

УДК 622.775

**А.С. Мукушева, Е.Е. Жатканбаев, А.Т. Мылтыкбаева,  
Ю.Г. Никитина, Э.А. Пирматов, М.А. Рахметов**

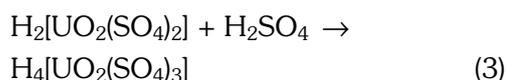
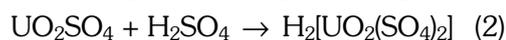
### **КИСЛОТНО-БИКАРБОНАТНЫЙ СПОСОБ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА ИЗ КАРБОНАТНЫХ РУД**

*Проведены исследования по выщелачиванию урана из карбонатных руд серной кислотой.*

*Ключевые слова: уран, серная кислота, сульфат кальция, кольматация, карбонатный метод, растворитель, угольная кислота.*

**В** настоящее время в Казахстане уран добывают сернокислотным методом. Серная кислота эффективно выщелачивает уран. Преимущества и недостатки обусловлены тем, что растворяется больше пустых пород, в отличие от щелочных растворителей и, следовательно, извлекает больше урана.

Серная кислота реагирует с окисленным ураном с образованием растворимого анионного комплекса согласно следующим уравнениям:



Кислота растворяет также значительное количество таких опасных продуктов, как торий и другие токсичные металлы, но меньше радия и селена. Также возникают проблемы восстановления водоносного горизонта после отработки.

Пригодность месторождения для кислотного процесса определяется стоимостью расходуемой кислоты и масштабом развития кольматации пласта сульфатом кальция и обра-

зующимся при разложении кальцита углекислым газом.

При повышенном содержании карбонатов в рудах при сернокислотном выщелачивании увеличивается кольматация сульфатом кальция и углекислым газом. Она может быть уменьшена путём постепенного увеличения концентрации кислоты. По оценке отдельных исследователей сульфат кальция представляет более серьёзную проблему, чем  $\text{CO}_2$ , так как последний имеет высокую растворимость на реальных участках из-за давлений в пласте.

Увеличение объемов добычи урана и вовлечение в отработку месторождений с более высоким содержанием карбонатов определяет необходимость разработки альтернативных методов ПСВ урана. К таким методам относится карбонатный метод. Все используемые в настоящее время щелочные растворители содержат карбонат-бикарбонат — ионы, которые с окислом урана образуют растворимый анионный комплекс. Отношение бикарбоната к карбонату может быть увеличено введением угольной кислоты или уменьшением содержания иона гидроксида.

На ранней стадии эксплуатации подаваемые в пласт растворы имеют значение рН от 6,5 до 10. В настоящее время преобладает тенденция использовать нейтральные или только умеренные по щелочности растворители, избегать применения растворов с рН 9, кроме каких либо особых случаев. При более низких значениях рН может отмечаться замедленное растворение урана, однако геохимическое воздействие на недра сводится к минимуму, что облегчает обычно последующее восстановление водоносного горизонта, снижает, как правило, развитие явления кольматации и сокращает расход реагента. По сравнению с кислотами, щелочные растворители обеспечивают лучшую селективность по урану и могут использоваться на месторождениях, имеющих повышенные содержания карбонатов (кальцита). При содержании в рудах карбонатов более 1 – 2 % нецелесообразно использовать кислотные растворители; такие руды должны обрабатываться с применением щелочных растворителей.

Щелочные растворители часто обеспечивают меньшее извлечение урана по сравнению с кислотой.

Основной недостаток карбонат-бикарбоната натрия как растворителя в том, что он обладает свойством вызывать набухание монтмориллонита и кольматировать поры. Натрий имеет высокую энергию гидратации, поэтому вода входит в состав глин там, где кальций замещен натрием. Будучи одновалентным катионом, он не удерживает достаточно прочно (как кальций и магний) микроструктурные прослойки глин. Ионы аммония и калия вызывают меньшее набухание, так как у них меньшая энергия гидратации.

Натрий-карбонат-бикарбонат может использоваться там, где содержа-

ние натрия в подземной воде повышенное или там, где степень набухания глин невелика (в случае присутствия в недрах каолинита). Отдельные компании успешно борются с набуханием глин путём поддержания значения рН, близкого к нейтральному. Объясняется это, возможно, тем, что в этом случае меньше катионообменных мест занято натрием, а значительная их часть замещена на ион водорода. Однако этот приём не всегда даёт положительный результат.

В настоящее время благодаря сравнительно низкой стоимости к небольшому влиянию на проницаемость аммоний-карбонат-бикарбонатные реагенты широко распространены.

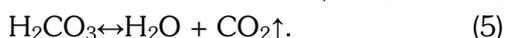
На стадии опытных испытаний и промышленной отработки использовались растворы с рН до 9—10. Раствор содержит 5,3 г/л карбоната натрия или 4,1 г/л бикарбоната натрия.

Карбонат-бикарбонат калия весьма привлекателен по технологическим и экологическим аспектам. Он не вызывает набухания глин. Калий обычно содержится в подземных водах, так что его присутствия в недрах после выщелачивания не изменяет потенциальных возможностей использования воды. Однако высокая стоимость карбонат-бикарбоната калия ограничивает его использование.

Поддерживаемое значение рН и концентрация карбонат-бикарбоната калия должны быть подобны тем, которые приняты для аммоний или натрий карбонат-бикарбонатов. Для получения растворов требуется 6,9 г/л карбоната калия или 4,9 г/л бикарбоната калия.

Как известно, при кислотном выщелачивании пластовых месторождений в результате взаимодействия содержащихся в отложениях карбонатов с раствором серной кислоты образуется углекислый газ. Количество

образующегося газа зависит от содержания карбонатов в горной породе и от концентрации поступающего в пласт раствора серной кислоты, которая при этом нейтрализуется с образованием сернокислого кальция:

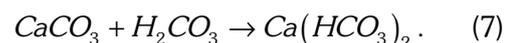


Взаимодействие карбонатов и серной кислоты протекает в закрытой системе в условиях полного насыщения пласта водой при пластовом давлении, равном гидростатическому напору в данной точке. Образующийся углекислый газ в условиях высокого давления и насыщения пласта водой полностью растворяется. Допускается, что растворенный  $\text{CO}_2$  находится в виде  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Угольная кислота частично гидратирует и диссоциирует на ионы (диссоциация I и II ступеней).

В результате в растворе устанавливается подвижное равновесие:



Угольная кислота вступает во взаимодействие с содержащимися в горных породах карбонатами:



Вследствие этого карбонаты в значительных количествах переводятся в раствор, так как кислые углекислые соли обладают хорошей растворимостью. Например, кислый углекислый кальций при  $25^\circ\text{C}$ . и давлении 14 атм. растворяется в воде в количестве 4,3 г/л.

Допустим, что во взаимодействие с карбонатами вступает половина образующейся угольной кислоты. Остальная же ее часть находится в диссоциированном состоянии в виде ионов согласно формуле (6). Тогда при обработке 1 т горной породы с содер-

жанием карбонатов, равным 1 %, образуется и перейдет в раствор примерно 8,1 кг  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , что достаточно для насыщения около 1,9 м<sup>3</sup> воды.

Кроме карбонат-ионов, в зоне нагнетательной скважины в растворе содержатся сульфат-ионы, которые также вступают во взаимодействие с водород-ионом, образуя ион  $\text{HSO}_4^-$  и сдвигая равновесие, приведенное в формуле (6), вправо. Это приводит не только к повышению растворимости  $\text{CO}_2$  в воде, но и к усилению растворимости карбонатов вследствие накопления ионов  $\text{HCO}_3^-$  и к образованию кислого сернокислого кальция, также обладающего высокой растворимостью в воде.

Таким образом, в пласте в области влияния нагнетательной скважины в начальный период ее работы формируется обстановка, характеризующаяся довольно отчетливо выраженной зональностью. Вблизи скважины располагается сернокислотная зона, в пределах которой легко растворимые компоненты, в основном карбонаты, разлагаются с образованием углекислого газа и новых плохо растворимых в воде продуктов. За сернокислотной зоной находится бикарбонатная зона, формирование которой связано с угольной кислотой, способствующей образованию хорошо растворимых в воде кислых солей. Далее следует зона первичной обстановки. Данный эффект был положен в основу малореагентного метода выщелачивания урана который заключается в выщелачивании урана раствором с содержанием серной кислоты в пределах 3 — 7 г/л. Значение pH раствора поддерживают в пределах 5-7.

Однако вблизи разгрузочной скважины вследствие падения пластового

давления бикарбонатная зона разрушается. Кислые соли при этом разлагаются с образованием нейтральных солей (карбонатов и сульфатов), выпадающих в осадок, и углекислого газа, выделяющегося из раствора. На этот процесс накладывается гидролиз сернокислых солей (в основном железа), которые образуются в сернокислотной зоне, с выпадением в осадок соответствующих гидроокислов. Выпадающие в осадок карбонаты, сульфаты и гидроокислы увлекают за собою частицы каолинита и сернокислого кальция, приносимые в прифилтровую зону потоком растворов. В результате происходит ее физико-химическая коагуляция.

Описанные явления будут иметь место в пласте между нагнетательной и разгрузочной скважинами до полной переработки карбонатов и сульфидов, т.е. до полного закисления пласта, что выразится в подходе к разгрузочной скважине сернокислотной зоны.

Из вышеизложенного следует, что при сернокислотном выщелачивании закисление пласта необходимо начинать слабыми рабочими растворами.

Следует, однако, указать на то, что при применении слабых растворов процесс закисления и отработки пласта займет весьма значительный промежуток времени. Устранить указанный недостаток можно путем интенсификации откачки растворов из разгрузочных скважин и увеличения подачи их в нагнетательные скважины, т.е. путем повышения действительной скорости движения растворов в пласте.

В процессе используется раствор угольной кислоты с концентрацией, достаточной для поддержания рН раствора ~ 7. Максимальная концентрация не должна превышать значения, при котором количество образующегося карбоната кальция будет выше его рас-

творимости в растворе выщелачивания; в противном случае произойдет образование осадков. Максимальная концентрация угольной кислоты варьируется широко в зависимости от количества кальция в залежи, типа используемой воды для приготовления растворов, отношение объёма закачиваемого раствора к объёму откачиваемого и других факторов. Общепринятой мерой содержания угольной кислоты является количество бикарбонат-иона, образующегося в растворе. Обычно концентрация угольной кислоты, выражаемая в виде бикарбонат-иона, составляет 300—1000 мг/л, а предпочтительно от 460 до 700 мг/л.

Продуцируемый растворитель, получаемый пропуском  $\text{CO}_2$  через подземную воду, не представляет собой чистую угольную кислоту. Растворённый  $\text{CO}_2$  наиболее эффективен там, где в подземной воде содержится достаточное количество карбонатов, чтобы служить в качестве буфера и образовывать бикарбонаты. Значение рН растворов обычно 6,5—7,5.

Для большинства процессов отношение количества потребляемого  $\text{CO}_2$  к количеству производимой закиси урана составляет 5—10 %.

С целью получения предварительных результатов по выбору метода выщелачивания, были проведены лабораторные исследования на керновых материалах отобранных с участков месторождения Семизбай (Акмолинская область, Валихановский район).

*Технологические исследования по определению вещественного состава руды.*

Для проведения аналитических исследований истертый керновый материал был проанализирован на содержание урана, диоксида углерода, углерода общего, серы общей и сульфатной. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Содержание компонентов в частных пробах**

| Номер частной керновой пробы | Содержание компонентов в пробе, % |                 |                   |                   |                      |
|------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|----------------------|
|                              | U                                 | CO <sub>2</sub> | S <sub>общ.</sub> | S <sub>общ.</sub> | S <sub>сульфат</sub> |
| 21235                        | 0,017                             | 8,48            | 2,310             | 0,016             | 0,054                |
| 21238                        | 0,006                             | Не опр.         | 0,034             | 0,042             | 0,040                |
| 21260                        | 0,030                             | <0,10           | 0,076             | Не опр.           | Не опр.              |
| 21267                        | 0,022                             | 13,579          | 3,70              | 1,01              | 0,47                 |
| 21272                        | 0,260                             | 0,17            | 0,084             | 0,21              | 0,49                 |
| 21280                        | 0,150                             | 0,57            | 0,342             | 0,78              | 0,056                |
| 21297                        | 0,007                             | 5,51            | 1,50              | 0,097             | 0,65                 |
| 21309                        | 0,004                             | 9,28            | Не опр.           | Не опр.           | Не опр.              |
| 21310                        | 0,013                             | 12,441          | 3,39              | 0,59              | 0,47                 |
| 21326                        | 0,005                             | 10,21           | Не опр.           | Не опр.           | Не опр.              |
| 21328                        | 0,004                             | Не опр.         | Не опр.           | Не опр.           | Не опр.              |

В табл. 1 среди 11 проб, отобранных при керновом опробовании, выделяются шесть проб по резко повышенной карбонатности. Эти пробы характеризуют линзовидные прослойки карбонатизированных песков, гравия и галечно-гравийно-песчаных пород и представляют собой «скальные» крепкие песчаники, гравелиты, конгломераты на карбонатном и глинисто-карбонатном цементе. Все разности пород этого класса пород содержат повышенные количества урана в пределах 0,004-0,007 и 0,013-0,017 %.

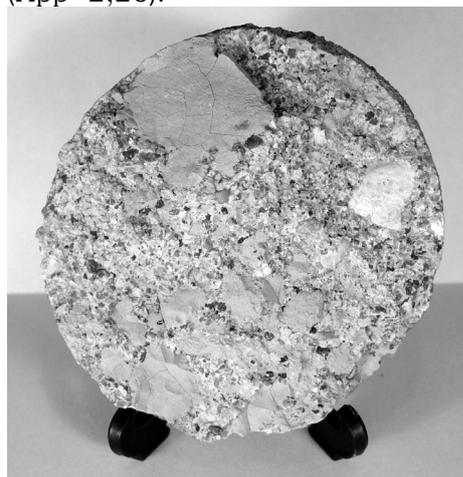
Характер радиоактивного равновесия был проанализирован в линзах карбонатизированных ураноносных пород нижнего рудоносного горизонта. Исследовались три линзы карбонатной и глинисто-карбонатной цементации пород с глубин 123,5 м, 126,7 м и в интервале 130,9—131,0 м.

В карбонатизированных породах установлен большой разброс значений коэффициента радиоактивного равновесия. Анализируя данные по соотношению урана и радия в перечисленных породах, можно сделать ниже следующие выводы.

В линзе конгломератов на глинисто-карбонатном цементе в пробе

21235 (рис. 1) с признаками слабого окисления, а также в неокисленных участках линзы зеленого песчаника в пробе 21310 (рис. 2) процесс выноса урана нехарактерен и К<sub>рр</sub>, соответственно, характеризуется низкими значениями – 0,37 и 0,59.

Линза окисленных песчаников (проба 21267, рис. 3) на карбонатном цементе по всей видимости достаточно проницаема, окислена с выносом урана и накоплением радия (К<sub>рр</sub>=2,26).



**Рис. 1. Проба 21235. Керн линзы конгломерата на глинисто-карбонатном цементе**



**Рис. 2. Проба 21267. Керна слабо окисленного песчаника на карбонатном цементе**



**Рис. 3. Проба 21310. Линза окисленных по трещиноватости песчаников на карбонатном цементе**

Для линзы зеленых песчаников с интервала глубин 130,2—131,2 м характерна вторичная трещиноватость. В отдельных участках параллельно расположенных трещин формируется полосчатая эпигенетическая текстура процессов позднего гипергенного окисления с развитием гидроокисных минералов железа и выноса урана. Высокая интенсивность выноса урана сопровождается значительным накоплением радия в окисленных участках, о чем свидетельствует  $K_{pp}$ , равный 5,1.

*Технологические исследования по выбору метода выщелачивания урана из карбонатных руд*

Из кернавого материала поднятого из скважины месторождения Семи-

збай была сформирована карбонатная технологическая проба – 5Т. Химический состав данной пробы представлен в табл. 2.

Для изучения выщелачиваемости карбонатных руд были проведены серии опытов в трубках (фильтрационное выщелачивание).

Выщелачивание проводилось по следующей схеме:

- водная отмывка до минимального содержания урана в продуктивном растворе;

- выщелачивание с концентрацией  $H_2SO_4$  — 3 г/л с поэтапным повышением концентрации кислоты до 25 г/л.

Эксперименты по фильтрационному выщелачиванию были проведены в трубках длиной 1 м., которые выдают ошибку с реальной отработки месторождения в пределах 15—20 %.

Условия опытов: в горизонтально расположенную трубку была загружена определенная масса руды при поддержании природной плотности рудовмещающих пород равной  $\rho = 1,65 \text{ т/м}^3$ .

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 4—6.

На рис. 4 представлен график содержания урана в продуктивном растворе и степень извлечения урана от времени и отношения Ж:Т.

Как видно из рис. 4 максимальное содержание урана в продуктивном растворе 650 мг/л достигается при Ж:Т= 0,51. Степень извлечения урана достигала 72,33 % за 1015 часов.

Из рис. 5 видно, что для выщелачивания урана из карбонатных руд оптимальной концентрацией серной кислоты являются от 3 г/л до 7 г/л. Максимальное содержание урана в продуктивном растворе 650 мг/л достигает при  $pH = 8$ . Максимальное содержание бикарбонат иона в растворе 2135 мг/л при  $pH=7,2$ . С падением  $pH$  ниже

Таблица 2

**Характеристика пробы**

| Проба            | Содержание компонентов, % |      |       |        |                  |      |      |      |       |
|------------------|---------------------------|------|-------|--------|------------------|------|------|------|-------|
|                  | U                         | CO2  | Собщ. | Feобщ. | Fe <sup>2+</sup> | Al   | Mg   | Ca   | Собщ. |
| Карбонатная — 5Т | 0,051                     | 2,17 | 0,96  | 1,36   | 0,54             | 0,52 | 0,26 | 1,53 | 0,59  |



Рис. 4.

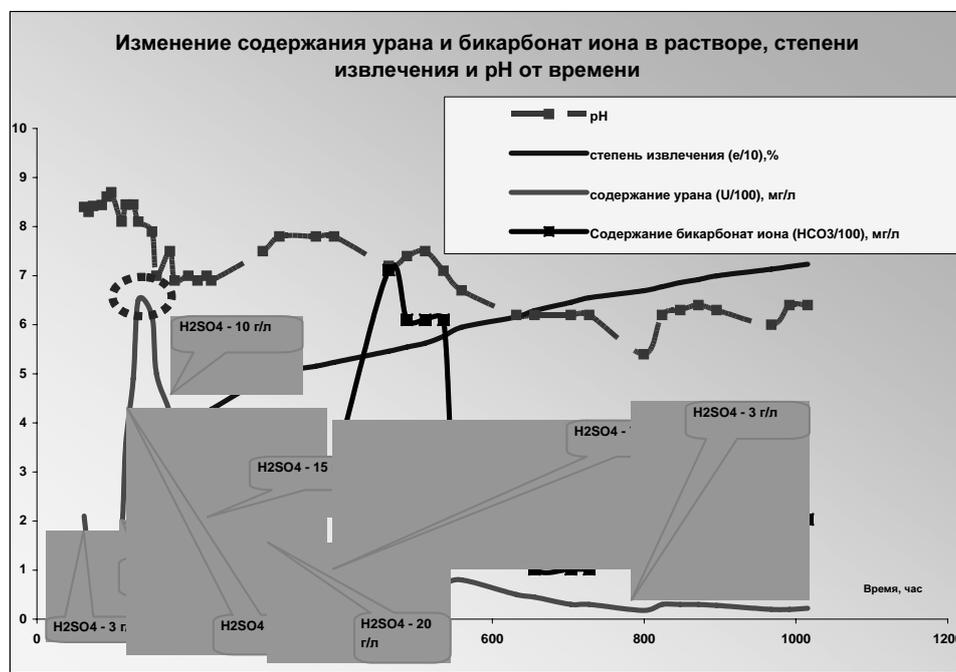


Рис. 5.

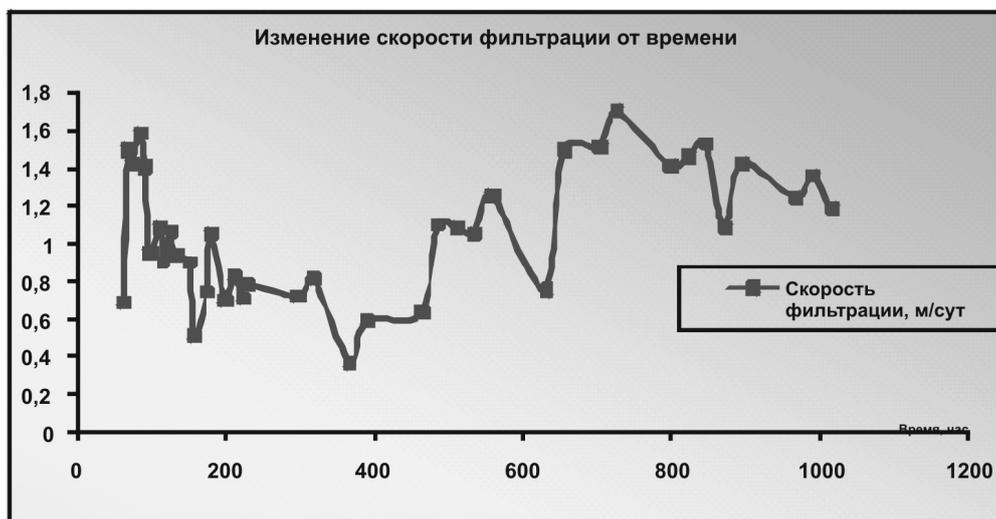


Рис. 6

6,2 содержание бикарбонат иона в растворе не обнаружено. Поэтому для повышения содержания бикарбонат иона в растворе необходимо было снизить концентрацию серной кислоты в выщелачивающем растворе с 7 г/л до 3 г/л.

На рис. 6 представлена действительная скорость фильтрации во времени.

Из рис. 6 видно, что действительная (с учетом активной пористости) скорость фильтрации изменяется в пределах от 0,37 м/сут. до 1,69 м/сут. Средняя скорость фильтрации равна 1,03 м/сут. Максимальное значение достигается при минимальной концентрации серной кислоты в выщелачивающем растворе, т.к. при концентрациях серной кислоты больше 7 г/л образуется коагуляция, что приводит к падению скорости фильтрации.

Таким образом, при проведении исследований установлено следующее:

- руды, отобранные из скважины месторождений Семизбай представлены линзовидными прослоями карбонатизированных песков, гравия и галечно-гравийно-песчаных пород, которые представляют собой «скальные» крепкие песчаники, гравелиты, конгломераты на карбонатном и глинисто-карбонатном цементе;
- при выщелачивании урана из карбонатных руд серной кислотой механизм выщелачивания идет по карбонат — бикарбонатному методу. Оптимальным пределом концентрации кислоты является от 3 г/л до 7 г/л.
- степень извлечения урана достигнута 79 % при отношении Ж:Т = =4,25. **ПИАБ**

#### КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Мукушева А.С., Жатканбаев Е.Е., Мылтыкбаева А.Т., Никитина Ю.Г. — Институт Высоких Технологий НАК «Казатомпром» г. Алматы;  
 Пирматов Э.А., Рахметов М.А. — Гидрометаллургический завод, ТОО «Степногорский горно-химический комбинат», г. Степногорск, Республика Казахстан.