

УДК 622.775

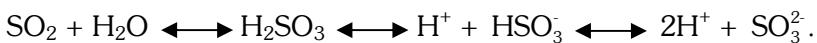
Ю.В. Нестеров, А.П. Филиппов
**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДИОКСИДА СЕРЫ
ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА**

Рассмотрен способ повышения полноты извлечения урана из руд и интенсификации процессов его выщелачивания.

Ключевые слова: извлечения урана, выщелачивание, окисление, сульфидное сырьё, трехвалентное железо.

Диоксид серы (сернистый газ) относится к числу наиболее активных и составляет при обычных условиях около 10 % масс. или 40 объемов на один объем воды. Сернистый газ сжижается при $-10,5^{\circ}\text{C}$.

Взаимодействуя с водой, сернистый газ образует сернистую кислоту, которая, будучи кислотой средней силы и малоустойчивой, находится в равновесиях:



Поскольку сера в сернистом газе и сернистой кислоте имеет промежуточную валентность (+4), для этих соединений характерны реакции, идущие как с понижением, так и с повышением валентности серы. К первым относятся реакции с оксидом углерода и сероводородом, приводящие к образованию серы. Но наиболее характерны реакции с повышением валентности серы до +6; это в первую очередь реакция окисления SO_2 до SO_3 (с катализом), используемая в производстве серной кислоты.

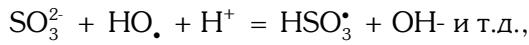
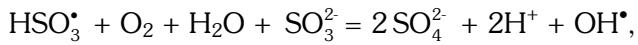
Промежуточное валентное состояние серы в SO_2 (+4) позволяет рас считывать на возможное катализитическое участие этого оксида в реакциях окисления — восстановления.

Окисление двухвалентного железа и диоксида серы смесями SO_2 и O_2 с участием ионов трехвалентного железа

Возможность окисления SO_2 кислородом воздуха в кислых растворах в присутствии ионов металлов была установлена Кларком еще в конце 19 века, а затем и другими исследователями [1].

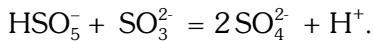
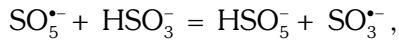
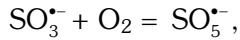
В первой трети XX столетия были выполнены прикладные и теоретические исследования по кислородному окислению сульфита натрия с участием Fe^{2+} -ионов [1], показавшие, что реакция окисления по отношению к Na_2SO_3 является мономолекулярной, имеет цепной характер, причем ее скорость не зависит от концентрации O_2 в ее широком диапазоне.

Габер и Франк [1] полагали, что первоначальными центрами цепной реакции окисления с большой длиной цепи служат ион-радикалы $\text{SO}_3^{\bullet-}$, образующиеся в результате потери электрона анионами SO_3^{2-} . Последующее окисление $\text{HSO}_3^{\bullet-}$ протекает согласно стадиям



в которых радикалы HSO_3^\bullet и OH^\bullet являются активными центрами, развивающими цепную реакцию.

Бэкстрёмом [1] был предложен иной механизм цепной реакции окисления:



Обрыв цепи может происходить в отсутствие ингибиторов в результате взаимодействия анион-радикалов SO_3^\bullet



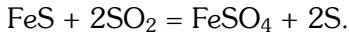
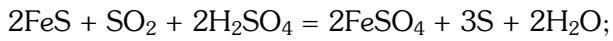
с образованием устойчивой дитионовой кислоты.

Известен ряд способов использования SO_2 в гидрометаллургических процессах как в качестве восстановителя, так и окислителя, например, применение SO_2 как восстановителя при выщелачивании марганца из окисленных руд и концентратов и, в частности, из марганцевых конкреций [2].

Водная обработка ванадиевых катализаторов в присутствии SO_2 приводит к восстановлению плохо растворимого V_2O_5 в хорошо растворимый в сернокислой среде ванадий (IV). Это позволяет перевести последний на 90—95 % в сравнительно концентрированный раствор ванадилсульфата (VOSO_4) с концентрацией 80 г/л в расчете на V_2O_5 (растворимость $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 100 г H_2O составляет 112 г) в соответствии с редоксреацией $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{VOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

С целью повышения извлечения серебра в процессе кучного выщелачивания предложено [3] предварительно удалять из руды содержащийся в ней марганец путем обработки ее растворами SO_2 . На примере одного из предприятий показано, что предварительное 80—90 %-ное удаление марганца из руды позволяет достичь 25—80 %-ного извлечения серебра вместо 1—8 %-ного при выщелачивании его без предварительного удаления Mn.

Важное значение SO_2 может иметь и как окислитель. Так, на примере автоклавного выщелачивания пирротинизированной филизчайской руды показана возможность использования SO_2 вместо кислорода в качестве окислителя сульфидной серы. При этом достигается достаточно полное (97—100 %) и быстрое (1,5—2 ч) выщелачивание железа из пирротина и троилита [3]:



Значительные преимущества могут быть получены при гидрометаллургической переработке сульфидных руд и концентратов, содержащих ковеллин (CuS), борнит (Cu_5FeS_4), сфалерит (ZnS) и другие минералы с использованием SO_2 и O_2 для окисления двухвалентного железа в оборотных сернокислых вы-

щелачивающих растворах с целью регенерации трехвалентного железа как непосредственного окислителя сульфидной серы.

Важной областью использования газовой смеси SO_2 и O_2 (воздух) является окисление свободных и комплексных цианидов до цианат-ионов в сбросных (хвостовых) растворах, образующихся при цианидном выщелачивании золота и серебра из руд и концентратов, например:



При этом CNO^- -ионы, будучи неустойчивыми, подвергаются затем гидролизу при pH 8,5—9 с получением ионов CO_3^{2-} и NH_4^+ . Таким образом достигается глубокое обезвреживание цианидсодержащих отходов.

В соответствии с процессом Thoroughbred [4] производится абсорбционное извлечение диоксида серы из газовой фазы 2,3 %-ным раствором H_2SO_4 с участием кислорода и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в качестве катализатора. Охлажденный до 60 °C газ с содержанием до 1,5 % SO_2 подвергается последовательной обработке в окислительной и абсорбционной колоннах при противоточном движении водной и газовой фаз.

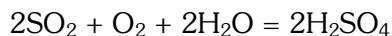
В окислительной колонне исходный газ контактирует с насыщенным кислородом сернокислым раствором, поступающим из абсорбционной колонны, при этом происходит регенерация катализатора — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



и окисление серы (IV) кислородом с получением H_2SO_4 :



Газ направляется затем в абсорбционную колонну, в которой он обрабатывается выходящим из окислительной колонны сернокислым раствором с поглощением им SO_2 и образованием серной кислоты вследствие происходящих окислительно-восстановительных реакций:



Остаточная концентрация SO_2 в отходящем газе составляет 0,05 %, что соответствует ПДК в воздухе производственных помещений.

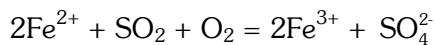
Перспективным направлением является применение смесей SO_2 и O_2 (в виде кислорода воздуха) в качестве эффективного окислителя в гидрометаллургии урана, особенно применительно к процессам кучного и подземного сернокислотного выщелачивания урана из руд с участием ионов металлов переменной валентности в качестве катализаторов. Учитывая важность технологического использования смесей SO_2 и O_2 , представляется целесообразным краткое рассмотрение вопросов окисления Fe^{2+} и SO_2 в сернокислых средах этими смесями в присутствии катализаторов.

Значительный интерес для эффективного сернокислотного выщелачивания четырехвалентного урана из руд, а также цветных и благородных металлов из сульфидного сырья с использованием трехвалентного железа в качестве окислителя представляет его регенерация в оборотных выщелачивающих растворах.

Перспективным способом регенерации Fe(III) является каталитическое окисление двухвалентного железа в растворах с помощью газовых смесей SO₂ и O₂ (система SO₂/O₂). Важность этого способа определяется способностью смесей SO₂ и O₂ (в виде кислорода воздуха, технического O₂) не только окислять Fe²⁺ до трехвалентного железа, но и одновременно образовывать серную кислоту вследствие окисления SO₂. При этом могут использоваться различные доступные катализаторы.

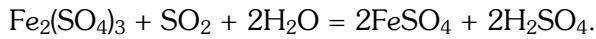
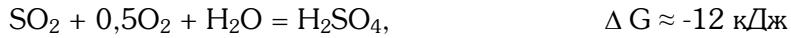
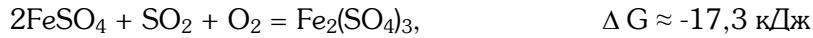
Для окисления SO₂ предложено, например, производить его контактирование в водной фазе с кислородсодержащим газом в присутствии катализаторов — ионов пятивалентного ванадия и двухвалентного марганца в количестве 0,003 % каждого [5].

Наряду с теоретическими изысканиями значительное внимание уделялось разработке способов каталитического окисления SO₂ и Fe²⁺ с использованием системы SO₂/O₂. Стхиометрия реакции окисления Fe²⁺-ионов смесью SO₂/O₂ согласно уравнению



была подтверждена [6] молярным соотношением окисленного двухвалентного железа и израсходованного SO₂, а также соотношением продуктов реакции — Fe³⁺ и SO₄²⁻ — при одних и тех же условиях (РН = 0,8; 2 % SO₂ в газовой смеси SO₂/O₂).

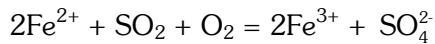
Реакции автоокисления Fe²⁺ и SO₂ могут быть представлены следующими уравнениями:



Свободные энергии вышеприведенных реакций свидетельствуют о термодинамической возможности их протекания.

Проведенные Нейтзил-де-Уайльдом и Тавернером опыты [1] по автокаталитическому окислению SO₂ и Fe²⁺-ионов в водной фазе кислородом с целью изучения процесса получения сернокислых растворов сульфата трехвалентного железа как окислителя при выщелачивании урана (IV) из руд показали сравнительно высокую скорость окисления SO₂ с образованием серной кислоты при использовании ионов Fe(III) и Mn(II) в качестве катализаторов. При этом скорость окисления SO₂ прямо пропорциональна концентрации катализатора и обратно пропорциональна концентрации H⁺-ионов и имеет нулевой порядок в отношении O₂ и SO₂ при участии в редокспроцессе ионов марганца и второй порядок в отношении SO₂ при участии в таковом ионов трехвалентного железа.

Автокаталитическая реакция окисления ионов двухвалентного железа



имеет нулевой порядок в отношении ионов Fe²⁺ и зависит от величины pH раствора.

Окисление двухвалентного железа при температуре в диапазоне 3—20 °C происходит одновременно с реакцией окисления SO₂ с получением серной кислоты

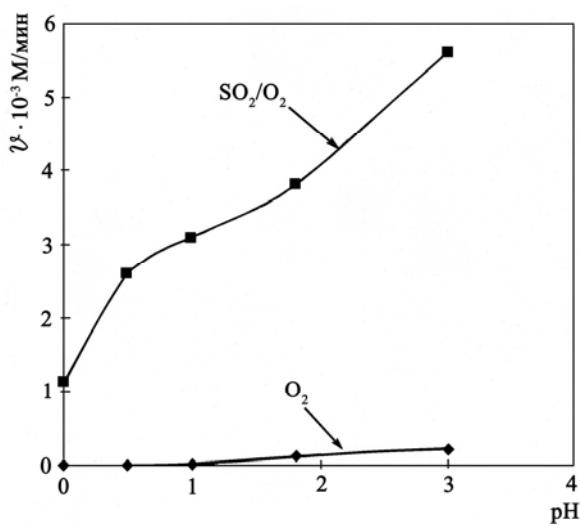


Рис. 1. Зависимость скорости V окисления Fe(II) кислородом и смесью SO_2/O_2 от pH раствора [6]

уменьшение кислотности раствора способствует окислению SO_2 . Одновременное окисление SO_2 и Fe^{2+} зависит от pH , что обусловлено, по-видимому, соотношением в растворе концентраций SO_2 , HSO_3^- и SO_3^{2-} .

Использование газовых смесей SO_2 и O_2 в редокспроцессах позволяет по сравнению с кислородом эффективно окислять двухвалентное железо и S(IV) в кислых растворах (рис. 1) и выгодно применять последние при сернокислотном агитационном, кучном и подземном выщелачивании урана, меди и других металлов из руд и концентратов.

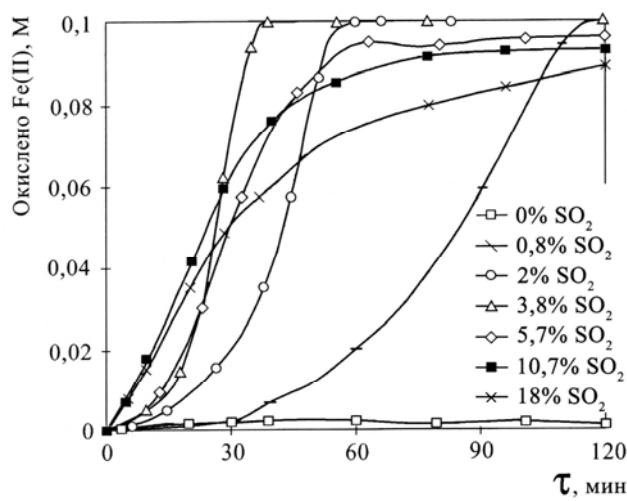
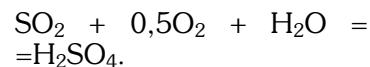


Рис. 2. Действие газовой смеси SO_2/O_2 на кинетику окисления Fe(II) при различных содержаниях SO_2 .



Реакции кислородного катализитического окисления Fe^{2+} и SO_2 при наличии в растворе небольшого начального количества Fe^{3+} -ионов имеют ярко выраженную зависимость от температуры [1]. При $t^\circ \geq 40^\circ\text{C}$ реакция окисления Fe^{2+} может стать доминирующей над реакцией окисления SO_2 . Влияние pH на кинетику автоокисления SO_2 в присутствии ионов Fe^{2+} и небольшого начального количества Fe^{3+} -ионов в растворе показано на рис. 1. Повышение температуры и уменьшение концентрации Fe^{3+} -ионов в растворе приводят к снижению скорости окисления SO_2 .

Влияние $[\text{SO}_2]$ и pH растворов на кинетику окисления двухвалентного железа газовой смесью SO_2/O_2 показано на рис. 2—4 [6].

(Исходные параметры: $0,1 \text{ M FeSO}_4$; $\text{pH} = 0,5$; 80°C) [6].

Как следует из рис. 2 и 3 реакция окисления Fe(II) имеет индукционный период и последующее характеризуется линейным увеличением количества окисленного Fe(II) во времени. При более высоких соот-

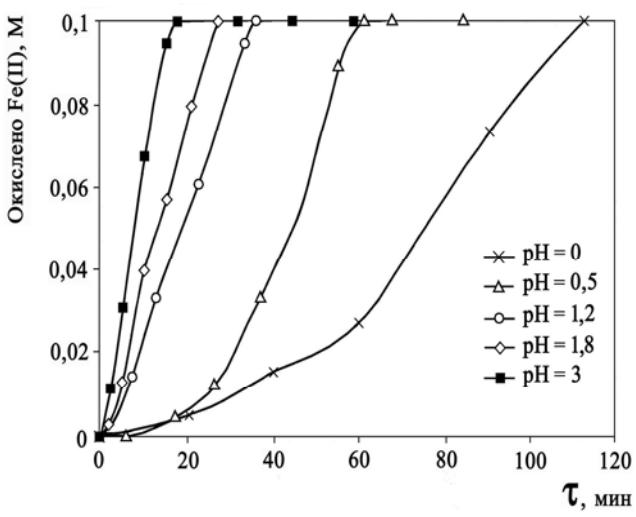


Рис. 3. Влияние pH раствора на кинетику окисления Fe(II) газовой смесью SO_2/O_2

(Исходные параметры: 0,1 M FeSO_4 ; 80°C ; 2 % (v/v) SO_2/O_2) [6]

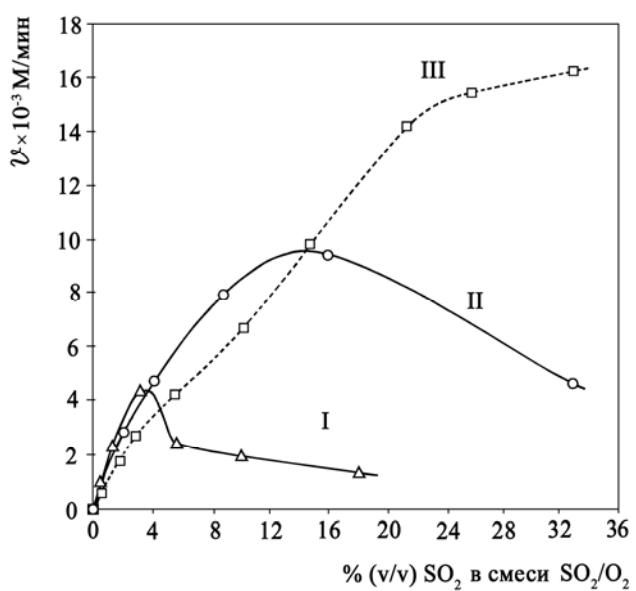


Рис. 4. Скорость V окисления Fe(II) как функция SO_2/O_2 :

- I – 0,1 M FeSO_4 ; 80°C ; pH = 0,5;
- II – 0,1 M FeSO_4 ; 40°C ; pH = 2;
- III – 0,3 M FeSO_4 ; 25°C ; pH = 3,6-1,1 [6]

ношениях SO_2/O_2 индукционный период реакции сокращается, однако в этом случае равновесное соотношение $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ устанавливается при меньшей степени окисления двухвалентного железа из-за протекания обратной реакции — восстановления Fe(III) диоксидом серы (при > 10 % SO_2 в газовой смеси).

Следовательно, не может быть достигнуто практически полное окисление Fe(II) , если не будет своевременно прекращено введение SO_2 в раствор или понижено соотношение SO_2/O_2 в газовой смеси вплоть до нуля.

С повышением pH раствора также сокращается индукционный период реакции окисления Fe(II) . Поскольку при этом возрастает концентрация SO_3^{2-} -ионов в растворе, правомерно полагать вовлечение их на начальной стадии процесса окисления. Обработка смесью SO_2/O_2 раствора с повышенной кислотностью (pH = 0,5) укорачивает индукционный период реакции окисления Fe(II) , но не изменяет значительно начальный участок кинетической кривой (рис. 2). На начальной стадии процесса окисления в него вовлекаются помимо SO_3^{2-} и другие ионы, в частности HSO_3^- .

Важную роль в начальной стадии кислородного окисления Fe(II) и S(IV) играет трехвалентное железо. Так, если в отсутствие в растворе Fe(II) или Fe(III) окисление SO₂ при обработке раствора смесью SO₂/O₂ наблюдалось в течение 2 ч, то при наличии в нем сульфатов Fe(II) или Fe(III) скорость окисления значительно увеличивалась.

Влияние концентрации Fe(II) на скорость окисления Fe(II) незначительно при содержании в растворах 0,1—0,5 М/л Fe(II). Однако добавление в раствор лишь небольшого количества Fe(III) существенно уменьшает продолжительность индукционного периода и приводит к повышению скорости окисления Fe(II) и S(IV).

Скорость окисления Fe(II) имеет первый порядок относительно концентрации Fe(II) в растворе в пределах 0—0,02 М/л и pH = 0,5. После достижения в растворе концентрации Fe(III) 0,02 М/л кинетика окисления Fe(II) имеет линейный характер (рис. 3).

Изучение зависимости скорости окисления Fe(II) от содержания SO₂ в смеси SO₂/O₂ (рис. 4) показало, что во всех случаях скорость окисления имела первый порядок относительно парциального давления SO₂, при этом его оптимальное содержание в газовой смеси увеличивается с ростом массопереноса кислорода в растворе. При использовании для окисления Fe(II) только одного кислорода (т.е. без участия SO₂) реакция окисления двухвалентного железа протекает весьма медленно (рис. 1), практически не идет при pH < 1 и лишь при повышении pH до 3, при котором Fe(III) еще может находиться в растворенном состоянии, скорость окисления Fe(II) достигает незначительной величины.

Скорость окисления увеличивается с ростом температуры до 80 °C, а при дальнейшем ее повышении падает из-за уменьшения растворимости смеси газов в водных средах.

Энергия активации реакции окисления с использованием смеси SO₂/O₂ при температуре в пределах 40—80 °C составляет 22 кДж/моль и является низкой величиной по сравнению с энергией активации реакции окисления Fe(II) кислородом, равной 80 кДж/моль. Это свидетельствует о типичной свободнорадикальной реакции.

Установлено, что при окислении Fe(II) в растворах при pH = 0,8—2,8 с использованием газовой смеси SO₂/O₂ мольное соотношение образующихся в результате редокс-процесса трехвалентного железа и H₂SO₄ равно ~ 2.

Кинетические особенности окисления железа (II) смесью SO₂/O₂ в кислой среде, а также высокая величина Eh раствора позволили Жэнгу и др. [6] предположить механизм, включающий начальное образование комплекса и стадию его распада с последующим образованием пероксомоносульфатных частиц (SO₅^{•-} или HSO₅⁻), которые являются ответственными за быстрое окисление.

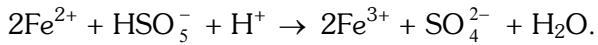
Предложенный ими свободно-радикальный (радикально-цепной) механизм окисления Fe²⁺-ионов и генерирования серной кислоты при использовании газовой смеси SO₂/O₂ включает следующие стадии с образованием пероксисульфатного радикала SO₅^{•-} или HSO₅⁻:

Стадии	Реакции
Инициирование цепной реакции	$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$ $\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_3^+$ $\text{FeSO}_3^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_3^{\bullet-}$ (медленно)
Образование $\text{SO}_5^{\bullet-}$	$\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^{\bullet-}$ (быстро)
Размножение	$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{HSO}_5^{\bullet-}$
Окисление	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_5^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_5^{\bullet-}$ (быстро) $\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_5^{\bullet-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_5^+ + \text{H}^+$ $2\text{Fe}^{2+} + \text{FeSO}_5^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (быстро) $\text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
Обрыв цепи	$\text{SO}_3^{\bullet-} + \text{SO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ $\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{SO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{O}_2$ $\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{SO}_5^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{O}_2$
Конкуренция	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
Комплексообразование	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+$

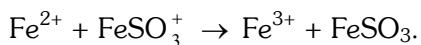
Скорость лимитирующей стадией, как полагают, является распад FeSO_3^+ с образованием радикала $\text{SO}_3^{\bullet-}$, который кладет начало цепи реакций с получением промежуточных пероксисульфатных анион-радикалов $\text{SO}_5^{\bullet-}$. При этом последние, также как и генерируемые $\text{HSO}_5^{\bullet-}$ -анионы, выполняют роль основных окислителей двухвалентного железа.

В процессе окисления Fe^{2+} смесью SO_2/O_2 в растворе вместе с катионами трехвалентного железа (Fe^{3+}) в результате автоокисления серы (IV) образуются сульфат-ионы (SO_4^{2-}). После полного окисления Fe^{2+} дальнейшее окисление S(IV) приводит к получению только серной кислоты.

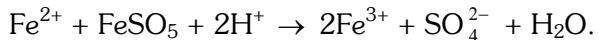
Окисление двухвалентного железа в выщелачивающих растворах с использованием, например, газовой смеси SO_2/O_2 с 2 %-ной концентрацией SO_2 позволяет производить 1 моль SO_4^{2-} -ионов при получении 2 молей Fe^{3+} [6]:



В работах [6, 7] установлена зависимость скорости окисления ионов Fe(II) от их концентрации и предложен простой механизм процесса с следующей лимитирующей скоростью окисления стадией:



Жэнгом и др. [6] сделано предположение об образовании активированного комплекса FeSO_5 в результате реакции между сульфитом Fe(II) и молекулой кислорода, который является ответственным за окисление Fe(II) и S(IV) в соответствии с реакцией



Ими высказано также предположение о том, что смешанный железо-сульфитный комплекс $\text{Fe(III)-S(IV)-Fe(II)}$ является промежуточным соединением при окислении Fe(II) смесью SO_2/O_2 .

Предложен также нерадикальный механизм каталитического окисления S(IV) , с участием Fe(III) в качестве катализатора, включающий предполагаемое образование пероксида водорода и окисление им сульфит-ионов в сульфаты. Если принять это допущение, то правомерным становится также одновременное окисление с помощью H_2O_2 ионов Fe^{2+} . Однако окислительно-восстановительный потенциал раствора, равный $\sim 1,4$ В при $\text{pH} \approx 2$ после окисления двухвалентного железа значительно выше такового, рассчитанного для пар $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$, что свидетельствует о маловероятности такого механизма окисления Fe^{2+} -ионов.

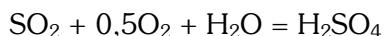
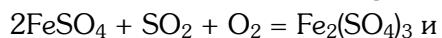
Таким образом, газовая смесь SO_2 и O_2 (система SO_2/O_2) позволяет достаточно эффективно, в особенности в присутствии железо (III) - содержащих ионов, производить окисление двухвалентного железа в растворах с образованием серной кислоты. Это весьма важно для регенерации трехвалентного железа как окислителя в оборотных растворах при сернокислотном выщелачивании из руд урана и цветных металлов (Cu, Zn и др.) из сульфидного сырья.

Кроме ионов трехвалентного железа роль катализатора процесса окисления Fe(II) смесями O_2 и SO_2 могут выполнять и другие ионы металлов переменной валентности, в частности Cu^{2+} и Mn^{2+} [8—13].

О применении смеси SO_2 и кислорода для выщелачивания урана из руд

Как отмечалось в исследованиях Нейтзил-де-Уайльда и Тавернера [1] реакции окисления диоксида серы и двухвалентного железа в сернокислых растворах с использованием смеси SO_2 и O_2 позволили установить, что реакция окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} является автокатализической. Роль катализатора выполняют ионы Fe^{3+} , что проявляется даже при их небольшой добавке в раствор. При этом скорость окисления Fe^{2+} увеличивается с ростом температуры и pH , и после достижения максимальной степени его окисления происходит восстановление Fe^{3+} диоксидом серы даже при наличии в растворе кислорода.

Лабораторные опыты по определению параметров кислородного окисления SO_2 и Fe^{2+} в соответствии с реакциями



применительно к выщелачиванию урана из руд показали, что для обеспечения удовлетворительной скорости растворения кислорода воздуха в водной среде необходима достаточно большая поверхность межфазового контакта, дости-

гаемая диспергацией воздуха до крупности пузырьков < 50 мкм, поддержание соотношения максимальных скоростей подачи SO_2 и воздуха, равного 1 : 3,43 и благоприятной температуры раствора.

Нейтзил-де-Уайлдом и Тавернером [1] показано, что проведение автокатализического процесса кислородного окисления SO_2 и Fe^{2+} в одной колонне с использованием SO_2 из обжиговой печи требует компремирования диоксида серы с предварительным уменьшением его запыленности. В связи с этим были проведены опыты на двухколоночной установке с использованием диоксида серы с концентрацией от 3 до 20 % SO_2 без его компремирования. В насадочной колонне установки производилась абсорбция быстрорастворимого SO_2 при орошении его раствором FeSO_4 . Затем в колонне окисления полученный в абсорбционной колонне раствор подвергали аэрированию путем барботажа с помощью мелких пузырьков воздуха, прошедшего через пористый диффузор. Между колоннами производилась циркуляция раствора, в котором по истечении некоторого времени железо находилось в основном в трехвалентном состоянии. Температура раствора равнялась 23-29,5 °C. Степень окисления SO_2 составляла 98,2—99,8 %.

Удовлетворительные результаты опытов по окислению SO_2 явились основанием для проведения окисления SO_2 в условиях непрерывной работы [1].

Положительные результаты упомянутых лабораторных и укрупненных опытов позволили построить две полузаводские установки по получению растворов, содержащих H_2SO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ по технологической схеме, реализующей автокатализическое кислородное окисление SO_2 и Fe^{2+} в присутствии ионов трехвалентного железа в качестве катализатора. Эти растворы использовались для выщелачивания урана из руд [1].

Установлено [1], что автокатализическое кислородное окисление SO_2 и двухвалентного железа дает возможность получать достаточно концентрированные растворы серной кислоты и сульфата трехвалентного железа для выщелачивания урана из руд. При этом соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Fe}^{3+}$ можно изменять в значительных пределах.

В начале 60-х годов прошлого столетия австралийскими специалистами был разработан способ [14] сернокислотного выщелачивания урана из руд, предусматривающий замену пиролюзита (MnO_2) как окислителя на сульфат трехвалентного железа, а также регенерацию Fe^{3+} с помощью смеси SO_2 и O_2 .

Предложено пульпу после сернокислотного выщелачивания урана из руды с добавкой $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ отфильтровывать и фильтрат делить на 2 части. В одном из потоков (частей) фильтрата, составляющем 35—65 % объема всего фильтрата, окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+} путем его энергичного перемешивания воздухом или кислородом и SO_2 и возвращают в цикл выщелачивания урана из руды. При этом увеличивается также концентрация серной кислоты в фильтрате за счет окисления SO_2 . Из другой части фильтрата производят экстракцию урана.

Как показали проведенные нами эксперименты [15] применительно к кучному или ПВ урана, при обработке, например, раствора, имеющего $\text{pH} = 2,0$ и концентрацию Fe(II) 1,0 г/л газовоздушной смесью с содержанием 2 % SO_2 при комнатной температуре происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} с соответствующим ростом окислительно-восстановительного потенциала

Таблица 1

Зависимость кислотности и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) раствора от продолжительности его обработки смесью SO₂ и воздуха (концентрация Fe²⁺ в растворе – 1 г/л; содержание SO₂ в газовоздушной смеси – 2%; температура – комнатная)

Параметр	Продолжительность обработки раствора смесью SO ₂ и воздуха, мин.				
	Исх.	15	30	45	60
Кислотность, г/л	pH 2,0	4,1	9,6	12,4	14,1
Eh, мВ	260	330	395	436	485

Таблица 2

Результаты выщелачивания урана из руды сернокислыми (2–3 г/л H₂SO₄) растворами в зависимости от наличия в них Fe(III)

Сернокислый выщелачивающий раствор	Степень извлечения урана в раствор (%) при отношении Ж:Т							
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Содержащий ~ 0,6 г/л Fe(III); Eh=485 мВ	11,2	51,8	77,0	82,4	84,0	85,2	85,5	86,0
Не содержащий Fe(III); (Eh = 270 мВ)	8,0	40,1	62,3	66,0	70,1	71,9	72,1	72,2

(Eh) раствора и одновременное повышение его кислотности (табл. 1).

Приведенные в табл. 1 значения Eh, равные 436 и 485 мВ, отвечают соотношению Fe(III)/Fe(II), равному 0,46 и 0,65 соответственно.

Полученные при обработке смесью SO₂ и воздуха растворы были использованы для выщелачивания урана из руды в лабораторных условиях при комнатной температуре.

Для этого в колонку диаметром 35 мм загружалось 350 г песчаниковой руды естественной крупности с содержанием урана 0,209 %. Затем, после замачивания водой, руда закислялась слабым (1 г/л) раствором серной кислоты и в колонку производилась подача со скоростью 80—100 мл в сутки раствора, содержащего 2—3 г/л серной кислоты и ~ 0,5 г/л железа (III) и имевшего Eh = 485 мВ.

По аналогичной методике проводился опыт по выщелачиванию урана раствором серной кислоты, не содержащим ионов Fe(III). Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Как следует из табл. 2, наличие в выщелачивающих растворах ионов Fe(III) (Eh = 485 мВ) обеспечивает более высокую степень извлечения урана из руды при всех отношениях Ж : Т по сравнению с выщелачиванием раствором серной кислоты, не содержащим Fe(III).

Таким образом, окисление Fe²⁺ до Fe³⁺ с помощью смесей SO₂ и воздуха является перспективным способом повышения полноты извлечения урана из руд и интенсификации процессов его выщелачивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нейтзил-де Уайлд и Тавернер. «Использование реакции автоокисления для получения растворов, пригодных для выщелачивания урана из руд». Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958 г. Избранные доклады иностранных ученых. Технология атомного сырья. Под. общ. Ред. д.т.н., проф. А.П. Зефирова. Изд-во Главного управления по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР, М., 1959, с. 120–143.
2. Теляков Н.М., Федоров И.А. Способ переработки марганцевых конкреций. Пат. РФ 21518⁽¹³⁾ С1. Опубл. 27.06.200 г.
3. Гайдаров А.А., Ахмедов М.М., Шадлинская Г.В., Эфендиева С.Г. Исследование процесса окислительного выщелачивания пирротизированной фильтчайской руды в присутствии диоксида серы. «Химическая промышленность», 1999, № 5, с. 26–28.
4. Экспресс-информация. 59081. ЦНИИЦВЕТМЕТ экономики и информации. Серия XV. Химические производства. Контроль и опробование сырья и продуктов цветной металлургии, № 5, 8 июня 1981 г.
5. Заявка Фракции № 2221402, публ. 1974 г., 15 ноября, № 46, МКИ 01 в 17/74; BOJ 11/00. «Изобретения за рубежом», вып. 4, МКИ B01-B08, № 42, 1974 г., с. 70.
6. Zhang W., Singh P., Muir D. Iron(II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media: Part I. Kinetics and mechanism. «Hydro-metallurgy», 55 (2000), p. 229–245.
7. Conklin M.H., Hoffmann M.R. Metal ion-sulfur(IV) Chemistry: 3 Thermodynamics and kinetics of transient iron(III) – sulfur(IV) complexes. Environ. Sci. Technol. 22 (8) (1988), p. 899–907.
8. Zhang W., Muir D., Singh P. Iron (II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media. Part II. Effect of copper. «Hydrometallurgy», 58 (2000), p. 117–125.
9. Tiwari B.L., Kolbe J., H.W. Hayden Jr. Leaching of highsolids, attritor – ground chalcocite concentrate by in situ generated ferric sulphate solution. Metall. Trans. B11B (1980), p. 89–92.
10. Mathews C.T., Robins R.G. Oxidation of aqueous ferrous sulphate solution by molecular oxygen. Proc. Aust. Inst. Miner. Metall. (242), (1972), p. 47–56.
11. Connick R.E. and Yi-Xue Zhang. Kinetics and mechanism of the oxidation of HSO₃⁻ – by O₂. 2. The manganese(II) – catalyzed reaction. Inorg. Chem., 1996, 35, p. 4613–4621.
12. Braga T.G., Connick R.E. Kinetics of the oxidation of bisulfite ion by oxygen. «Flue Gas Desulfurization. Symp. Amer. Chem. Soc., Atlanta, Ga, March, 29–30, 1981», Washington D.C., 1982, 153–171.
13. Амелин А.Г., Сущев В.С., Тиболов С.Г. и др. К вопросу о механизме озоно-каталитического процесса. «ЖПХ», т. XLIX, 1976, с. 991.
14. Австралийский патент № 235886 от 11.10.1961 г., цит. По РЖ Горное дело, 1963 г., № 4Д159.
15. Несторов Ю.В., Кротков В.В., Филиппов А.П. Способ извлечения урана из руд. Пат. РФ № 2234550, приоритет от 25.03.2002 г., Опубл. 20.08.2004 г., Бюл. № 23. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Несторов Ю.В. – доктор технических наук, профессор,
Филиппов А.П. – доктор технических наук,
ООО «Интегро Груп Ру».



UDC 622.775

URANIUM LEACHING USING SULFUR DIOXIDE

Nesterov Yu.V., Dr Eng, Professor
Filippov A.P., Dr Eng
Ltd. "Integro Group Roux."

The authors discuss the method of improvement of uranium extraction and its leaching intensification. Towards higher silver extraction during heap leaching, it was suggested [3] to pre-remove manganese by treating ore by SO_2 solutions. SO_2 may also work as an oxidizer: in terms of the autoclave leaching of the Filizchaisky deposit pyrrhotite ore, it has been illustrated how oxygen can be replaced by SO_2 as the sulfide sulfur oxidizer.

It is a promising way to use mixtures of SO_2 and O_2 (in the form of atmospheric oxygen) as an oxidizer for hydrometallurgical uranium, especially in heap and underground sulfuric-acid leaching of uranium with participation of variable valency metal ions as accelerating agents. .

For the efficient sulfuric-acid leaching of four-valency uranium as well as nonferrous and noble metals from sulfide raw material using ferric iron as oxidizer, it seems expedient to regenerate it in the reusable leaching solutions.

The tests of the heap and underground uranium leaching showed that when the solution with $\text{pH} = 2.0$ and $\text{Fe}^{(\text{II})}$ concentration of 1.0 g/l was treated by air-gas mixture with SO_2 content of 2% under room temperature, Fe^{2+} oxidized to Fe^{3+} with the related rise in the redox potential Eh and increase in the acidity of the solution.

Oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} with the help of SO_2 and air mixtures is the promising way of comprehensive uranium extraction and leaching.

Key words: uranium extraction, leaching, oxidation, sulfide raw material, ferric iron.

REFERENCES

1. Neitzil-de Wild, Taverner, 1959. Autoxidation reaction to obtain solutions suitable for uranium leaching from ore, Proc. II Int. Conf Peaceful Use of Nuclear Power. Moscow: Chief Department of Nuclear Power Use of the USSR Council of Ministers. pp. 120–143.
2. Telyakov N.M., Fedorov I.A., 2000. RF Patent No. 21518⁽¹³⁾ C1.
3. Geidarov A.A., Akhmedov M.M., Shadinskaya G.V., Efendieva S.G., 1999. Analysis of oxidizing leaching of Filizchaisky pyrrhotite ore with sulfur dioxide, Chemical Industry J., No. 5, pp. 26–28.
4. Express-Information 59081, 1981. Chemical production, nonferrous metallurgy raw material and final output control test, Central Research Institute of Economics and Information, Series XV: Chemical Production, No. 5.
5. Application on an Invention No. 2221402, 1974.
6. Zhang W., Singh P., Muir D. Iron(III) oxidation by SO_2/O_2 in acidic media: Part I. Kinetics and mechanism. «Hydro-metallurgy», 55 (2000), p. 229–245.
7. Conklin M.H., Hoffmann M.R. Metal ion-sulfur(IV) Chemistry: 3 Thermodynamics and kinetics of transient iron(III) – sulfur(IV) complexes. Environ. Sci. Technol. 22 (8) (1988), p. 899–907.
8. Zhang W., Muir D., Singh P. Iron (III) oxidation by SO_2/O_2 in acidic media. Part II. Effect of copper «Hydrometallurgy», 58 (2000), p. 117–125.
9. Tiwari B.L., Kolbe J., H.W. Hayden Jr. Leaching of highsolids, attritor – ground chalcopyrite concentrate by in situ generated ferric sulphate solution. Metall. Trans. B11B (1980), p. 89–92.
10. Mathews C.T., Robins R.G. Oxidation of aqueous ferrous sulphate solution by molecular oxygen. Proc. Aust. Inst. Miner. Metall. (242), (1972), p. 47–56.
11. Connick R.E. and Yi-Xue Zhang. Kinetics and mechanism of the oxidation of HSO_3^- – by O_2 . 2. The manganese(II) – catalyzed reaction. Inorg. Chem., 1996, 35, p. 4613–4621.
12. Braga T.G., Connick R.E. Kinetics of the oxidation of bisulfite ion by oxygen. «Flue Gas Desulfurization. Symp. Amer. Chem. Soc., Atlanta, Ga, March, 29–30, 1981», Washington D.C., 1982, 153–171.
13. Amelin AG, Sushchev VS Tibilov SG etc. On the mechanism of ozone-catalytic process. "Journal of Applied Chemistry", Vol XLIX, 1976, p. 991.
14. Australia Patent No. 235886, 1963.
15. Nesterov Yu.V., Krotkov V.V., Filippov A.P., 2004. RF Patent No. 2234550.