Fuel Cycle: Exploration, Mining, Production, Supply and Demand, Economics and Environmental Issues (URAM-2014). Vienna : International Atomic Energy Agency, 2014. p. 172.
9. Wills B. A., Finch J. Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery. 8th edition. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2015. 512 p.
10. Suhasini R., Mallick A. K., Vasumathi N., Kumar T. V. V., Rao S. S. et al. Evaluation of Flotation Collectors in Developing Zero Waste Technology for Processing Iron Ore Tailings. *International Journal of Engineering Research*. 2015. Vol. 4, Iss. 11. pp. 604–608.
11. Meshcheryakov N. M. Development and exploitation of extraction process of rhenium extraction from uranium ores of Navoi MMC. *Rhenium, molibdenium, tungsten as the prospects of production and industrial application : thesises of report of International scientific-technical conference.* Moscow, 1998. p. 14.
12. Kholmogorov A. G., Pashkov G. L., Kononova O. N., Kalyakina O. P. Adsorption of rhenium from minerals and mining waste. *Chemistry for Sustainable Development*. 1998. No. 6. pp. 397–408.
13. Chekmarev A. M., Troshkina I. D., Nesterov Yu. V., Maiboroda A. B., Ushanova O. N., Smirnov N. S. Associated Rhenium Extraction in Complex Processing of Productive Solutions of Underground Uranium Leaching. *Chemistry for Sustainable Development*. 2004. No. 1. pp. 113–117.
14. Kultian Yu. V., Novgorodtsev A. A., Fomenko A. E., Vasyuta O. N., Altunin O. V. Estimation of possibility of development of complex uranium-molybdenum-rhenium deposit via underground leaching. *Gornyi Zhurnal*. 2007. No. 6. pp. 47–51.
15. Skripko S. V., Khosilov N. D., Petukhov O. F. Determination of the possibility of accompanying extraction of rhenium from the productive solution of underground leaching. *Gornyi vestnik Uzbekistana*. 2010. No. 4(43). pp. 35–40.
16. Abisheva Z. S., Zagorodnyaya A. N., Timofeev V. N., Myltykbaeva L. A., Bochevskaya E. G. Intensification of rhenium desorption from anionite AMP saturated by industruial solution, resulted in underground leaching of uranium-containing polyelement ores. *Tsvetnye Metally*. 2012. No. 10. pp. 78–83.
17. Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Sadykanova S. E., Sharipova A. S., Bochevskaya E. G. Solutions of underground leaching of uranium-containing ores – a potential source for increasing of ammonium perrhenate production in Kazakhstan. *Tsvetnye Metally*. 2012. No. 2. pp. 53–60.

УДК 622.234.42:[546.719+546.791]

РОЛЬ И ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ПОДЗЕМНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ УРАНА, НА ПОПУТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ

О. П. ВАСИЛЕНОК, начальник ЦНИЛ, vasilyonok@ngmk.uz
Б. Т. РУЗИЕВ, начальник лаборатории
И. А. ИВАНОВА, ведущий инженер-технолог
Геотехнологическая лаборатория по урану
ЦНИЛ, ГП «Навоийский горно-металлургический комбинат», Навои, Узбекистан

Изложены результаты исследований по вопросам попутного извлечения рения при подземном выщелачивании урана. Проведено сравнение скоростей выщелачивания урана и рения с применением и без применения окислителей, построены графики фильтрационного выщелачивания.

Ключевые слова: *геохимия рения, миграционная способность, окислительная среда, особенности локализации, геотехнологический режим, выщелачивание, окислитель, скорость выщелачивания.*
DOI: *10.17580/gzh.2018.09.11*

Введение

В рамках установки на рациональное использование минеральных ресурсов недр важным направлением является извлечение всех имеющихся полезных компонентов из комплексных руд [1]. При подземном выщелачивании (ПВ) урана в качестве попутного компонента выступает рений. Вопросы извлечения рения из продуктивных растворов и его дальнейшего производства рассмотрены в ряде работ [2–14].

В Центрально-Кызылкумской провинции уран извлекают из руд месторождений Северный Букинай, Южный Букинай, Бешкак, Кетмончи, Сугралы, Северный Канимех, Сабырсай. Среднее содержание рения в урановых рудах составляет обычно 0,5–2 (иногда до 15) г/т.

Геохимия рения во многом определяется высокой миграционной способностью Re^{7+} в окислительной среде и малой миграционной способностью Re^{4+} в восстановительной: его содержание возрастает в зоне восстановления, достигая 1,4–2,4 г/т, и уменьшается до 0,004 г/т в зоне окисления, а в безрудных породах – до 0,005 г/т. Таким образом, резкая смена окислительно-восстановительных условий, ответственных за формирование эпигенетических урановых руд, может служить причиной концентрирования рения в рудах.

На примере рений-селен-ванадий-скандий-уранового месторождения Северный Канимех (Центрально-Кызылкумская провинция) установлено, что рениевое орудинение перекрывает урано-

© Василенок О. П., Рузиев Б. Т., Иванова И. А., 2018

вое. Мощности интервалов рениевых и урановых руд имеют один порядок – десятки сантиметров и первые метры. Около 70 % запасов рения находится в пределах контуров урановых залежей, из них непосредственно в урановых рудах концентрируется 50 %, остальные 50 % – в кровле и подошве уранового блока.

Учитывая эти особенности локализации, внешнюю границу оконтуривания месторождения считают не по урановому, а по рениевому оруденению. Содержание рения в пробах пласта мощностью 20–50 см варьирует в пределах от 0,5 до 3,5 кг/т и не зависит от мощности.

Изучение влияния окислителей на извлечение рения из руд

Оценку условий попутного подземного выщелачивания рения можно провести по результатам термодинамических расчетов полей преобладания его соединений в жидкой и твердой фазах. В соответствии с этой оценкой выбирают геотехнологический режим выщелачивания. Учтены пять типов геотехнологических обстановок: сернокислотная с окислителем ($\alpha_{\Sigma\text{сульфат-ионов}} = 10^{-1}$ моль/л; pH 1–3,5; Eh = 0,5÷0,8 В); сернокислотная без окислителя ($\alpha_{\Sigma\text{сульфат-ионов}} = 10^{-1}$ моль/л; pH 1–3,5; Eh = 0,25÷0,45 В); щелочная карбонатная с окислителем ($\alpha_{\Sigma\text{углекислоты}} = 10^{-1,5}$ моль/л; pH 7–9; Eh = 0,05÷0,2 В и более); щелочная карбонатная без окислителя ($\alpha_{\Sigma\text{углекислоты}} = 10^{-1,5}$ моль/л; pH 8–10; Eh = 0,1 В и более); щелочная сульфидная ($\alpha_{\Sigma\text{сульфид-ионов}} = 0,2$ моль/л; pH 12–13; Eh= (–0,6)÷(–0,7) В). Расчеты выполнены без учета ионной силы растворов. При совпадении параметров полей жидких фаз соединений и геотехнологических обстановок соответствующие режимы благоприятны для выщелачивания, в случае твердых фаз – наоборот.

Взаимодействие выщелачивающих растворов с дисульфидом рения (наиболее вероятным соединением рения в урановых рудах) происходит по реакции

$$ReS_{2(тв)} + 4{,}75O_{2(г)} + 2{,}5H_2O_{(ж)} = ReO^-_{4(р\text{-}р)} + 2SO^{2-}_{4(р\text{-}р)} + 5H^+_{(р\text{-}р)}.$$

На термодинамические характеристики этой реакции не влияет характер среды (окислительная или восстановительная). Для ее реализации необходимо присутствие кислорода или других окислителей.

Особая роль окислителя для перевода рения из твердой фазы в жидкую, независимо от величины pH, подтверждена при изучении выщелачивания урана и рения из руд месторождений Притяньшанской мегапровинции – Северный Канимех, Мейлысай, Аленды и др. В качестве выщелачивающих реагентов использовались растворы серной кислоты (5–20 г/л) без окислителя и с окислителем (гипохлоритом – 0,2 г/л по активному хлору); растворы бикарбоната аммония (1–10 г/л) без окислителя и с окислителем (с пероксидом водорода); растворы карбоната калия (1–2 г/л) без окислителя и с окислителем (газообразным хлором); пластовая вода без окислителя и с окислителем (пероксидом водорода). Содержание рения в рудах составляло 0,3–3,5 г/т.

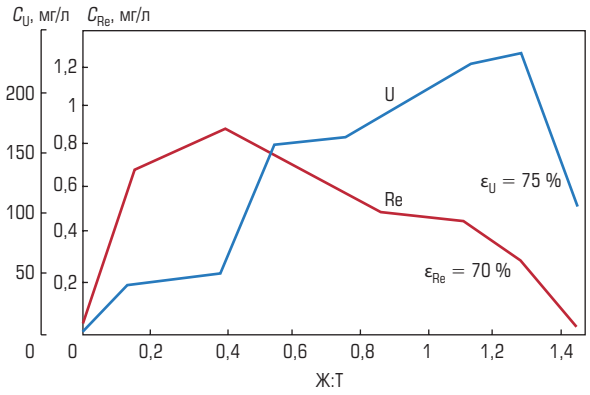


Рис.1. График фильтрационного выщелачивания урана и рения бикарбонатными растворами (концентрация бикарбоната аммония 2 г/л с окислителем H_2O_2 600 мг/л, исходное содержание урана 0,5 %):
ε_U, ε_{Re} – извлечение урана и рения в раствор, %;
C_U и C_{Re} – концентрация урана и рения соответственно, мг/л

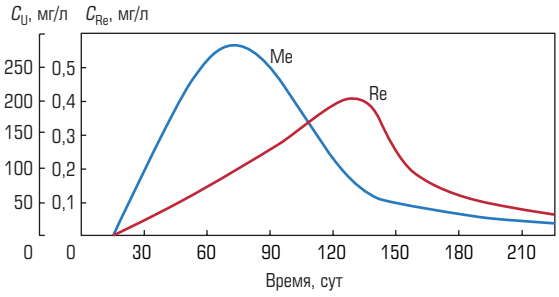


Рис. 2. График подземного выщелачивания металла и рения из руды традиционным сернокислотным способом без применения окислителей

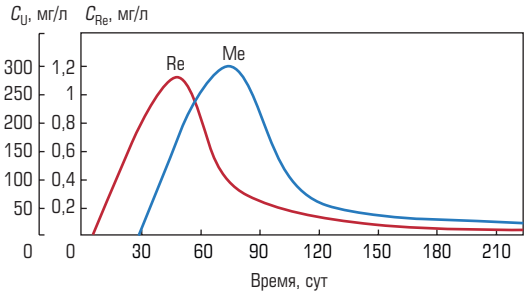


Рис. 3. График подземного выщелачивания металла и рения из руды сернокислотным способом с применением в качестве окислителя гипохлорита

При использовании реагентов и пластовой воды без окислителя извлечение рения из руд не превышало 20–30 %, а в присутствии окислителей, независимо от типа реагента, составляло 50–60 % и более. Отношение жидкой к твердой фазе (Ж:Т) изменялось в присутствии окислителя от 1,4 до 2,5. Использование пероксида водорода в количестве, эквивалентном концентрации кислорода 100–500 мг/л, приводило к извлечению до 70–95 %. Средняя концентрация рения в откачных растворах, зависящая от исходного содержания в руде, колебалась от 0,18 до 2,5 мг/л, максимальная достигала 6 мг/л.

Сравнение графиков выщелачивания рения и урана (**рис. 1**) при применении в качестве окислителя пероксида водорода показало, что рений начинает извлекаться из руд раньше урана. Извлечение рения из руд в раствор при Ж:Т = (1,2÷1,4):1 составило 75 %.

При выщелачивании растворами серной кислоты (10–30 г/л) без применения окислителей концентрация в откачных растворах рения составила 0,1–0,35 мг/л, извлечение – 50 % (**рис. 2**).

При сернокислотном выщелачивании рений начинает активно переходить в раствор, как только окислитель (в том числе и атмосферный кислород, вносимый с реагентом) получит доступ к руде.

В присутствии окислителя гипохлорита содержание рения увеличивается до 1–1,2 мг/л. При этом рений начинает выщелачиваться раньше, чем уран (**рис. 3**).

На многоскважинном участке подземного выщелачивания с использованием бикарбоната аммония концентрация рения в 0,1–0,2 мг/л была установлена сразу после начала подачи технического кислорода, через полгода она повысилась до 0,3 мг/л, еще через полгода – до 0,4–0,5 мг/л, после чего пошло снижение содержания до 0,25–0,15 мг/л.

В наблюдательных скважинах, расположенных между закачными и откачными рядами технологических скважин, концентрация рения составила 0,4–0,7 мг/л. После сорбционного извлечения урана 30–40 % рения возвращались обратно в недра с оборотными растворами.

При подземном выщелачивании без специальной подачи окислителя (положительную роль играла пассивация оборудования азотной кислотой и участие кислорода воздуха) концентрация рения через 10 мес составила 0,1–0,15 мг/л. Извлечено 20 % рения при отношении Ж:Т = 1:1,05.

Комплексная переработка растворов подземного выщелачивания может повысить рентабельность разработки месторождений бедных руд, поскольку основные и эксплутационные затраты при подземном выщелачивании относят на себестоимость главного добываемого компонента – урана. Затраты на попутное извлечение рения и других сопутствующих металлов будут складываться из эксплутационных и капитальных затрат на их переработку, что составит примерно 10–15 % себестоимости конечного продукта.

Ориентировочный технико-экономический расчет процесса комплексной переработки продуктивных растворов подземного выщелачивания позволяет сделать вывод, что рентабельность извлечения рения остается высокой даже при его низких концентрациях (0,2 мг/л).

Таким образом, при выщелачивании рения из руд пластово-инфильтрационных месторождений в присутствии окислителя установлены устойчивые концентрации рения в продуктивных растворах, составляющие 0,1–0,3 мг/л. Применение окислителей при подземном выщелачивание урана позволяет увеличить извлечение рения из руд в 2–2,5 раза и сократить продолжительность извлечения рения.

Заключение

Экспериментально подтверждена возможность и эффективность попутного извлечения рения при подземном выщелачивании урана на Навоийском горно-металлургическом комбинате.

Библиографический список

1. *Кушакова Л. Б., Шумский В. А., Браилко О. Ю.* Возможность извлечения попутных компонентов при переработке руд цветных металлов // Цветные металлы. 2016. № 9. С. 28–34. DOI: 10.17580/tsm.2016.09.03
2. *Киндяков П. С., Коршунов Б. Г., Федоров П. И., Кисляков И. П.* Химия и технология редких и рассеянных металлов : в 3 ч. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1978. Ч. 3. – 320 с.
3. *Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М.* Металлургия рения. – М. : Наука, 2007. – 298 с.
4. *Nway Shwan O. O., Трошкина И. Д., Aye Min, Шиляев А. В.* Сорбция рения и ванадия из минерализованных растворов волокнистыми ионитами // Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. № 2. С. 42–47.
5. *Загородняя А. Н., Абишева З. С., Садыканова С. Э., Шарипова А. С.* Сорбция рения и урана из растворов их совместного присутствия слабоосновным анионитом А170 // Цветные металлы. 2014. № 5. С. 53–60.
6. *Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М., Костылев А. И.* Технология рения. – М. : ООО «Галлея-Принт», 2015. – 329 с.
7. *Трефилова И. В., Дегтев М. И., Аликина Е. Н., Аминджанов А. А.* Химия, методы определения и концентрирования рения (VII) // Вестник Пермского университета. Сер.: Химия. 2015. № 1. С. 66–80.
8. *Петров Г. В., Бодуэн А. Я., Иванов Б. С., Серебряков М. А.* Исследование аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата, содержащего серебро и рений // Цветные металлы. 2016. № 10. С. 23–28. DOI: 10.17580/tsm.2016.10.03
9. *Трошкина И. Д., Веселова О. А., Вацура Ф. Я., Захарьян С. В., Серикбай А. У.* Сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатами, содержащими триалкиламин // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 5. С. 42–49.
10. *Панова Е. Н., Ыдрысов А. Д.* Разработка технологии организации и проведения укрупненно-лабораторных испытаний технологии попутного извлечения рения из урансодержащих растворов // Научное знание современности. 2018. № 1. С. 23–24.

11. *Wanees S. A., Daher A. M., Haroun Y. S. A., Gouda M. M., Abdulla A. M., Ali A. H.* Leaching, purification and extraction of uranium from salcrete deposits – Egypt // Chemical Technology : An Indian Journal. 2013. Vol. 8. Iss. 2. P. 46–56.
12. *Zakrzewska-Koltuniewicz G., Herdzik-Koniecko I., Cojocaru C., Chajduk E.* Experimental design and optimization of leaching process for recovery of valuable chemical elements (U, La, V, Mo, Yb and Th) from low-grade uranium ore // Journal of Hazardous Materials. 2014. Vol. 275. P. 136–145.
13. *Renard S., Sterpenich J., Pironon J., Chiquet P., Randi A.* Geochemical effects of an oxycombustion stream containing SO_2 and O_2 on carbonate rocks in the context of CO_2 storage // Chemical Geology. 2014. Vol. 382. P. 140–152.
14. *Karagiorgakis A. L., Schindler M., Spiers G. A.* Retention of rare earth elements in authigenic phases following biogeochemical dissolution of ore from Elliot Lake, Ontario // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 177. P. 9–20. ГЖ

«GORNYI ZHURNAL», 2018, № 9, pp. 74–77
DOI: 10.17580/gzh.2018.09.11

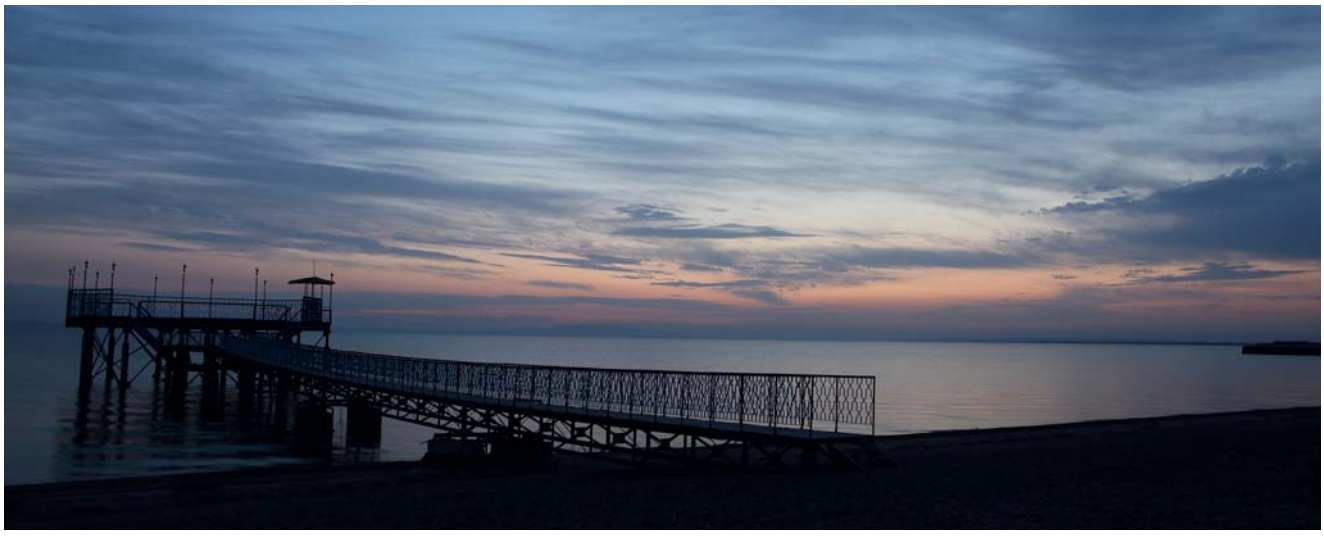
Role and effect of in-situ leach uranium oxidizers in by-recovery of rhenium

Information about authors
O. P. Vasilenok[1], Head of the Central Research Laboratory, vasilyonok@ngmk.uz
B. T. Ruziev[1] Head of Uranium Geotechnology Facility of the Central Research Laboratory
I. A. Ivanova[1], Leading Production Engineer of the Uranium Geotechnology Facility of the Central Research Laboratory

[1] Navoi Mining and Metallurgical Combinat, Navoi, Uzbekistan

Abstract
This study is devoted to the effect of an oxidizer used in in-situ leaching of uranium on the behavior of an associated useful component – rhenium. The relevance of the study consists in the systematization of influence exerted by various oxidizing agents involved in in-situ leaching of uranium on the rate of rhenium transition to pregnant solution. As a result, it is possible to outline conditions for commercial recovery of rhenium. This work is important as it expands the research with a view to by-recovering scandium, vanadium and other valuable components from complex ore.
The authors show that the most significant part in transition of rhenium to leach solution belongs to an oxidizer and its nature. This fact is confirmed by the studies of uranium and rhenium leaching at some deposits in the Tian Shan megaprovince. It is emphasized that without an oxidizer in a sulfurous medium, rhenium transition to pregnant solution to be processed by sorption is under 20–30% while with an oxidizer, rhenium transition exceeds 50–60%. The nature of an oxidizing agent is very important. The most active agents commercially applicable are identified as hydrogen peroxide and sodium hypochlorite.

Keywords: rhenium geochemistry, migration ability, oxidizing medium, localization features, geotechnological mode, leaching, oxidizer, leaching rate.

References

1. Kushakova L. B., Shumskiy V. A., Brailko O. Yu. Possibility of extraction of secondary constituents during non-ferrous metal ore processing. *Tsvetnye Metally.* 2016. No. 9. pp. 28–34. DOI: 10.17580/tsm.2016.09.03
2. Kindyakov P. S., Korshunov B. G., Fedorov P. I., Kislyakov I. P., Chemistry and Technology of Rare and Dissiminated Metals. In three volumes. 2nd enlarged and revised edition. Moscow : Vysshaya shkola, 1978. Vol. 3. 320 p.
3. Palant A. A., Troshkina I. D., Chekmarev A. M. Metallurgy of rhenium. Moscow : Nauka, 2007. 298 p.
4. Nway Shwan O. O., Troshkina I. D., Aye Min, Shilyaev A. V. Sorption of rhenium and vanadium from mineralized solutions by fibrous ionites. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 2014. Vol. 55, Iss. 3. pp. 242–246.
5. Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Sadykanova S. E., Sharipova A. S. Sorption of rhenium and uranium from solutions of their joint presence by weakly basic anion exchanger A170. *Tsvetnye Metally.* 2014. No. 5. pp. 53–60.
6. Palant A. A., Troshkina I. D., Chekmarev A. M., Kostylev A. I. Rhenium technology. Moscow : LLC "Galleya-print", 2015. 329 p.
7. Trefilova I.V., Degtev M. I., Alikina E. N., Aminjanov A. A. Chemistry, determination and concentration methods of rhenium (VII). *Bulletin of Perm University. Chemistry.* 2015. No. 1. pp. 66–80.
8. Petrov G. V., Boduen A. Ya., Ivanov B. S., Serebryakov M. A. Investigation of ammonia autoclave leaching of silver and rhenium containing ill-conditioned copper concentrate. *Tsvetnye Metally.* 2016. No. 10. pp. 23–28. DOI: 10.17580/tsm.2016.10.03
9. Troshkina I. D., Veselova O. A., Vatsura F. Ya., Zakharyan S. V., Serikbay A. U. Sorption of Rhenium from Sulfuric Acid Solutions with Trialkylamine-Containing Impregnates. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 2017. Vol. 58, Iss. 6. pp. 608–613.
10. Panova E. N., Ydrysov A. D. Organization and implementation technology for scaled-up testing of rhenium by-recovery from uranium ore. *Nauchnoe znanie sovremennosti.* 2018. No. 1. pp. 23–24.
11. Wanees S. A., Daher A. M., Haroun Y. S. A., Gouda M. M., Abdulla A. M., Ali A. H. Leaching, purification and extraction of uranium from salcrete deposits – Egypt. *Chemical Technology : An Indian Journal.* 2013. Vol. 8, Iss. 2. pp. 46–56.
12. Zakrzewska-Koltuniewicz G., Herdzik-Koniecko I., Cojocaru C., Chajduk E. Experimental design and optimization of leaching process for recovery of valuable chemical elements (U, La, V, Mo, Yb and Th) from low-grade uranium ore. *Journal of Hazardous Materials.* 2014. Vol. 275. pp. 136–145.
13. Renard S., Sterpenich J., Pironon J., Chiquet P., Randi A. Geochemical effects of an oxycombustion stream containing SO_2 and O_2 on carbonate rocks in the context of CO_2 storage. *Chemical Geology.* 2014. Vol. 382. pp. 140–152.
14. Karagiorgakis A. L., Schindler M., Spiers G. A. Retention of rare earth elements in authigenic phases following biogeochemical dissolution of ore from Elliot Lake, Ontario. *Hydrometallurgy.* 2018. Vol. 177. pp. 9–20.