

На правах рукописи

 /Кузнецов И. В./

Кузнецов Иван Владимирович

**Разработка процесса подготовки глинистых комплексных урановых руд
к кучному выщелачиванию**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2014 г.

Работа выполнена в ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ») ГК «Росатом»

Научный руководитель:

Кандидат технических наук начальник отдела переработки промышленных отходов ОАО «ВНИИХТ»

Кольцов Василий Юрьевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, советник ректора по науке Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Чекмарёв Александр Михайлович

Кандидат технических наук, заведующий лабораторией физико-химических основ переработки минерального и техногенного сырья Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

Фомичев Сергей Викторович

Ведущая организация: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГУП "ВИМС")

Защита состоится 26 декабря 2014г. в 13:00, на заседании объединенного диссертационного совета ДМ 418.002.01 при Открытом акционерном обществе «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (ОАО «ВНИИНМ»), Федеральном государственном унитарном предприятии «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (ФГУП «РАДОН») и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук» («ИФХЭ РАН») по адресу: 123098, г. Москва, ул. Живописная, д.44, зд. 12, МСП ОАО «ВНИИНМ», конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОАО «ВНИИНМ»

Автореферат разослан _____ 2014 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, по адресу

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, начальник отдела

Шмидт Ольга Витальевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Технология кучного выщелачивания (КВ) давно используется для извлечения ценных компонентов из рудных материалов. В атомной отрасли такая технология применяется для извлечения урана и других ценных компонентов на уранодобывающих предприятиях ГК «Росатом». Совершенствованию процессов КВ для извлечения урана и других ценных компонентов из различных типов урановых руд уделено большое внимание в работах таких специалистов атомной отрасли, как Шаталов В.В., Камнев Е.Н., Литвиненко В.Г., Зефирова А.П., Лобанов Д.П., Мамилов В.А., Лунев Л.И., Бахуров В.Г., Луценко И.К., Смирнов И.П., Скороваров Д.И., Мосинц В.Н, Тедеев М.Н. и др.

Наряду с явными экономическими преимуществами технологии КВ для извлечения урана, метод имеет ограничения по типу используемого исходного сырья. При переработке рудных материалов коры выветривания и глинистого сырья возникают серьезные проблемы в виде кольматации (заиления) материала, что приводит к снижению водопроницаемости, нарушению процесса выщелачивания и в результате к полной его остановке. Не смотря на это, для отработки бедных, забалансовых урановых руд, месторождения которых имеются в России, метод КВ является наиболее рентабельным.

Имеется несколько вариантов реализации технологии КВ, позволяющих решить проблему кольматации. Чаще всего используется технология подготовки с окускованием рудной мелочи различными вяжущими (цемент, известь и т.д.). При золотодобыче проблему кольматации решали в 2006 – А.В. Рашкин с послойной отсыпкой штабеля рудой разного класса крупности; в 2008 – И.А. Яшкин с послойной отсыпкой и взрывным рыхлением штабеля. Для отработки бедных, забалансовых урановых руд такие методы не подходят.

В атомной отрасли реализация технологии кучного сернокислотного выщелачивания бедных, высокоглинистых и склонных к переизмельчению забалансовых урановых руд, без предварительной подготовки невозможна. Актуальной задачей, для вовлечения таких рудных материалов в переработку технологией КВ, является разработка процесса его специальной подготовки.

Внедрение процесса подготовки глинистых комплексных урановых руд с высоким содержанием глинистых минералов к выщелачиванию по технологии КВ позволит вовлечь в техническую эксплуатацию бедные, высокоглинистые, забалансовые руды, а также небольшие месторождения урановых руд, переработка которых ранее считалась экономически нецелесообразной. Предварительная подготовка таких материалов позволит значительно сократить сроки выщелачивания, полностью отработать штабель в течение одного сезона и увеличить степень извлечения урана.

Внедрение процесса подготовки руд для КВ, повышение эффективности технологии кучного выщелачивания глинистых комплексных урановых руд за счет интенсификации

процесса выщелачивания в рудном штабеле и ускорения времени его отработки, является решением важной научно-технической задачи.

Объект исследований – технология кучного выщелачивания глинистых комплексных урановых руд.

Предмет исследования – физико-химические основы процесса подготовки глинистых комплексных урановых руд методом гранульной сульфатизации.

Цель работы – Разработка и научное обоснование процесса физико-химической подготовки глинистых комплексных урановых руд к кучному выщелачиванию, позволяющего расширить минерально-сырьевую базу урана и ценных компонентов, входящих с ним в устойчивые геохимические ассоциации.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение влияния минерального состава глинистых материалов, входящих в состав урановых руд, на условия подготовки к кучному выщелачиванию.
2. Разработка процесса физико-химической подготовки глинистых комплексных урановых руд способом гранульной сульфатизации с использованием, в качестве связующего, серной кислоты в определенном мольном отношении с глинистыми минералами и корректирующими (окислительных и связующих) добавок.
3. Изучение физико-химических основ формирования структуры рудных гранул, обеспечивающих устойчивую работу штабеля в технологии кучного выщелачивания.
4. Определение технологических параметров извлечения урана и сопутствующих ценных компонентов, входящих с ним в устойчивые геохимические ассоциации.

Научная новизна

1. Выявлены условия подготовки глинистых минералов, входящих в состав урановых руд, к кучному выщелачиванию. Определены соотношения содержания в глинистых материалах минералов каолинита и монтмориллонита, способствующих формированию гранул, пригодных для кучного выщелачивания.
2. Разработан процесс физико-химической подготовки глинистых комплексных урановых руд к КВ методом гранульной сульфатизации с использованием, в качестве связующего, серной кислоты в определенном мольном отношении с глинистыми минералами и корректирующими добавками.
3. Обоснован механизм формирования структуры гранул в зависимости от оптимального уровня кислотности гранул, необходимой для полимеризации кремнегеля в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$. Показано, что основой гранулы, определяющей ее прочностные свойства, является кремнегелевый каркас, который формируется в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ при определенном мольном соотношении химически связанного SiO_2 руды и H_2SO_4 .

4. Установлено, что в ходе образования окатыша происходят не только химические превращения, но также имеют место явления массопереноса, приводящие, в конечном счете, к выделению внутри гранулы отдельных фаз – концентраторов ценных компонентов

5. Выявлены физико-химические основы формирования структуры рудных гранул, обеспечивающих устойчивую работу штабеля в технологии кучного выщелачивания.

6. Определены технологические параметры извлечения урана и ценных компонентов, входящих с ним в устойчивые геохимические ассоциации, обеспечивающие стабильную работу штабеля в технологии кучного выщелачивания.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Промышленный способ вовлечения в переработку методом кучного выщелачивания бедных, забалансовых, склонных к переизмельчению, а также глинистых комплексных урановых руд, имеющих в своём составе минералы каолинита и монтмориллонита, при определенном мольном отношении в исходной смеси глинистых минералов, корректирующих добавок и оптимальном уровне кислотности гранул.

2. Процесс подготовки глинистых комплексных урановых руд в технологии кучного выщелачивания, основанный на непрерывной грануляции с применением серной кислоты, и корректирующих (окислителей и вяжущих) добавок, позволяющий получить кислотоупорные гранулы с прочностными характеристиками, способными сохранять свою структуру при выщелачивании, и обеспечивать устойчивую работу штабеля.

3. Механизм формирования структуры кремнегелевого каркаса гранул, в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$, определяющий прочностные свойства и порозность окатышей, подтвержденный микронзондовым исследованием.

4. Технологические параметры извлечения урана и сопутствующих ценных компонентов, входящих с ним в устойчивые геохимические ассоциации, обеспечивающие устойчивую работу штабеля в технологии кучного выщелачивания, основанные на определенном соотношении Ж:Т, скорости фильтрации выщелачивающего раствора, времени выдержки («созревания») гранул.

Практическая значимость.

1. Полученные результаты исследований апробированы в укрупненном масштабе на рудах месторождений: Оловское (Читинская область); Горное (Читинская область); Шаргадык (республика Калмыкия).

2. По результатам укрупненных испытаний переработки руды месторождения Оловское методом гранульной сульфатизации и последующего КВ разработаны исходные данные для технико-экономических расчетов (ТЭР) промышленного производства на руднике (Инв.№ ТИ 4207).

3. По результатам укрупненных испытаний для месторождения Шаргадык разработаны исходные данные для ТЭО (Инв.№ ТИ 5061). Планируется продолжение работ и

создание опытно-промышленной установки на руднике в республике Калмыкия в 2014-2016г. Результаты работы могут быть использованы на уранодобывающих предприятиях ГК «Росатом», предприятиях РЗМ-промышленности, добывающих редкие и рассеянные элементы и на предприятиях, производящих фосфорные удобрения.

Личный вклад автора в работы, включённые в диссертацию, состоит в постановке цели и задач исследований, определении путей их решения, непосредственном выполнении экспериментальных лабораторных и укрупнённых исследований, анализе, обобщении полученных результатов, разработке технологических схем и участии при выпуске научной документации.

Достоверность результатов работы обоснована обобщением значительного объёма информационных источников. Экспериментальные исследования выполнены на сертифицированном научном оборудовании. Аналитические исследования выполнялись в ИАЦ ОАО «ВНИИХТ», аккредитованном в Системе аккредитации аналитических лабораторий.

Апробация работы – основные результаты работы доложены на международных конференциях «Плаксинские чтения» – (2009 Новосибирск, 2011- Казань), и конференциях молодых специалистов ОАО «ВНИИХТ» – 2009-2013.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 4 научные работы, в том числе: 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, и выпущено 10 отчетов о НИР, имеющих государственную регистрацию.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 56 наименований, и приложений. Работа изложена на 173 страницах, содержит 69 рисунков, 58 таблиц и 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы диссертации, охарактеризованы объекты исследования, сформулированы цели исследований, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации проводится обзор российской уранодобывающей отрасли. Дано определение забалансовых руд, для которых целесообразна переработка только методом кучного выщелачивания, содержание урана в таких материалах составляет 0,007-0,030 %. Подробно описывается технология извлечения металлов методом кучного выщелачивания, её основные стадии и приемы. Проводится обзор литературных источников, который освещает проблемы вовлечения глинистых, бедных рудных материалов в процесс кучного

выщелачивания. Анализ данных позволил рекомендовать способ подготовки глинистого рудного сырья к кучному выщелачиванию методом гранульной сульфатизации. Описывается действующий участок кучного выщелачивания урана на предприятии ОАО ГМЗ «Приаргунское производственное горнохимическое объединение» («ППГХО»), введенный в строй в 1996 году. На участке осуществляется переработка бедных рудных отвалов, с последующим сорбционным выделением урана из растворов выщелачивания. Вводится определение гранульной сульфатизации. При грануляции измельченного рудного материала кислотой происходит гетерогенная химическая реакция в слое твердого, подвижного, как правило, гранулированного материала при минимальном соотношении фаз близких к стехиометрически необходимому. Также при гранульной сульфатизации серная кислота выступает в качестве связующего компонента для получения материала в виде гранул. При этом происходит закисление гранул, разложение минералов-носителей урана и входящих с ним в устойчивые геохимические ассоциации ценных компонентов.

Во второй главе представлены описания лабораторных и укрупненных установок, на которых проводили процессы измельчения, гранулирования и кучного выщелачивания глинистых урановых руд. Лабораторные исследования по гранульной сульфатизации проводили на малом чашевом грануляторе, а укрупненные – на барабанном, характеристики которого представлены в таблице 1. Схема укрупненной установки гранульной сульфатизации представлена на рисунке 1. Укрупненные испытания по кучному выщелачиванию проводили в колоннах непрерывного действия различного объема.

Таблица 1 – Характеристики барабанного гранулятора

Габариты барабана	Длина, м	1,10
	Диаметр, м	0,416
	Угол наклона, град	0-2
Частота вращения, об/мин		до 60
Производительность по руде, кг/час		до 50

При выполнении работы были задействованы современные методы анализа: Атомно-адсорбционная спектрометрия (Perkin-Elmer mod.603); Атомно-эмиссионная

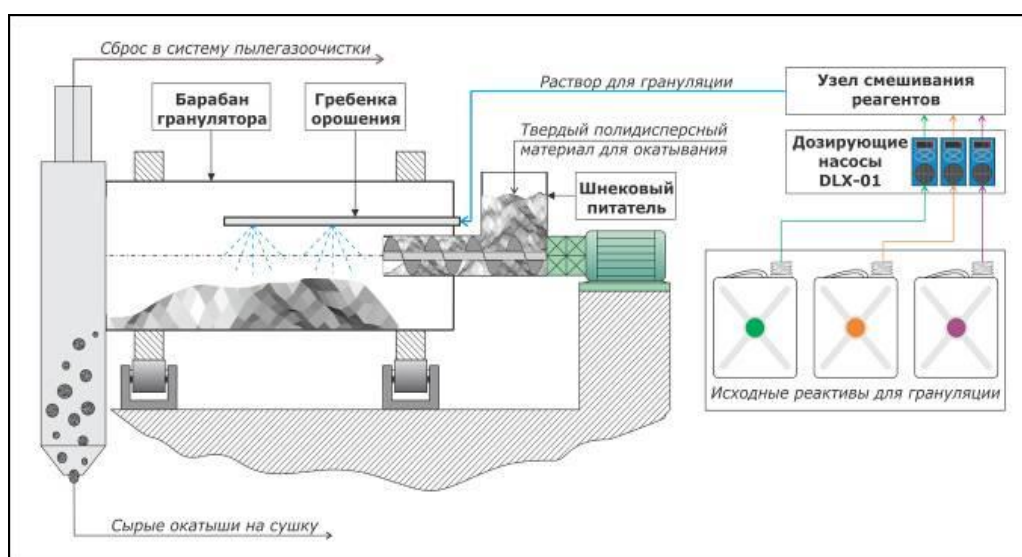


Рисунок 1 – Аппаратурная схема опытной установки по грануляции

спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (Varian Vista Pro); Инфракрасная пирометрия (АКИП-7311); Тензометрия (ИПГ-1М); Лазерная диффрактометрия (Horiba L-300); Энергодисперсионная гамма-спектрометрия (Canberra BE2002); Сканирующая электронная микроскопия (Camscan-4); Рентгеновская энергодисперсионная спектрометрия (Link Analytical AN10000).

В третьей главе приводится характеристика глинистых минералов, входящих в состав глинистых урановых руд, являющихся объектами исследований.

Для проведения процесса гранульной сульфатизации интерес представляют содержащиеся в глинистой урановой руде монтмориллонит и, в меньшей степени, каолинит, которые благодаря своим свойствам могут положительно повлиять на процесс грануляции. Монтмориллонит используют при брикетировании высококачественных железных руд, так как небольшие добавки этого минерала придают пластичность большому количеству инертного материала.

Принимая во внимание наличие вяжущих свойств у минерала монтмориллонит, можно предположить, что его присутствие в руде скажется положительно на процессе грануляции.

В четвертой главе приводится минералогический и химический состав руды месторождения Оловское, представлены результаты экспериментов по её грануляции, и выщелачивания гранулированного материала в режиме КВ. Результаты химического и фазового анализов валовой пробы ОЛ-2 приведены в таблицах 2 и 3 соответственно. Урановые минералы в руде представлены настураном и смешанными фосфат-арсенатами урана.

Таблица 2 – Химический состав проб (данные ИАЦ ВНИИХТ), % масс.

SiO ₂	U	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	S _{сульф.}	S _{общ.}	MgO	C _{общ.}	CaO	CaF ₂	K ₂ O
70,0	0,085	0,51	12,6	0,06	0,15	0,30	1,39	2,18	0,32	3,74
TiO ₂	C _{орг.}	FeO	ZrO ₂	п.п.п.	P ₂ O ₅	BaO	H ₂ O	MnO	Na ₂ O	
0,21	1,10	0,69	0,009	4,26	0,63	0,062	0,46	0,02	1,49	

Таблица 3 – Минеральный состав проб Оловского месторождения, % масс.

Кварц	46,7	Барит	0,08	Апатит	0,2
Хлорит	4,4	Полевые шпаты	13,0	Углистое вещество	1,65
Флюорит	0,3	Оксиды титана (рутил, ильменит)	0,3	Оксиды и гидроксиды	1,0
Слюды (биотит, серицит)	2,0	Глинистые минералы (диксит, каолинит, гидрослюда)	26,0	Сульфиды (пирит, халько-пирит, арсенопирит и др.)	0,5
Карбонаты	2,3	Циркон	0,01	Прочие	≈ 0,1

Лабораторные исследования по гранульной сульфатизации данного сырья показали, что применение только серной кислоты (без связующей добавки) не позволяет получить устойчивые к разрушению (на этапе кучного выщелачивания) гранулы. Неустойчивость гранул связана с тем, что в руде месторождения Оловское основной глинистый минерал – каолинит, который по сравнению с монтмориллонитом обладает низкой пластичностью и связующей способностью. Поэтому на следующем этапе исследований изучали эффективность введения таких связующих добавок, как бентонит, цемент и жидкое стекло. Сравнение эффективности различных связующих, представлено в таблице 4. Как видно, высокие извлечения урана $\approx 92\%$ достигаются независимо от вида связующего, поэтому критериями выбора послужили наименьший массовый расход и технологичность применения. Наиболее пригодным вяжущим оказалось жидкое стекло.

Таблица 4 – Результаты экспериментов окомкования с различными связующими

Вид связующего	Расход связующего, кг/т руды	Извлечение урана, %	Технологичность применения
Бентонит	20	92	Сложно дозировать твердый материал. Плохая равномерность распределения.
Цемент	100	92,2	
Жидкое стекло	10	92,1	Хорошая. Дозируется насосом.

На основании лабораторных экспериментов для проведения укрупнённых испытаний были рекомендованы расходные показатели, представленные в таблице 5. Подготовленные таким образом гранулы загружали в колонны для отработки в режиме кучного выщелачивания.

Для сравнения показателей параллельно с выщелачиванием гранулированного материала проводили выщелачивание исходной руды различной крупности

Всего было загружено три колонны. параметры загрузки и результаты КВ представлены в таблице 6. Зависимости извлечения урана от соотношения Ж/Т

представлены на рисунке 2. Как видно, извлечение урана из гранулированного материала превысило 90 % уже при соотношении Ж/Т = 1,6, в то время как извлечение из исходной (не агломерированной) руды не достигло такой величины даже при Ж/Т = 3,2. Время отработки штабеля с гранулами составило 18 суток, в то время, как с рудой забойной крупности и рудой класса 50+10 мм – 60 и 49 суток соответственно. В ходе проведённых укрупнённых испытаний определены основные технологические показатели процесса гранульной сульфатизации руды Оловского месторождения и выданы рекомендации по оборудованию в «Технологический регламент».

Таблица 5 – Параметры грануляции руды месторождения «Оловское»

Расход воды кг/т руды	72
Расход H ₂ SO ₄ (94 %), кг/т руды	33
Расход жидкого стекла, кг/т руды	10

Таблица 6 – Результаты выщелачивания укрупненных проб Оловского месторождения

Колонна		Сырье		Ж/Т	Содержание U, %		Извлечение %	Расход кислоты, кг/т руды
№	Высота, м	Масса, кг	Вид		руда	в кек		
1	4	1420	Руда забойной крупности	2,13	0,0845	0,0140	83,4	15,5
2	2	660	Руда класса 50+10 мм	3,17	0,0633	0,0114	82,0	18,9
3	2	491	Гранулы	1,64	0,1149	0,0057	91,4	33,9

Акт о проведении укрупненных испытаний представлен в Приложении 1.

В пятой главе приводятся минералогический и химический составы руды месторождения Горное, описываются эксперименты по гранульной сульфатизации и приводятся данные, полученные при КВ гранулированного материала.

Для урановых руд месторождения Горное характерна необычная ассоциация урановых минералов с цеолитами. Химический состав проб руды представлен в таблице 7, минеральный в таблице 8. Проведённые лабораторные эксперименты показали, что в процессе гранульной сульфатизации руды образуются гранулы, устойчивые к проведению кучного выщелачивания без введения связующей добавки.

Таблица 7 – Химический состав месторождения Горное, % масс.

SiO ₂	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	S _{общ}	S _{сульф}	CaF ₂	CaCO ₃
73,50	0,093	0,035	1,2	1,11	3,85	0,018	0,011	1,87	0,38
ZrO ₂	CaO	FeO	п.п.п.	U	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	H ₂ O	Сумма
0,009	2,3	0,58	4,95	0,15	9,7	0,11	0,066	0,57	96,94

Однако, содержание глинистых минералов в руде (11,9 %) не высоко, что приводило к нежелательной усадке гранул внутри лабораторной колонны. Для устранения возможных проблем на стадии укрупненных испытаний по опыту грануляции руды месторождения Оловское в качестве связующей добавки рассматривали только жидкое стекло. По данным

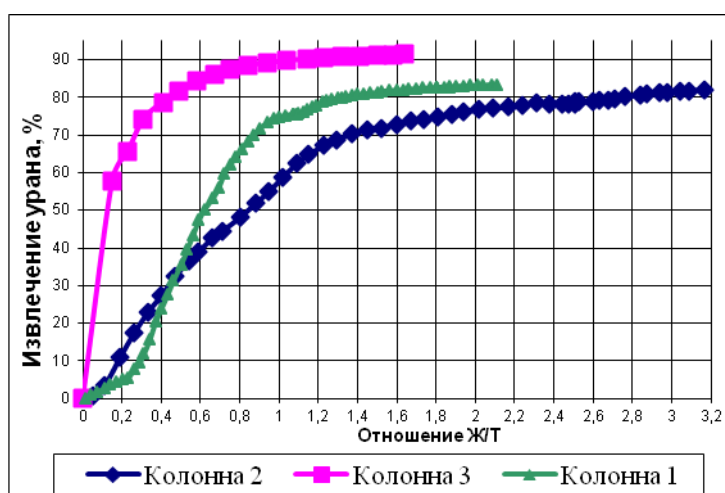


Рисунок 2 – Зависимость извлечения урана от вида исходного материала и Ж/Т

лабораторных экспериментов оптимальный расход жидкого стекла составил 1-2%. Введение менее 1% не даёт положительных результатов.

Таблица 8 – Минеральный состав руды месторождения Горное

Кварц	43,2	Флюорит	1,76
Калиевые полевые шпаты (микроклин, ортоклаз)	13,3	Карбонаты (кальцит)	0,35
Плагиоклаз (олигоклаз)	10,3	Урановые минералы:	
Магнетит, гематит, Гидроксиды железа	1,1	Фосфаты (отенит, метаотенит)	0,11
Глинистые минералы (монтмориллонит, гидрослюда, каолинит)	11,9	Силикаты (уранофан, бета-уранотил)	0,08
Цеолиты (стильбит, гейландит, стеллерит и др.)	7,7	Оксиды (настуран, урановые черни)	ед.з.
Слюды (биотит, мусковит, серицит)	6,1	Прочие	<1,0

На стадии укрупнённых испытаний руду исходной крупности –80; +0 мм подвергали радиометрическому обогащению (РМО), после чего были наработаны три сорта руды (бедная, рядовая, богатая) с различным содержанием урана. Полученные сорта дробили до класса крупности –35мм, а часть богатого сорта, предназначенного для грануляции – до класса –10мм. По результатам лабораторных опытов для грануляции укрупненной партии был выбран режим сульфатизации представленный в таблице 8. Сравнительные показатели по извлечению урана из гранулированной пробы и руды различных сортов обогащения приведены в таблице 9 и на рисунке 3.

Таблица 8 – Параметры грануляции для руды месторождения «Горное»

Расход воды кг/т руды	70
Расход H ₂ SO ₄ (94 %), кг/т руды	55
Расход жидкого стекла, кг/т руды	10

Таблица 9 – Результаты выщелачивания руды месторождения Горное

Характеристики колонны				Ж/Т	Содержание U, %		Извлечение, %	Расход кислоты, кг/т
№	Сорт руды	Масса, кг	Класс руды, мм		в руде	в кеке		
4	Бедная	20,0	–35+0	1,83	0,060	0,0061	89,9	20,5
5	Рядовая	24,0	–35+0	2,75	0,134	0,0085	93,7	24,21
6	Богатая	24,4	–35+0	4,46	0,249	0,0056	97,7	29,8
7	Богатая	21,6	–35+0	5,1	0,39	0,23	39,15	69,20
7 Гран.	Богатая	10,6	–10+0 (исходная)	1,48	0,39	0,0021	98,89	8,4

Как видно из представленных зависимостей максимальное извлечение урана при выщелачивании было получено для гранулированного материала – 98%, при этом основной технологический показатель – Ж/Т для этого эксперимента минимальный (1,48). Как видно из рисунка 3, медленнее всего уран извлекается из богатых продуктов радиометрической сепарации (проба 7), что связано с крупными выделениями урановых минералов, попадающими в богатый класс. Однако, в опыте с гранулированным материалом из богатых продуктов радиометрической сепарации (проба 7 – гранулы) при выщелачивании получено извлечение урана – 98,89 %, при этом основной технологический показатель – Ж/Т для этого эксперимента минимальный – 1,5:1.

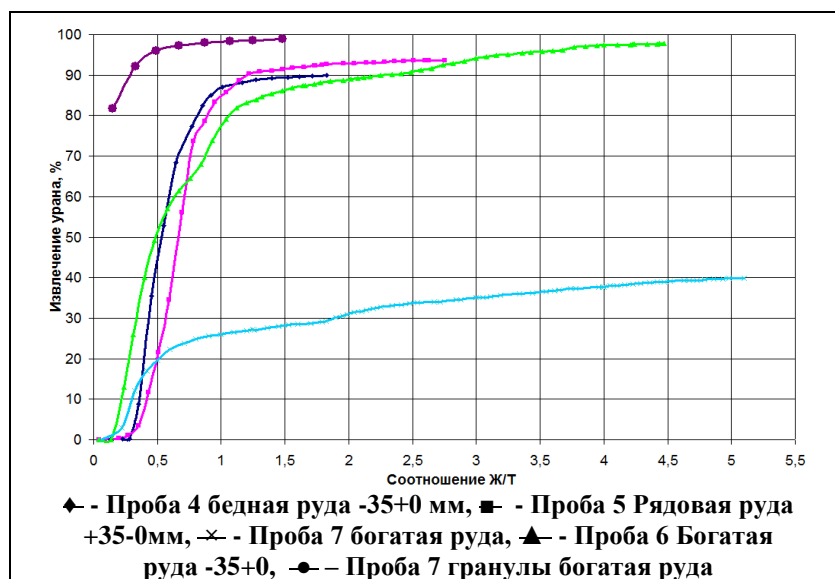


Рисунок 3 – Сравнительные показатели по извлечению урана из гранулированной пробы и руды различного класса крупности

В шестой главе приводятся минералогический и химический составы руды месторождения Шаргадык (Калмыкия). Представлены результаты экспериментов по её грануляции, а также данные, полученные в результате КВ сульфатизированных гранул. Обосновывается необходимость введения окислителя и его тип.

Рудная масса ураново-редкометаллических месторождений Калмыкии в разных регионах представлена тремя основными компонентами: костным детритом рыб, глинами и сульфидами железа. Наиболее важным из них является костный детрит, в котором концентрируются уран (0,041%) и редкоземельные элементы (0,14%). Руда данного месторождения имеет крайне неоднородный состав, содержание ценных компонентов в ней невелико. Из-за высокого содержания глин (до 42 %) прямое кучное выщелачивание, в отличие от руд месторождений Оловское и Горное, невозможно вообще, а агитационное – невыгодно. Поэтому, для КВ руды месторождения Шаргадык, необходима специальная рудоподготовка, которая включает в себя дезинтеграцию материала до крупности пригодной для смешивания с кислотой, грануляцию руды с серной кислотой, временную выдержку гранул (созревание) до момента подачи выщелачивающего раствора. Наличие в руде сульфидов, отличающихся устойчивостью к серной кислоте, с которыми ассоциированы рений, кобальт (0,13%) и никель (0,24%), определяет необходимость их окисления. В главе также показана возможность применения различных окислителей и обосновывается его выбор для проведения укрупненных испытаний.

На стадии лабораторных исследований по гранульной сульфатизации было установлено,

что оптимальный расход серной кислоты составляет 180 кг/т, при этом введение связующих добавок не требуется, полученные гранулы прекрасно сохраняют форму и не коьматируют при КВ. Сравнение опробованных окислителей по основным показателям представлено в таблице 10.

Таблица 10 – Сравнительные показатели окислителей

Показатели		Окислитель		
		Пиrolюзит	Азотная кислота	Пероксид водорода
Дозирование	Технологичность*	Твердый реагент сложнее дозировать, чем жидкий	Хорошая	Хорошая
	Равномерность распределения в реакционной массе	Сложно осуществить.	Хорошая	
Образование побочных продуктов	Выделяющихся в атмосферу	Нет	Нитрозные газы	Нет**
	В продуктивном растворе	Mn ²⁺	Нитрат-ион	
	Загрязняющие конечный продукт	Марганец	нет	

* - в плане реализации непрерывной подачи

** - пероксид водорода не только не выделяет вредные газы сам по себе, но и исключает их выделение из руды, подробно – ниже.

Как видно из таблицы, пероксид водорода является наиболее пригодным окислителем, так как он удобно дозируется и не даёт нежелательных побочных продуктов. При контакте перекиси водорода с минералами, содержащими переходные металлы, происходит каталитическое разложение с выделением активного атомарного кислорода, что повышает пористость и проницаемость окатышей за счет образования газовых каналов. Также пероксид водорода вскрывает кислотоустойчивые сульфиды и арсениды без выделения в газовую фазу сероводорода и арсина соответственно. Повышается извлечение ценных компонентов, носителями которых являются сульфиды и арсениды, например – рения, никеля и кобальта. За счет высокого ОВП возрастает и извлечение урана. Для проведения укрупненных испытаний был выбран расход серной кислоты 180 кг/т руды с добавкой 30 кг/т 37,5 % пергидроля. Полученные гранулы направили на кучное выщелачивание, которое продолжали до снижения концентрации U в продуктивный раствор до 5 мг/дм³.

Величина отношения Ж/Т на этот момент составила 4,31, извлечение U достигло 97 %, содержание U в кеке выщелачивания 0,0014 %. За время укрупненных испытаний извлечение суммы РЗЭ (TR) составило 53 %, Ni - 90 % и Co - 80 %. Результаты выщелачивания подготовленной методом гранульной сульфатизации глинистой руды месторождения Шаргадык представлены на рисунке 4. Никель и кобальт извлекаются сразу, на стадии

закисления колонны, при невысоких концентрациях выщелачивающего раствора – 5-10 г/дм³ H₂SO₄. Уран выщелачивается в 2 этапа – сначала оксидная форма (при концентрациях кислоты 3-10 г/л), затем, с повышением концентрации H₂SO₄ свыше 10 г/дм³ – фосфатная. РЗМ извлекаются в последнюю очередь при кислотности выщелачивающего раствора соответствующей >20 г/дм³ H₂SO₄. Так как переработка руды месторождения Шаргадык классическими способами нецелесообразна, сравнение с ними не приводится.

В седьмой главе на основе теоретических предпосылок и экспериментальных данных

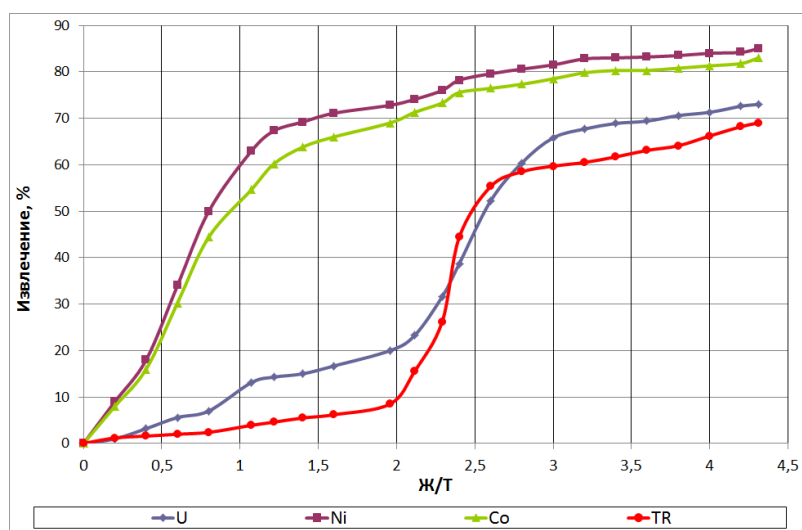


Рисунок 4 – Динамика выщелачивания гранулированной руды

выдвинут механизм формирования прочностных свойств гранул при взаимодействии глинистых руд с серной кислотой. В процессе сульфатизации урановой руды, содержащей глинистые минералы, возможно образование кремниевых кислот за счёт реакции взаимодействия алюмосиликатов с серной кислотой.

Основными источниками кремниевых кислот

являются глинистые минералы – каолин и монтмориллонит, разлагающиеся при взаимодействии с серной кислотой.

Оптимальным расходом серной кислоты для образования гранулы считается такой расход, при котором образуется достаточное количество кремниевых кислот, при этом кислотность в пространстве между зернами такая, что равновесие реакции $(\text{SiO}_2)_x + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 + (\text{SiO}_2)_{x-1}$ смещено в сторону образования продуктов реакции, что соответствует pH ~ 2-3. Таким образом, при оптимальных условиях в пространстве между зернами материала образуется достаточное количество кремнегеля, который медленно полимеризуется образуя при высыхании прочный, кислотоустойчивый, но водопроницаемый, SiO₂-«каркас» (рисунок 5). Внутреннее строение кондиционной гранулы, пригодной для кучного выщелачивания представлено на рисунке 6.

При избыточном (Рисунок 7) либо недостаточном (Рисунок 8) расходе серной кислоты прочный кремнегелевый каркас не образуется из-за недостаточного количества кремниевых кислот в пространстве между зернами материала. Оптимальный расход кислоты обычно составляет 80-90% от кислотоёмкости руды определяемой ее минеральным составом. Установлено, что разложение всех минералов-носителей ценных компонентов на стадии гранульной сульфатизации приводит к потере прочностных свойств. На этом этапе главная задача – создание прочных, проницаемых, кислотоупорных гранул способных сохранять свою структуру в условиях КВ. Наличие в рудах карбонатов приводит к образованию гипса, который также придает дополнительную прочность. Автором предложено рассматривать отдельную гранулу в качестве микрореактора

подразумевая, что в ходе процесса образования окатыша происходят не только химические превращения, но также имеют место явления массопереноса, приводящие, в конечном счете, к выделению внутри гранулы отдельных фаз – концентраторов ценных компонентов. Разделение фаз подтверждается микроскопическими исследованиями шлифов разрезанных гранул, результаты которых представлены на рисунке 9.

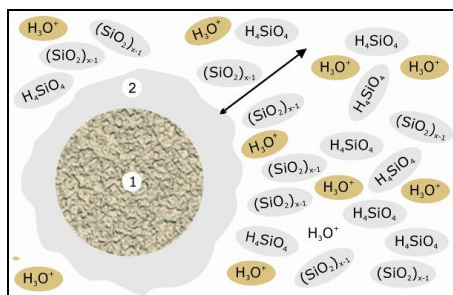


Рисунок 5 – Поведение кремниевых кислот при оптимальном расходе кислоты. 1 – зерно материала, 2 – образующиеся кремниевые кислоты

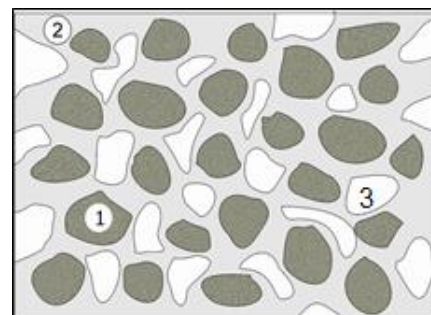


Рисунок 6 - Внутреннее строение кондиционной гранулы, пригодной для КВ. 1- зерно материала, 2 – скелет $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3 – пустоты

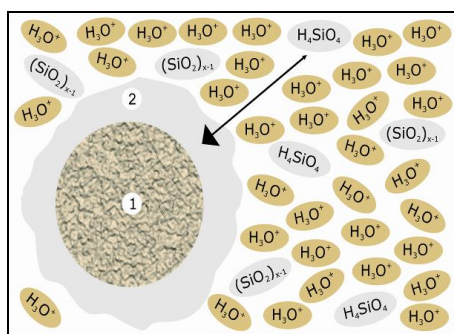


Рисунок 7 - Поведение кремниевых кислот при избыточном расходе кислоты. 1 - зерно материала, 2 – образующиеся кремниевые кислоты

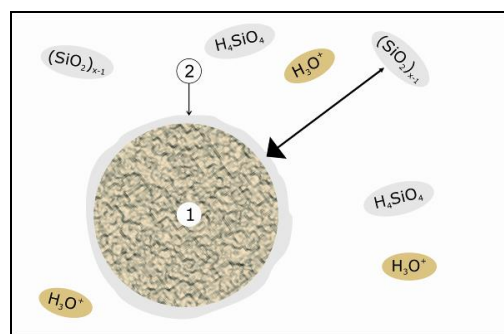


Рисунок 8 – Поведение кремниевых кислот при недостаточном расходе кислоты. 1 - зерно материала, 2 – образующиеся кремниевые кислоты

На снимках можно различить 3 типа объектов:

- Светлая, однородная масса, состоящая из легких элементов (светлым участкам на микрофотографиях соответствует вещество, состоящее из легких элементов) – «толща», представлена кремнеземом, гипсом и остатками фосфатов. Раковины, пустоты и каналы, внутренняя поверхность которых покрыта темным, явно контрастирующим с «толщей» веществом – «жеоды». Темными они являются потому, что в них сконцентрированы атомы тяжелых элементов – лантана, неодима, церия, урана и рения.

- Менее темные сплошные включения - зерна неразложившегося пирита.

Разделение исходного рудного материала на пустую «толщу» и богатые ценными компонентами «жеоды» подтверждает теорию «гранулы – микрореактора». Таким образом, уже

на стадии подготовки к кучному выщелачиванию наблюдается эффективное вскрытие рудного материала и образование растворимых соединений ценных компонентов.

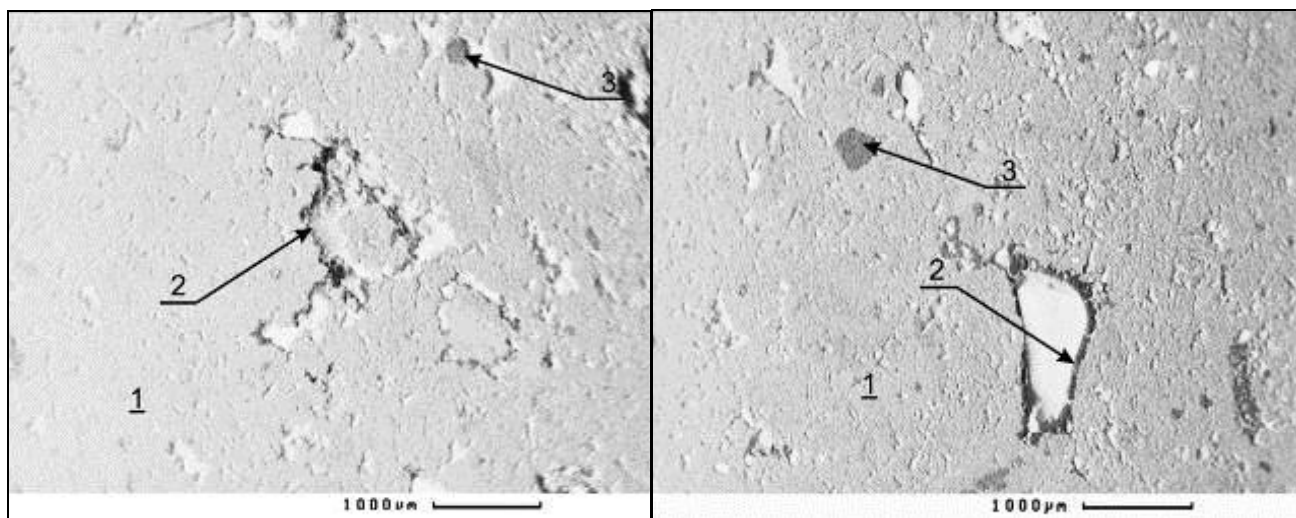


Рисунок 9 – Микрофотографии шлифов. Цвета инвертированы. 1 – несущая часть гранулы, «толща», 2 – «жеоды»- полости с высолами ценных компонентов, 3 – фрагменты не разрушенного пирита

Выводы

1. Разработан промышленный способ вовлечения в переработку методом кучного выщелачивания бедных, забалансовых, склонных к переизмельчению, а также глинистых комплексных урановых руд, имеющих в своём составе минералы каолинита и монтмориллонита, при определенном мольном отношении в исходной смеси глинистых минералов, корректирующих добавок и оптимальном уровне кислотности гранул.

2. Проведен сравнительный анализ глинистых составляющих и гранулометрического состава урановых руд месторождений Оловское, Горное и Шаргадык, оказывающих определяющее влияние на процесс подготовки к кучному выщелачиванию, который показал:

- решающим для процесса гранульной сульфатизации является содержание в руде монтмориллонита;

- преобладание в глинистой составляющей каолинита, приводит к необходимости введение корректирующей добавки для получения прочных водо-кислотоупорных гранул.

3. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что:

- элементы вмещающих пород (кремний, кальций), переходят в нерастворимую форму, образуя водо-кислотоустойчивый каркас, определяющий её прочностные свойства;

- в процессе взаимодействия рудного материал с кислотой происходит переход в раствор ценных компонентов и их концентрирование (высаливание) в каналах и кавернах гранулы.

4. Установлены физико-химические зависимости:

– прочностных свойств гранулированного материала от вида, количества упрочняющих добавок. Установлено, что в условиях недостатка монтмориллонита для обеспечения необходимой прочности гранул необходимо введение: цемента $\geq 10\%$, бентонита $\geq 2\%$, силиката натрия $\geq 1\%$;

– извлечения урана и сопутствующих ценных компонентов (никеля, кобальта и рения) в процессе КВ гранулированного материала, от соотношения Ж:Т и, соответственно, времени выщелачивания, а также от вида используемого окислителя;

– установлено, что за счёт введения окислителя - пероксида водорода извлечение ценных компонентов повышается на 3 – 10%.

Основные результаты отражены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Технология удаления магния из руд Бакальского месторождения [Текст] / В. Ю. Кольцов, И. В. Кузнецов, Н. С. Величкина, Т. Б. Юдина // Обогащение руд – №3. – 2013. – С. 18-22.
2. Оценка возможности отработки глинистых, редкоземельно-фосфатных руд способом кучного выщелачивания [Текст] / Г.И. Авдонин, Г.И., В.Ю.Кольцов., И.В. Кузнецов., А. В. Калашников и др. // Вестник РАЕН. – 2013. – Т. 13. – № 6. – С. 115-123.
3. Кузнецов, И.В. Использование серной кислоты при окомковании урановых руд перед их кучным выщелачиванием [Текст] / В. Ю. Кольцов, Д.И. Кринов, И. В. Кузнецов. // Горный журнал – 2014. – №7. – С. 90-93.

Другие издания:

1. Проведение научно-исследовательских и укрупненных опытных работ по кучному выщелачиванию руд месторождения Горное с целью выдачи исходных данных для проектирования предприятия: Отчет о НИР [Текст] / ОАО «ВНИИХТ»; Руководитель О.Е. Гордиенко, исполн.: Кузнецов И.В. [и др.]. Фонды ОАО ВНИИХТ, инв. № ТИ 4374. 2009.
2. Проведение укрупненных опытных работ по кучному выщелачиванию руд Оловского месторождения с целью выдачи исходных данных для проектирования предприятия: Отчет о НИР [Текст] / ОАО «ВНИИХТ»; Руководитель О.Е. Гордиенко., исполн.: Кузнецов И.В. [и др.]. Фонды ОАО ВНИИХТ, инв. № ТИ 4207. 2009.
3. Проведение укрупненных опытных испытаний фосфорно-урановых руд с целью определения возможности их отработки способом кучного выщелачивания. Этап 2.2: Рудоподготовка материала к выщелачиванию. Начало опытных работ (п/этап 2.2.2.) Информационный отчет [Текст] / ОАО «ВНИИХТ»; Руководитель А.С. Салтыков., исполн.: Кузнецов И.В. [и др.]. Фонды ОАО ВНИИХТ, Инв. № ТИ 4918. 2012.
4. Проведение укрупненных опытных испытаний фосфорно-урановых руд с целью определения возможности их отработки способом кучного выщелачивания. Этап 2:

- Разработка регламента опытно-промышленных испытаний. Отбор технологической пробы руды (п/этап 2.1.). Информационный отчет [Текст] / ОАО «ВНИИХТ»; Руководитель А.С. Салтыков., исполн.: Кузнецов И.В. [и др.]. Фонды ОАО ВНИИХТ, Инв. № ТИ 4875. 2012.
5. Проведение укрупненных опытных испытаний фосфорно-урановых руд с целью определения возможности их отработки способом кучного выщелачивания. Этап 2.2: Рудоподготовка материала к выщелачиванию. Начало опытных работ.(п/этап 2.2.1.) Информационный отчет [Текст] / ОАО «ВНИИХТ»; Руководитель А.С. Салтыков., исполн.: Кузнецов И.В. [и др.]. Фонды ОАО ВНИИХТ, инв. № ТИ 4891. 2012
 6. Проведение укрупненных опытных испытаний фосфорно-урановых руд с целью определения возможности их отработки способом кучного выщелачивания. Этап 3: «Проведение опытно-промышленных испытаний. Составление ТЭП освоения месторождения. Проведение опытно-промышленных испытаний: выщелачивание колонны 1 (п/этап 3.1) Информационный отчет [Текст] / ОАО «ВНИИХТ»; Руководитель А.С. Салтыков., исполн.: Кузнецов И.В. [и др.]. Инв. № ТИ 4987. 2012.
 7. Проведение опытно-промышленных испытаний: выщелачивание колонны. Этап 3: Проведение опытно-промышленных испытаний. Составление ТЭП освоения месторождения (п/этап 3.2.). Проведение опытно-промышленных испытаний: выщелачивание колонны 2. Информационный отчет [Текст] / ОАО «ВНИИХТ»; Руководитель А.С. Салтыков., исполн.: Кузнецов И.В. [и др.]. Фонды ОАО ВНИИХТ, инв. № ТИ 5005 2013.
 8. Проведение опытно-промышленных испытаний. Составление ТЭП освоения месторождения. Проведение опытно-промышленных испытаний: выщелачивание колонны 2 (п/этап 3.2). Информационный отчет [Текст] / ОАО «ВНИИХТ»; Руководитель А.С. Салтыков., исполн.: Кузнецов И.В. [и др.]. Фонды ОАО ВНИИХТ, инв. № ТИ 5006 2013.
 9. Проведение опытно-промышленных испытаний. Составление ТЭП освоения месторождения. Проведение опытно-промышленных испытаний: выщелачивание колонны 3 (п/этап 3.3). Информационный отчет [Текст] / ОАО «ВНИИХТ»; Руководитель А.С. Салтыков., исполн.: Кузнецов И.В. [и др.]. Фонды ОАО ВНИИХТ, инв. № ТИ 5033. 2013.
 10. Проведение укрупненных опытных испытаний фосфорно-урановых руд с целью определения возможности их отработки способом кучного выщелачивания» этап 3, п/этап 3.4: Составление ТЭП освоения месторождения. Заключительный отчет [Текст] / ОАО «ВНИИХТ»; Руководитель А.С. Салтыков., исполн.: Кузнецов И.В. [и др.]. Фонды ОАО ВНИИХТ, инв. № ТИ 5061. 2013.
 11. Курков А. В., Кольцов В. Ю., Величкина Н. С., Кузнецов И. В., и др. (ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», г. Москва, Россия) Применение пиро- и гидрометаллургических технологий для очистки Бакальских сидероплезитовых руд от магния. Доклад на международной конференции Плаксинские чтения 2009.