 0,3-1,0 г/л. Согласно данным /12/, скорость каталитического распада пероксида водорода почти прямо пропорциональна концентрации ионов железа и почти не зависит от концентрации пероксида водорода. При этом в растворе, содержащем всего 0,28 г/л Fe^{3+} при pH=1-2 скорость распада H_2O_2 равна (6-:-8)×10^{-6} М/с. В таком случае при начальной концентрации в растворе 1 г/л = 0,0294 М H_2O_2 время его полного распада составит 3700-4900 сек. Таким образом, при ПСВ пероксид водорода успевает полностью разложиться на воду и кислород в течение первых же десятков минут, т.е. рабочий раствор, по сути, является раствором кислорода в воде.

Как следует из вышеизложенного, для закачки в скважины кислорода или кислородсодержащих газов требуется дорогостоящее оборудование (т.е. име-ют место значительные капитальные затраты), однако текущие затраты на окислитель минимальны. При использовании в качестве окислителя пероксида водорода капитальные затраты невелики, однако высоки текущие затраты. По этой причине на месторождениях с высокой восстановительной емкостью пласта (т.е. содержащих большое количество органических веществ и/или сульфидов), для отработки которых требуется большое количество окислителя, наиболее экономически целесообразно применение кислорода или кислородсодержащих газов, а на месторождениях с низкой восстановительной емкостью пласта – пероксида водорода.

Пероксосерные кислоты (далее ПСК) в настоящее время практически не применяются при ПСВ урана по причине химической нестойкости, а их соли (пероксосульфаты) – по причине более высокой стоимости по сравнению с пероксидом водорода (в пересчете на стоимость единицы активного кислорода). Однако высокая стоимость пероксосульфатов связана с технической сложностью их выделения в чистом виде, а проблема химической нестойкости ПСК перестает быть актуальной в случае их производства непосредственно на месте последующего применения.

В настоящее время существует три основных способа производства пероксида водорода – один электрохимический (электролитический) и два химических (антрахиноновый и изопропаноловый) [13, 14]. Электрохимический способ производства пероксида водорода заключается в нижеследующем: раствор серной кислоты или кислого сульфата аммония с концентрацией 500-600 г/л подвергают электролизу (с образованием в растворе, соответственно, пероксосерных кислот (пероксодисерной $H_2S_2O_8$ и пероксомоносерной H_2SO_5) либо пероксосульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, а затем отработанный анолит подвергают гидролизу с образованием пероксида водорода, который затем выделяют путем дистилляции в виде 27-30 %-ного раствора. Кубовый остаток разбавляется водой и возвращается на электролиз.

При сернокислотном варианте процесса протекают следующие реакции:

$$2H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + H_2\uparrow \text{ (электролиз)} \quad (1)$$

$$X_2S_2O_8 + H_2O = X_2SO_4 + H_2SO_5 \quad (2)$$

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2 \quad (3)$$

Согласно [15], в результате электролиза раствора, содержащего 600 г/л H_2SO_4, образуется анолит, содержащий ≈315 г/л $H_2S_2O_8$, ≈5 г/л H_2SO_5 и ≈280 г/л H_2SO_4. Расчет показывает, что после его гидролитического разложения по уравнениям (2, 3) в растворе образуется 600 г/л H_2SO_4 и ≈57 г/л H_2O_2. На производство 1 т 30 %-го H_2O_2 расходуется 15-20 кг серной кислоты, 0,4-1,1 г платины (в результате износа платиновых анодов), 3700-4200 кВт×ч (=13-15 ГДж) электроэнергии и 19-21 ГДж тепловой энергии (пара). При этом непосредственно на электролиз расходуется 2750-2900 кВт×ч (9,8-10,5 ГДж), или 29-31% от общих энергозатрат.

Таким образом, электрохимический способ является весьма энергоемким, что и является его основным недостатком, поэтому в настоящее время он применяется преимущественно в районах с дешевой электроэнергией. Так, если в 1950-х годах электрохимическим способом производилось около 80 % пероксида водорода, то в начале 1980-х – всего около 20 % [13, 14].

При ПСВ урана в рабочий раствор вводится не более 1 г/л пероксида водоро-

да, при этом основным выщелачивающим агентом является серная кислота. Напрашивается вывод о том, что в качестве окислителя при ПСВ урана вместо пероксида водорода экономически более целесообразно применять отработанный анолит с электролиза серной кислоты. При этом, поскольку электроэнергия расходуется только на электролиз, общие энергозатраты (в пересчете на 1 т 30 %-го H_2O_2) составляют всего 2750-2900 кВт×ч электроэнергии, т.к. затраты тепловой энергии (пара) отсутствуют, Серная кислота после протекания реакций (2, 3) полностью возвращается в процесс, поэтому затраты серной кислоты также отсутствуют. Затраты платины (в пересчете на 1 т 30 %-го H_2O_2) не изменяются и составляют 0,4-1,1 г/т.

Предварительный расчет показывает, что себестоимость данного окислителя (в пересчете на единицу активного кислорода) примерно в 1,5 раза ниже, чем пероксида водорода, а срок окупаемости при замене пероксида водорода на отработанный анолит не превышает 3 лет. Поскольку продуктами гидролиза отработанного анолита с электролиза серной кислоты являются только пероксид водорода и серная кислота, с точки зрения экологической безопасности он ничем не уступает ныне используемой смеси серной кислоты с пероксидом водорода.

Как указано выше, при гидролизе отработанного анолита образуется 600 г/л H_2SO_4 и ≈57 г/л H_2O_2, т.е. на 1 г H_2SO_4 приходится ≈0,095 г H_2O_2. При ПСВ урана обычно используют выщелачивающие растворы, содержащие 5-10 и более г/л H_2SO_4. При разбавлении отработанного анолита до заданной концентрации по серной кислоте раствор после полного протекания гидролиза будет содержать ≈0,47-0,95 г/л H_2O_2. Как указано выше, при ПСВ урана, как правило, раствор содержит 0,3-1,0 г/л H_2O_2, т.е. содержание окислителя в разбавленном до требуемой концентрации отработанном анолите вполне достаточно для эффективного протекания процесса ПСВ урана.

Дополнительными преимуществами ПСК перед пероксидом водорода являются большая безопасность в эксплуатации (в отличие от концентрированного пероксида водорода, отработанный анолит не взрывоопасен) и мобильность.

Как указано выше, при ПСВ урана в качестве окислителя наиболее экономически целесообразно на стадии активного выщелачивания использовать железо (3+), а пероксосоединения – на стадии закисления и, в ряде случаев, стадии доизвлечения. В случае использования пероксида водорода для его введения в пласт требуется подведение к каждой ячейке трубопровода, который на стадии активного выщелачивания (т.е. основной стадии процесса) будет бездействовать. Установка для производства ПСК имеет сравнительно небольшой размер и может быть сделана возимой (например, на прицепе грузовика). Поскольку процесс отработки различных блоков месторождения методом ПСВ осуществляется поочередно, установки по производству ПСК, по мере необходимости, могут перевозиться с

Эксперименты по фильтрационному выщелачиванию урановой руды с применением ПСК в качестве окислителя, проведенные в подразделениях НАК «Казатомпром», позволили уже на стадии закисления повысить извлечение урана с 68 до 77 %, причем максимальная концентрация урана в продуктивном растворе наблюдалась в интервале pH=3,4-4,3 (т.е. в период, когда применение железа (3+) в качестве окислителя невозможно). При этом наблюдалось извлечение в раствор из руды совместно с ураном молибдена, вольфрама, ванадия и других редких элементов.

Институтом высоких технологий НАК «Казатомпром» подана заявка на способ получения раствора для извлечения цвет-

ных (в том числе редких, рассеянных и радиоактивных) металлов из руд методами кучного и подземного выщелачивания, предусматривающая производство окислителя непосредственно на месте последующего использования путем электролиза, причем исходным сырьем для производства окислителя является серная кислота.

В 2007 году ИВТ НАК Казатомпром планирует изготовление лабораторной установки по получению ПСК и проведение с ее использованием укрупненной серии лабораторных экспериментов по фильтрационному выщелачиванию урановой руды.

Выводы

1. Наиболее экономически целесообразно при сернокислотном ПСВ урана на стадии активного выщелачивания в качестве окислителя использовать железо (3+), а на стадии закисления и, в ряде случаев, на стадии доизвлечения – пероксосоединения.

2. При кислотно-бикарбонатном ПСВ урана наиболее экономически целесообразно использовать в качестве окислителя пероксосоединения в течение всего периода отработки.

3. С точки зрения экономики и техники безопасности более целесообразно применение в качестве окислителя не пероксида водорода, а ПСК, производимых на месте последующего применения путем электролиза серной кислоты. Себестоимость данного окислителя (в пересчете на единицу активного кислорода) примерно в 1,5 раза ниже, чем пероксида водорода.

4. С точки зрения экологической безопасности данный окислитель не уступает ныне используемой смеси серной кислоты с пероксидом водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кац Дж.* Химия урана. – М., 1951.
2. *Зефиров А.П.* Заводы по переработке урановых руд в капиталистических странах. М., 1962.
3. *Вдовенко В.М.* Современная радиохимия. М., 1969.
4. *Патент* Англии №1595073.
5. *Кинетика* сернокислотного выщелачивания урановой руды оксоном.// «Metall», 1984, 38, №2, сс.121-126.
6. *Мамилов В.А.* Добыча урана методом подземного выщелачивания. М., 1980.
7. *Каневский Е.А.* «Физико-химические основы выщелачивания урана из руд» (Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук), М., 1964.
8. *Рабинович В.А.* Краткий химический справочник. Л., 1978.
9. *«Справочник* химика», М., 1964, т.3.
10. *Савченко Г.А. и др.* Типовая инструкция по геотехнологии добычи урана на месторождениях, отрабатываемых методом СПВ. 2002 г., Разработано РУМЦ «Геотехнология».
11. *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.
12. *Сычев А.Я.* «Гомогенный катализ соединениями железа», Кишинев, 1988.
13. *Краткая* химическая энциклопедия, т.1, М., 1961.
14. *Химический* энциклопедический словарь, М., 1983.
15. *«Справочник* по электрохимии», Л., 1981. ГИАБ

Коротко об авторах

Дуйсебаев Б.О., Мукушева А.С., Батыршаева Г.С., Полиновский К.Д. – Институт высоких технологий, НАК «Казатомпром», г. Алматы.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 15 симпозиума «Неделя горняка-2007». Рецензент д-р техн. наук, проф. *В.В. Мельник.*