

УДК 622.772:662.349.5

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА АГИТАЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНОВЫХ РУД



В. Г. ЛИТВИНЕНКО,
зам. главного инженера
по технологии,
д-р техн. наук,
LitvinenkoVG@ppgho.ru



В. Г. ШЕЛУДЧЕНКО,
начальник ТЛ ЦНИЛ,
канд. техн. наук



В. С. ФИЛОНЕНКО,
главный специалист
ТЛ ЦНИЛ

ПАО «ППГХО», Краснокаменск, Россия

Введение

Переработка уранового сырья гидрометаллургическими способами в зависимости от состава вмещающих пород предусматривает выщелачивание урановых минералов серноокислотными либо карбонатными растворами [1–8]. Промышленная практика эксплуатации отечественных и зарубежных предприятий показала, что выщелачивание является наиболее затратным переделом гидрометаллургической переработки урановых руд [9–13]. От эффективности проведения данной операции во многом зависит полная себестоимость конечной продукции [14–16].

В настоящее время основным производителем природного урана в России является ПАО «Приаргунское производственное горно-химическое объединение» (ПАО «ППГХО»).

Технология выщелачивания урановых руд, разработанная в Центральной научно-исследовательской лаборатории (ЦНИЛ) ПАО «ППГХО» и внедренная на гидрометаллургическом заводе (ГМЗ) объединения, включала деление исходной рудной пульпы на два потока, выщелачивание железа в одном из них, смешение закисленной и исходной суспензий, окисление кислородом воздуха с последующим переводом урана в жидкую фазу дозировкой в окисленную пульпу серной кислоты и диоксида марганца. Оксидант подавали в виде сгущенной суспензии, получаемой в результате совместного мокрого помола марганцевого концентрата (MnO_2) и урановой руды, с накоплением полученной пульпы в отдельном сгустителе. Урановая руда использовалась в данном случае для предотвращения осаждения диоксида марганца.

Внедрение разработанной схемы на ГМЗ в 2001 г. позволило снизить проектное значение потребления MnO_2 с 10 до 6 кг/т [17].

Последующая оптимизация разработанной технологии позволила поэтапно сократить расход диоксида марганца до 1–3 кг/т. После снижения его удельного расхода до 1 кг/т автономную под-

Обобщены результаты исследований, полупромышленных и промышленных испытаний по агитационному вскрытию уранового сырья ПАО «ППГХО» с использованием нитрита натрия в качестве альтернативного окислителя диоксиду марганца, применяемому в настоящее время на ГМЗ.

Приведены результаты опытно-технологических работ по кислотному разложению пиритного огарка и использованию железосерноокислотного оксиданта в процессе выщелачивания урана.

Ключевые слова: уран, руда, пульпа, выщелачивание, окислитель, серная кислота, диоксид марганца, нитрит натрия, пиритный огарок, железосерноокислотный оксидант.

DOI: 10.17580/gzh.2018.07.13

готовку пульпы оксиданта исключили из схемы в связи с высокими эксплуатационными затратами на данную операцию, а марганцевый концентрат стали подавать в исходную урановую руду. Однако вследствие изменения технологических свойств руд оперативное управление окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) процесса выщелачивания существенно осложнилось. Это обстоятельство, а также высокая стоимость диоксида марганца обуславливают в настоящее время актуальность его замены на более дешевый альтернативный оксидант с решением вопросов регулируемой дозировки окислителя для поддержания оптимальной величины ОВП.

Результаты опытно-технологических работ по применению альтернативных диоксиду марганца окислителей

Лабораторными исследованиями было определено, что использование в качестве оксиданта нитрита натрия ($NaNO_2$) при выщелачивании урана из рудных пульп позволяет достигать высокого извлечения ценного компонента [18].

Сравнительные полупромышленные испытания, проведенные в опытном гидрометаллургическом цехе ЦНИЛ ПАО «ППГХО» (аппаратурно-технологическая схема процесса представлена на **рис. 1**), показали, что в действующем режиме вскрытия сырья содержанием урана 0,18 %, при кислотной обработке пульпы на заключительной стадии процесса в течение 8 ч, расходе $MnO_2 \sim 1$ кг/т и $H_2SO_4 \sim 10$ % массы перерабатываемой руды степень перевода ценного компонента в раствор не превышает 94,3 %.

При организации технологии без использования пиrolюзита (**рис. 2**), с обработкой сырья в течение 8 ч, расходом H_2SO_4

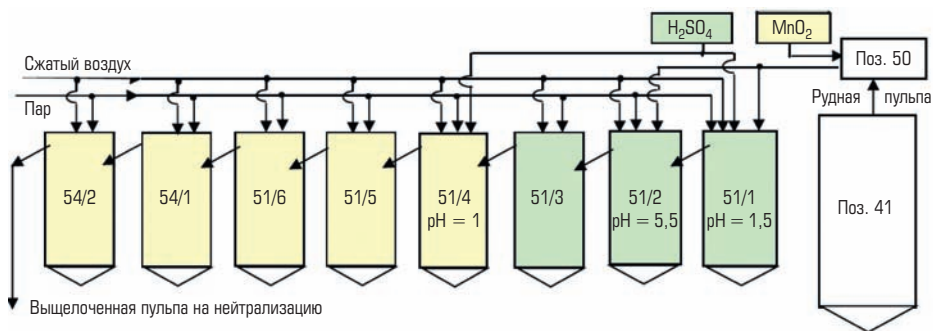


Рис. 1. Аппаратурно-технологическая схема выщелачивания урана в базовом режиме ГМЗ

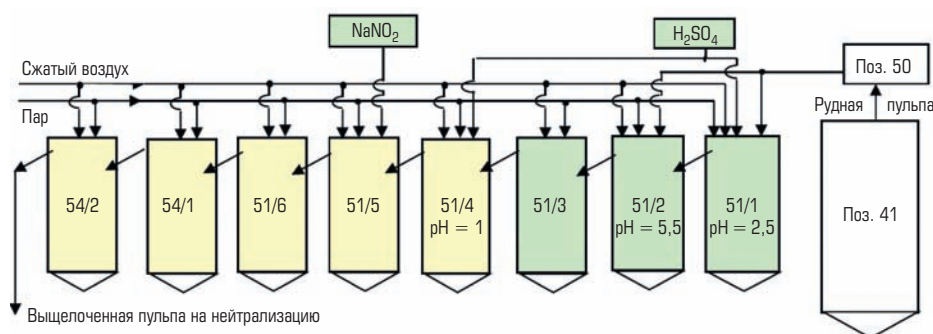


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема выщелачивания урана с дозировкой нитрита натрия в кислую пульпу

~9 % массы руды и подачи NaNO_2 ~1,6 кг/т в виде концентрированного раствора на стадию выщелачивания урана извлечение полезного компонента в жидкую фазу зафиксировано величиной 94,7 %.

Недостатком использования альтернативного окислителя (NaNO_2) в опытном гидрометаллургическом цехе являлось выделение оксидов азота, образующихся преимущественно в аппарате смешения кислой пульпы с нитритом натрия. Данный фактор был учтен при проведении опытно-промышленных испытаний на ГМЗ объединения: раствор нитрита натрия концентрацией 400–500 г/дм³ подавали из расчета 1–1,2 кг NaNO_2 на 1 т руды в конечный аппарат операции окисления железа, при значении pH пульпы = 6,2÷6,6, что обеспечивало максимально равномерное распределение реагента по объему суспензии до начала инициирования окислительно-восстановительных реакций выщелачивания урана. Процесс вскрытия сырья на ГМЗ, аналогично схеме полупромышленных испытаний, включал проведение следующих операций:

- деление исходной рудной суспензии на два потока с вводом серной кислоты до pH = 2,4÷2,5 в головной поток, составляющий ~40 % исходной пульпы, и длительностью обработки сырья на данной стадии ~2 ч;
- смешение закисленной и исходной пульпы с обеспечением в объединенной суспензии pH = 5,5÷5,7;
- окисление ионов Fe(II) кислородом воздуха в пачуках в течение 3 ч с вводом на заключительной стадии данного процесса раствора нитрита натрия;
- подачу в головной аппарат выщелачивания урана серной кислоты и рафинатов экстракции и перевод урана в раствор в течение 7–8 ч.

При проведении данных испытаний в переработку поступало сырье содержанием ценного компонента 0,14 %, операция выщелачивания урана осуществлялась при pH = 1,1÷1,3 и ОВП 480–500 мВ. Установлено, что при расходе нитрита натрия 1,1 кг/т и серной кислоты 100 кг/т извлечение металла из руды составило 94,6 %.

Таким образом, проведенными опытно-промышленными испытаниями была подтверждена эффективность применения нитрита натрия в качестве альтернативного диоксиду марганца окислителя в процессе агитационного вскрытия урановорудного сырья.

Ожидаемый годовой экономический эффект от реализации на ГМЗ процесса с использованием нитрита натрия в пульповой схеме определяется на уровне 70 млн руб.

Однако при использовании нового реагента в промышленных условиях для предотвращения выбросов оксидов азота в атмосферу требуется реконструкция системы газоочистки завода.

Перспективным направлением развития технологии агитационного выщелачивания урана, обеспечивающим существенное сокращение затрат в пульповой схеме, является замена диоксида марганца на окислитель, получаемый кислотным разложением (сульфатизацией) пиритного огарка – техногенного сырья, накопленного на предприятии в объеме свыше 4 млн т.

Режим перевода огарка в активное состояние включает разогрев сгущенной пульпы, представленной шихтой огарка с рудой (предпочтительно использовать для этого измельченный огарок), до 75–85 °С и смешение ее с нагретой до такой же температуры концентрированной серной кислотой для обеспечения устойчивой экзотермической реакции образования $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

С целью проверки аппаратурно-технологической схемы процесса получения и использования железосернокислотного

Серноокислотное выщелачивание продукта смешения пиритного огарка (44–46 % Fe) и урановой пульпы (в соотношении ~1 т/м³)

Дозировка огарка, кг/т		Ж.Т, м ³ /т	Температура пульпы, °С	Время обработки, ч	Содержание в растворе, г/дм ³				Извлечение Fe, %	Убыль, % (масс.)	
H ₂ SO ₄	HNO ₃				H ₂ SO ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe _{общ.}		твердого	огарка
1500	10	1,3	105–110	1	181	135	18	153	85	31	62
	20					143	12	155	86	29	58
1029	30	1,3	100	1	159	89	5	93	55	24	48

оксиданта (ЖСКО) принята поэтапная реализация следующих технических решений:

- на начальном этапе, с целью снижения эффекта интенсивного осаждения огарка, его смешивают с рудной пульпой в соотношении 1:1 по твердому, затем проводится серноокислотная обработка продукта и подача полученного оксиданта в схему вскрытия урановорудного сырья – на операцию выщелачивания рудного железа, с последующим окислением Fe(II), содержание которого составляет 20–30 % общего железа в массе активированной пульпы;
- в целях снижения затрат можно исключить использование шихты огарка с урановой рудой, организовав измельчение только огарка, его вскрытие, активацию и дозировку полученной пульпы оксиданта в схему агитационного выщелачивания урана, – на операцию вскрытия рудного железа с последующим окислением Fe(II);
- на конечном этапе развития технологии может быть реализован процесс вскрытия огарка с последующей отмывкой твердой фазы, преимущественно алюмосиликатной, при этом экономическая целесообразность дополнительных затрат будет определяться возможностью извлечения золота из хвостов активации огарка, например по тиомочевинной технологии, осуществляемой в серноокислой среде.

В рамках подготовки полупромышленных испытаний в опытном гидрометаллургическом цехе (ОГМЦ) ЦНИЛ был подготовлен продукт, состоящий из огарка (с естественной влажностью) и урановой пульпы, который подавали в мельницу (МШЦ-900×1200) в соотношении 1:1 по твердому. Измельченный продукт направляли на гидроциклон практически без разбавления, после чего его слив поступал в сгуститель (Ц-2,5), а пески возвращались в МШЦ. В результате достигалась однородность пульпы, направляемой на получение ЖСКО, обеспечивалась устойчивость продукта к расслоению и отсутствие в нем крупных фракций огарка.

Полученную суспензию порционно подавали в реактор, оснащенный мешалкой и змеевиком для ее нагрева паром, а также змеевиком, выполненным из полипропиленовой трубы, уложенной по периметру стенки реактора (с внутренней стороны), предназначенным для предварительного нагрева концентрированной серной кислоты, направляемой на зеркало пульпы. При развитии экзотермических реакций взаимодействия кислоты с пульпой пиритного огарка подача пара и скорость ввода кислоты ограничивались с целью поддержания температуры пульпы не более 120 °С.

Данные полупромышленных испытаний по приготовлению пульпы ЖСКО представлены в **таблице**.

Схема полупромышленных испытаний с использованием ЖСКО в опытном цехе ЦНИЛ включала проведение следующих операций (**рис. 3**):

- деление исходной рудной суспензии на два потока с вводом ЖСКО (60–70 % общего расхода оксиданта) до pH = 2÷2,5 в головной поток (пачук поз. 51/1), составляющий около 40 % исходной пульпы;
- смешение выщелоченной и исходной суспензий в аппарате поз. 51/2 с обеспечением в объединенной пульпе pH = 5,4÷5,6 и последующим окислением переведенного в раствор Fe(II) в пачуке поз. 51/3;
- выщелачивание урана в аппаратах поз. 51/4-6 и поз. 54/1, 2 с вводом в головной пачук данной операции серной кислоты до pH ~0,9 и подачей в аппарат поз. 51/5 ЖСКО (30–40 % общего расхода оксиданта) для обеспечения заданного ОВП.

Испытания по применению железосерноокислотного оксиданта показали, что при расходе огарка 6,5 кг/т, потреблении серной кислоты 92 кг/т, длительности агитации на стадии выщелачивания урана ~7 ч извлечение ценного компонента в раствор из сырья с его содержанием 0,2 % достигает 95,8 %.

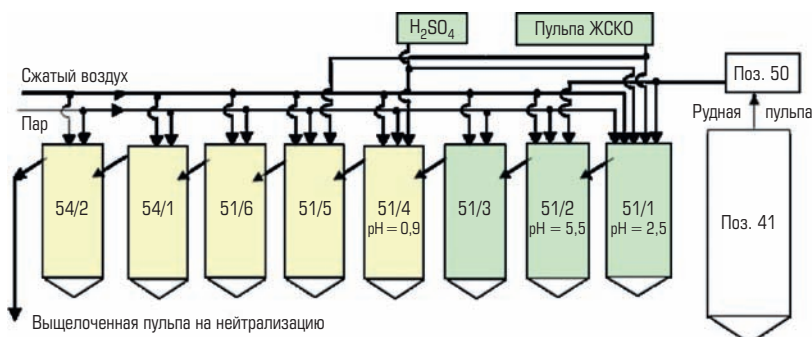


Рис. 3. Аппаратурно-технологическая схема выщелачивания урана с использованием железосерноокислотного оксиданта

Заключение

В целом проведенными в ЦНИЛ ПАО «ППГХО» исследованиями и полупромышленными испытаниями, а также результатами промышленных испытаний, осуществленных на ГМЗ объединения, показана высокая эффективность использования в процессе агитационного выщелачивания урана альтернативных диоксида марганца окислителей – нитрита натрия и железосерноокислительного оксиданта.

«GORNYI ZHURNAL», 2018, № 7, pp. 69–72
DOI: 10.17580/gzh.2018.07.13

Improvement of agitation leaching of uranium ore

Information about authors:

V. G. Litvinenko¹, Deputy Chief Engineer of Technology, Doctor of Engineering Sciences, LitvinenkoVG@ppgho.ru

V. G. Sheludchenko¹, Head of Engineering Lab of Central Research Laboratory

V. S. Filonenko¹, Chief Specialist of Engineering Lab of Central Research Laboratory

¹ Priargunsky Mining and Chemical Works, Krasnokamensk, Russia

Abstract

The major producer of natural uranium in Russia is currently Priargunsky Mining and Chemical Works (Priargunsky). The hydrometallurgical uranium processing flow chart developed by the Central Research Laboratory of Priargunsky assumes agitation leaching of uranium: ore pulp slurry is separated into two flows first, iron is leached from one flow, then initial and oxygenated flows are mixed for further oxidation and batch-wise transition of uranium to liquid phase of oxide-bearing pulp of sulfuric acid or manganese dioxide. However, the complicated control of redox potential of leaching when process properties of ore are changed as well as the high price of manganese peroxide call for an alternative oxidant. It is found that sodium nitrate application in uranium leaching from ore pulp slurry allows higher recovery of valuable component. At the same time, this technology results in emission of nitrogen oxides in the atmosphere, and it is required to modify the gas-cleaning plant to prevent the emission. The promising way to develop technology of agitation leaching of uranium is replacement of manganese dioxide by an oxidant obtained by acid decomposition of pyrite drosses which is industrial waste volumes of which reach more than 4 Mt at Priargunsky. The undertaken tests of acid decomposition of drosses prove efficient applicability of these rejects of sulfuric-acid industry in production of iron-bearing oxidant to replace manganese concentrates or sodium nitrate in the process of exposure of aluminosilicate uranium raw material.


Keywords: uranium, ore, pulp slurry, leaching, oxidant, sulfuric acid, manganese dioxide, sodium nitrate, pyrite drosses, iron-aluminosilicate oxidant.

References

1. Litvinenko V. G., Gorbunov V. A., Sheludchenko V. G. Improvement of the technology of uranium

Опытно-технологическими работами подтверждена целесообразность использования накопленных на предприятии техногенных отходов серноокислительного производства для получения из них железосодержащего окислителя и замены им марганцевых концентратов либо нитрита натрия в процессе вскрытия алюмосиликатного уранового сырья.

Библиографический список

См. англ. блок. 

- sulfuric acid leaching from ores. *Gornyi Zhurnal*. 2009. No. 6. pp. 74–76.
- Dementiev A. A., Babkin A. S., Istomin A. D., Noskov M. D., Kesler A. G., Cheglov A. A. Innovative technology of uranium recovery control in situ leaching. *Uranium Geology, Resources and Production: III International Symposium Proceedings*. Moscow: VIMS. 2013. pp. 43–44.
- Zhivov V. L., Boitsov A. V., Shumilin M. V. Uranium: geology, production, economy. Moscow: Atomredmetzoloto. 2012. 301 p.
- Nazarova Z. M., Ovsechuk V. A., Lementa O. Yu. Uranium market: state-of-the-art, problems and prospects of development. *Problemy sovremennoy ekonomiki*. 2016. No. 2. pp. 159–162.
- Boytsov A. Worldwide ISL uranium mining outlook. *Proceedings of the International Symposium on Uranium Raw Material for the Nuclear Fuel Cycle: Exploration, Mining, Production, Supply and Demand, Economics and Environmental Issues (URAM-2014)*. Vienna: IAEA, 2014. pp. 1–23.
- Hanly A. Uranium production and processing: an introduction. Training Workshop on Uranium Exploration Methods. Mendoza: IAEA, 2016. pp. 1–41.
- Edwards C. R., Oliver A. J. Uranium processing: A review of current methods and technology. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 2000. Vol. 52, Iss. 9. pp. 12–20.
- Chernyak A. S. Dissolution processes: leaching, extraction. Irkutsk: IGU. 1998. 403 p.
- Corcho-Alvarado J. A., Balsiger B., Rollin S., Jakob A., Burger M. Radioactive and chemical contamination of the water resources in the former uranium mining and milling sites of Mailuu Suu (Kyrgyzstan). *Journal of Environmental Radioactivity*. 2014. Vol. 138. pp. 1–10.
- Pilla A. S., Duarte M. M. E., Mayer C. E. Manganese dioxide electrodeposition in sulphate electrolytes: the influence of ferrous ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. Vol. 569. Iss. 1. pp. 7–14.
- Bleam W. Soil and environmental chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2016. 586 p.
- Kanevskii E. A., Pchelkin V. A. The activation energy of solution of uranium dioxide in a sulfuric acid medium with the participation of manganese dioxide. *Atomic Energy*. 1962. Vol. 11, Iss. 6. pp. 1203–1204.
- Filippov A. P., Kanevskii E. A. Reduction-oxidation potential and degree of extraction of uranium in sulfuric acid solutions. *Atomic Energy*. 1964. Vol. 17, Iss. 3. pp. 925–928.
- Umanskii A. B., Klyushnikov A. M. Development of $\text{NaNO}_2\text{-O}_2$ system as an oxidant at uranium leaching processes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2012. Vol. 293, No. 1. pp. 193–198.
- Litvinenko V. G., Morozov A. A., Sheludchenko V. G. Development of percolating and agitation technology of uranium ore processing. *Gornyi Zhurnal*. 2013. No. 8-2. pp. 42–44.
- Solodov I. N. Protective geochemical properties of geological environment at uranium deposits subjected to in situ leaching. *Radioactivity and radioactive Elements in the Human Environment: V International Conference Proceedings*. Tomsk: STT, 2016. pp. 604–610.
- Volkov V. P. Sorption processes in modern production. Moscow: Ruda i Metally. 2014. 160 p.