

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«НАВОИЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ  
КОМБИНАТ»  
НАВОИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ  
ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»**

«Допущен к защите»:

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 г.

**НАУЧНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ ВЫПУСКНАЯ РАБОТА**

**Тема: «Пути повышения продуктивности отработанных урановых скважин»**

Разработал: Эгамбердиев Саддам Мустафаевич

Руководитель: Тагаев Ильхом Ахрорович

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	
1.1. Краткая характеристика урана и его важнейших соединений	5
1.2. Оксиды урана и их характеристика	10
1.3. Методы получения оксидов урана	16
1.4. Важнейшие минералы и руды урана	21
1.5. Технология получения урана	23
1.6. Мировой опыт бактериально-химического подземного выщелачивания (ПВ) урана	26
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	31
2.1.1. Материал исследований	31
2.1.2. Методика исследований	32
2.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	37
2.2.1. Подземное бактериально-химическое выщелачивание (ПВ) урана из руд инфильтрационного типа	37
2.2.2. Характеристика исследуемых руд	38
2.2.3. Микробиологическая характеристика месторождений	40
2.2.4. Нарботка бактериальных растворов в опытно- промышленных условиях	46
III. БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ В РЕЖИМЕ «ПУШ-ПУЛ»	50
IV. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	58
ЛИТЕРАТУРА	59
ПРИЛОЖЕНИЯ К КВАЛИФИКАЦИОННОЙ ВЫПУСКНОЙ РАБОТЕ	65

## ВВЕДЕНИЕ

Президент Республики Узбекистан И.А. Каримов в своей книге «Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса» отметил, что наше государство по праву гордится богатством своих недр – найдены абсолютно все элементы известной периодической системы Д.И.Менделеева [1].

Сегодня выявлено более 2,7 тыс. месторождений и перспективных рудопроявлений различных полезных ископаемых, включающих около 100 видов минерального сырья, из которых более 60 вовлечены в производство. Разведано более 900 месторождений, в которых подтвержденные запасы оцениваются в 970 млрд. долл. США. При этом общий минерально-сырьевой потенциал оценивается более чем в 3,3 триллиона долл. США [1].

По запасам золота, урана, меди, каменной и калийной солей Узбекистан входит в десятку ведущих стран мира. Узбекистан один из крупнейших производителей золота, урана, меди, добыча которых ведется Навоийским и Алмалыкским горно-металлургическими комбинатами. Горнодобывающая промышленность играет значительную роль в развитии экономики Республики [3-4].

Быстрые темпы развития всех отраслей промышленности в условиях независимого Узбекистана приводят к возрастанию добычи полезных ископаемых различных видов. Особенно быстро растет потребление радиоактивных металлов, в тоже время запасы промышленных руд постепенно иссякают. Поэтому необходимо изыскивать и применять наиболее дешевые и эффективные технологические процессы извлечения металлов из руд, старых и вновь образующихся отвалов горно - обогатительных металлургических предприятий [5].

Становится очевидным, что только совершенствование и коренное изменение методов добычи и переработки минерального сырья - создание безотходных и малоотходных технологий, обеспечивающих комплексное использование минеральных ресурсов – позволит обеспечить

необходимыми металлами промышленность. Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов отметил, что одной из важнейших задач в преодолении мирового кризиса является модернизация производства, совершенствование технического перевооружения [2].

Хозяйственная и производственная деятельность НГМК направлена на увеличение экономического потенциала республики. Несмотря на широкий ассортимент выпускаемой продукции, основное производство ориентировано на добычу и переработку золотосодержащих, урановых руд и фосфоритов.

В настоящее время переработка урансодержащей руды в НГМК осуществляется на одном гидрометаллургическом заводе и в трех рудоуправлениях – Северном, Южном, и Рудоуправлении № 5 (РУ-5) [6].

**Цель исследования:**

Поиск способов увеличения продуктивности отработанных урановых скважин;

Определение оптимального количества закачных и откачных скважин позволяющих увеличить выход продукции;

## **I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР**

### **1.1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УРАНА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ**

#### **Открытие. Важнейшие изотопы**

Уран был открыт Клапротом в 1789 г. Восстановлением углем природной желтой окиси Клапрот получил черный порошок, который был принят им за элемент. Лишь в 1841 г. Пелиго установил, что элемент Клапрота представляет собой оксид металла. Элементарный уран Пелиго получил восстановлением его хлорида калием. Менделеев приписал урану атомную массу 240 и определил его положение в VI группе Периодической системы. Радиоактивность природного урана была открыта А. Беккерелем в 1896 г. Особое место среди химических элементов уран приобрел после открытия Ганом и Штрассманом деления его ядер ( $U^{235}$ ) под действием нейтронов. Уран – основной элемент ядерной энергетики [7-12].

Природный уран состоит из трех изотопов:  $U^{238}$  – 99,2739%, продукт его распада  $U^{234}$  – 0,0057% и актиноуран  $U^{235}$  – 0,7204%. Первый и последний являются родоначальниками семейств естественных радиоактивных элементов урана (тип ядра по массе  $4n+2$ ) и актиноурана ( $4n+3$ ). Их периоды полураспада равны соответственно  $4,51 \cdot 10^9$  и  $7,13 \cdot 10^8$  лет. С помощью циклотрона и ядерного реактора в настоящее время получено 11 искусственных радиоактивных изотопов и 1 изомер урана. Наиболее важный из них –  $U^{233}$  ( $T_{1/2} = 1,62 \cdot 10^5$  лет), как и  $U^{235}$  способен к цепной реакции деления, поэтому является ядерным горючим [13-17].

#### **Уран в природе**

Уран довольно широко распространен в природе. По распространенности он занимает 38-е место. Среднее его содержание в земной коре составляет  $4 \cdot 10^{-4}\%$  (масс.). Основная масса урана находится в изверженных горных породах и почве. Лишь ничтожная часть урана сосредоточена в рудах. Так как при выветривании уран переходит в

растворенное состояние, то в воде рек содержится от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-8}$ % урана. Содержание его в водах океана составляет  $1 \cdot 10^{-7}$ % [18].

Уран, наряду с первичными рудами магматического происхождения, образует вторичные осадочные рудные месторождения. Он содержится более чем в 100 различных минералах. Главные из них – окислы урана и смешанные соли ванадиевой, фосфорной, кремневой, мышьяковой, титановой и ниобиевой кислот. Наиболее важными первичными минералами промышленных месторождений являются уранинит и урановая смолка, а вторичным минералом – карнотит [19].

### **Физические и химические свойства урана**

Уран – блестящий металл, напоминающий по внешнему виду сталь. Он обладает полиморфизмом. Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза, существующая до  $678 \text{ }^\circ\text{C}$ , пластична, имеет ромбическую решетку. Плотность  $\alpha$ -урана равна  $19,05 \text{ г/см}^3$ . Он обладает относительно высокой температурой плавления ( $1132 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и кипения ( $4690 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [20].

Хрупкая тетрагональная  $\beta$ -фаза с плотностью  $18,13 \text{ г/см}^3$  устойчива в пределах температур  $678\text{--}775 \text{ }^\circ\text{C}$  и имеет сложное строение. Она переходит в мягкую  $\gamma$ -фазу, имеющую объемноцентрированную кубическую решетку и плотность  $17,91 \text{ г/см}^3$

Атомный радиус урана равен  $1,54\text{Å}$ . Электропроводность близка к электропроводности железа [21].

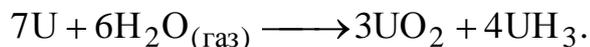
### **Химические свойства урана**

Уран – активный химический элемент. Он реагирует практически со всеми химическими элементами, кроме инертных газов. В ряду напряжения он стоит вблизи алюминия и бериллия.

На воздухе уран покрывается оксидной пленкой, которая не предохраняет его от дальнейшего окисления. Порошкообразный металл

пирофорен. Компактный металл при нагревании на воздухе горит. При окислении урана образуются  $UO_2$  и  $U_3O_8$  [22].

Уран бурно реагирует с кипящей водой и водяным паром с выделением водорода, который образует с ураном гидрид:

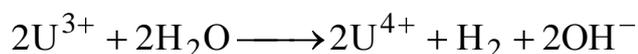


Это заставляет предохранять уран в ядерных реакторах от действия воды. При нагревании уран реагирует со всеми галогенами, азотом с образованием нитридов, углеродом с образованием карбидов, серой с образованием сульфида и фосфором с образованием фосфида.

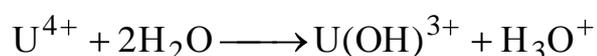
С большинством металлов уран образует интерметаллические соединения. При растворении в кислотах проявляет степени окисления +3, +4 или +6. Уран растворим в азотной соляной и серной кислотах. Органические кислоты растворяют металл только в присутствии небольших количеств соляной кислоты. Щелочи на уран не действуют, но щелочные растворы перекиси водорода растворяют металлический уран с образованием перуранатов [22].

### **Уран в растворе.**

В водном растворе уран [13] образует ионы со степенями окисления +3, +4, +5 и +6. Ионы урана гидратированы и гидролизваны. Уран (III) в растворе находится в виде ионов  $U^{3+}$ . Он неустойчив и вступает в реакцию с водой [22]:



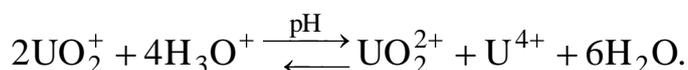
Уран (IV) в растворе находится в виде ионов  $U^{4+}$ , которые получают при растворении тетрагалогенов урана или в результате окисления  $U^{3+}$ .  $U^{4+}$ -ион неустойчив в растворах, но сильно гидролизован и гидратирован:



При дальнейшем гидролизе образуются полиядерные соединения вида  $U_3(OH)_3^{(n+4)+}$ . В кислых растворах гидролиз подавляется.

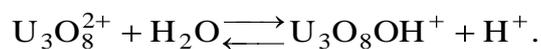
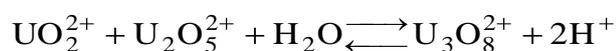
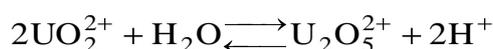
Действием соответствующих реагентов из раствора, содержащего  $U^{4+}$ , выделяются малорастворимые фторид, иодат, оксалат, пирофосфат, гипофосфат, купферонат, гидроксид  $U^{IV}$ .

Уран (VI), благодаря высокому заряду и сравнительно небольшому радиусу иона  $U^{5+}$  не может существовать в виде простого иона и в растворе образует оксикатион ураноил  $UO_2^+$ . Он малоустойчив, стабилен лишь при  $pH = 2,5$ ; при больших  $pH$  идет гидролиз, при меньшем – диспропорционирование:



Кроме того, имеет место гидролиз  $UO_2^+$ . Гидроксид  $UO_2OH \cdot xH_2O$  амфотерен.  $U^{VI}$  устойчив в неводных растворах.

Уран (VI) в растворе образует вследствие отщепления кислорода от воды оксокатион уранил –  $UO_2^{2+}$ , который получается при окислении урана низших степеней окисления. При гидролизе уранил-иона образуется ряд многоядерных комплексов:



При дальнейшем гидролизе образуется  $U_3O_8(OH)_2$  и затем  $U_3O_8(OH)_4^{2-}$  [23].

### Определение урана

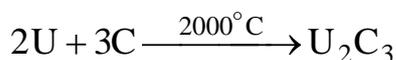
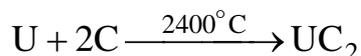
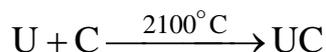
Для весового определения урана используют осаждение его в виде 8-оксихинолята, диураната аммония или перекиси урана с последующим прокаливанием до  $U_3O_8$ .  $U^{IV}$  может быть определен титрованием в кислой

среде ванадатом аммония, комплексом II (ЭДТА) или III с индикатором арсеназо-I.  $U^{VI}$  определяют титрованием с комплексом III с индикатором 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Для определения урана широко используют фотометрические методы с использованием арсеназо-I, арсеназо-III и 1-(2-пиридилазо)-резорцина. Для анализа на уран используют также люминесцентный метод [24].

### Применение урана

Уран применяется в качестве ядерного горючего,  $U^{238}$  служит сырьем для получения ядерного горючего  $Pu^{239}$ .  $U^{235}$  и  $U^{233}$  являются делящимися материалами. Все другие области применения урана в настоящее время мало существенны.

**Карбиды.** Уран образует три карбида стехиометрического состава UC,  $UC_2$  и  $U_2C_3$ . При непосредственном нагревании элементов в зависимости

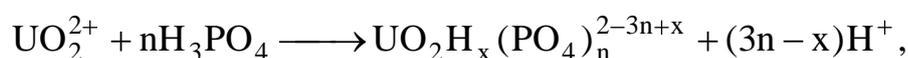


от взятых количеств образуются состава UC,  $UC_2$  или  $U_2C_3$ :

Карбид урана  $UC_2$  в измельченном состоянии пирофорен [13-14].

**Комплексные соединения урана** образуются с угольной, винной, лимонной, яблочной, молочной и другими органическими кислотами. В зависимости от концентрации адденда меняется соотношение комплексов различного состава. С ацетилацетонатом и другими дикетонами образуются растворимые в органических растворителях комплексы. Состав комплексных ионов может быть изображен формулой  $[U(CO_3)_n(OH)_m]^{4-2m-n}$ . В присутствии кислорода осуществляется переход в комплексный ион  $U^{VI}$ .

В производстве широко применяется реакция комплексообразования



уранил-иона с ортофосфорной кислотой:

где  $n = 1, 2, 3, 4, 5$  и  $x = 0, 1, 2, \dots$

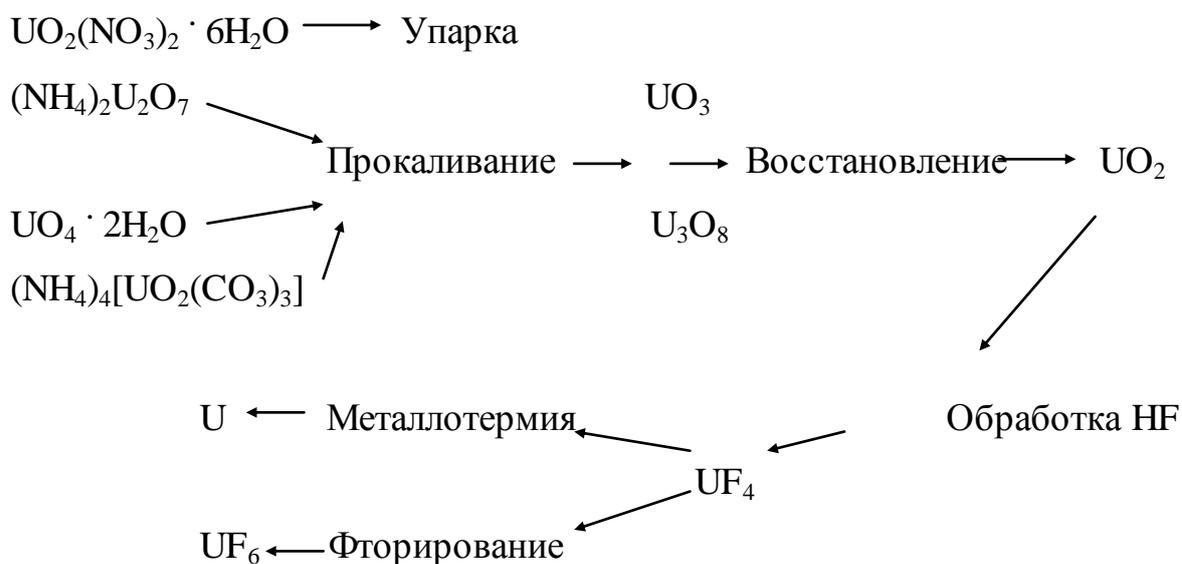
Соли уранила образуют комплексные соединения с тиомочевинной. С теноилтрифторацетоном образуется комплекс  $UO_2(TTA)_2 \cdot 2H_2O$ . Получены также и другие комплексы урана [24].

## 1.2. ОКСИДЫ УРАНА И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА

### Значение оксидов урана и его технологии.

В результате аффинажа самыми различными способами уран получают в виде одного из таких соединений, как уранилнитрат, диурат аммония, пероксид урана, уранилтрикарбонат аммония [25].

Операции превращения этих соединений в конечные продукты показаны на схеме:



Следовательно, оксиды урана  $UO_3$ ,  $UO_2$  и  $U_3O_8$  – важнейшие промежуточные продукты уранового производства при получении фторидов урана и металлического урана.

Кроме того, основой ТВЭЛов современных ядерных реакторов многих типов служит диоксид урана, который обладает высокой коррозионной и радиационной стойкостью. Применение огнеупорного  $UO_2$  дает возможность получать в реакторах значительно более высокие

температуры, чем при использовании обычных металлических ТВЭЛов. Для изготовления таких ТВЭЛов используют, как правило, диоксид урана, обогащенный изотопом уран-235. Химические свойства такого диоксида аналогичны обычному. К диоксиду, обогащенному изотопом уран-235, предъявляются повышенные требования как по чистоте, так и по структуре и физическим свойствам.

Система «уран – кислород» представляет собой одну из самых сложных двойных систем. Три оксида урана – диоксид  $UO_2$ , закись-окись  $U_3O_8$  и триоксид  $UO_3$  известны уже более ста лет. Исследования последних лет показали, что возможно существование монооксида  $UO$ , а также таких соединений урана с кислородом, как  $U_4O_9$ ,  $U_3O_7$ ,  $U_2O_5$  и что эти соединения, как и три ранее известных оксида, не являются стехиометрическими, и в действительности существует разнообразие нестехиометрических форм. Было показано существование в системе U–O нескольких фаз (табл. 1).

При изучении системы «уран–кислород» обнаружено несколько гомогенных областей с переменным составом урана и кислорода. Одна из таких областей лежит, например, между составами  $UO_2$  –  $UO_{2,25}$ . Существование стабильной фазы монооксида урана не доказано.

**Монооксид урана.** Низший оксид урана встречается только в виде тонких пленок на уране или включений в металл. Это хрупкое вещество серого цвета с металлическим блеском. По различным данным, его плотность составляет  $13,6 - 14,2 \text{ г/см}^3$ . Монооксид имеет кубическую решетку типа NaCl. По мнению некоторых исследователей, при обычных условиях в свободном состоянии  $UO$  не существует. Основная трудность ее получения связана с тем, что она устойчива только при высоких температурах.

**Диоксид урана**  $UO_2$  (точнее,  $UO_{2\pm x}$ ) – вещество темно-коричневого цвета с кристаллической структурой типа  $CaF_2$ . Это нестехиометрическое соединение может иметь состав от  $UO_{1,6}$  до  $UO_{2,25}$ , причем дополнительные (сверх стехиометрии) атомы кислорода удерживаются в промежутках

кристаллической решетки в результате внедрения атомов кислорода в решетку  $\text{UO}_2$  типа флюорита.

Диоксид урана может быть получен восстановлением триоксида или  $\text{U}_3\text{O}_8$  водородом или оксидом углерода при  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ . Он образуется также при окислении урана на воздухе при  $150\text{--}170^\circ\text{C}$ . Это – основной оксид, которому соответствует основной гидроксид  $\text{U}(\text{OH})_4$ . Диоксид урана термодинамически устойчив при нагревании в вакууме или в восстановительной атмосфере до  $1600^\circ\text{C}$  и возгоняется без разложения. При более высокой температуре он теряет кислород с образованием достехиометрического диоксида. В присутствии кислорода  $\text{UO}_2$  способен растворять его в себе с сохранением кубической структуры, образуя фазу  $\text{UO}_{2+x}$ , где  $x$  зависит от температуры.

Диоксид урана не реагирует с водой и ее парами до  $300^\circ\text{C}$ , нерастворима в соляной кислоте, но растворима в азотной кислоте, царской водке и смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$ . При растворении в азотной кислоте происходит образование уранил-ионов  $\text{UO}_2^{2+}$ . Известен один кристаллогидрат диоксида урана  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – черный осадок, выпадающий при гидролизе растворов урана (IV). Диоксид урана входит в состав уранового минерала уранинита.

**Оксиды  $\text{U}_4\text{O}_9$  и  $\text{U}_3\text{O}_7$**  образуют самостоятельные фазы нестехиометрического состава. Для оксида  $\text{U}_3\text{O}_7$  характерно наличие метастабильных тетрагональных фаз. Существует по крайней мере пять таких фаз, которые при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  распадаются с образованием соответственно  $\text{UO}_2$  и  $\text{U}_4\text{O}_9$  или  $\text{U}_4\text{O}_9$  и  $\text{UO}_{2,6}$ . При температуре выше  $600^\circ\text{C}$  в системе  $\text{U}\text{--}\text{O}$  в области от  $\text{U}_4\text{O}_9$  до  $\text{U}_3\text{O}_8$  исчезают все метастабильные тетрагональные оксиды, и в равновесии находятся фаза  $\text{U}_4\text{O}_9$  и фаза с ромбической структурой закиси-окиси [26].

**Закись-окись урана  $\text{U}_3\text{O}_8$**  – нестехиометрическое соединение, имеющее несколько модификаций в зависимости от условий приготовления. Цвет вещества – от зеленого до оливково-зеленого и черного. Закись-окись образуется при окислении на воздухе диоксида урана и при прокаливании на

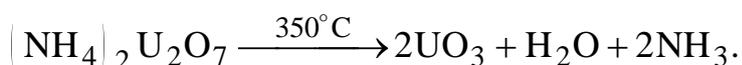
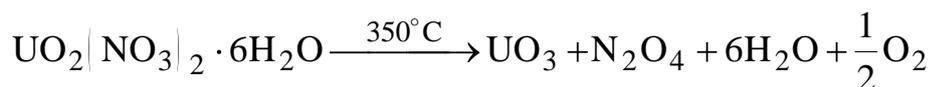
воздухе до красного каления (650–900°C) любого оксида урана, гидрата оксида или соли урана и летучего основания или кислоты.

Оксид  $U_3O_8$  рассматривают иногда как  $UO_2 \cdot 2UO_3$  на основании того, что при растворении его в растворе присутствуют  $U^{4+}$  и  $2UO_2^{2+}$ . Однако доказано, что все атомы урана в  $U_3O_8$  структурно эквивалентны и несут равный средний положительный заряд  $5\frac{1}{3}$ .

Закись-окись урана нерастворима в воде и разбавленных кислотах, но медленно растворяется в концентрированных минеральных кислотах с образованием смеси солей урана и уранила. В  $HCl$  и  $H_2SO_4$  образуется смесь урана в степенях окисления четыре и шесть, а в  $HNO_3$  – только уранил-ион. При неполном растворении  $U_3O_8$  в серной кислоте образуется  $U_2O_5$ , которая не получается при восстановлении оксидов урана водородом при нагревании. Закись-окись имеет гидрат  $U_3O_8 \cdot xH_2O$ , который не кристаллизуется и очень легко окисляется до гидрата триоксида урана. Значение триоксида велико и потому, что она входит в состав смоляной руды – настурана [27].

**Триоксид урана  $UO_3$**  – один из промежуточных продуктов в производстве чистых солей урана, встречающихся также в некоторых окисленных урановых рудах.

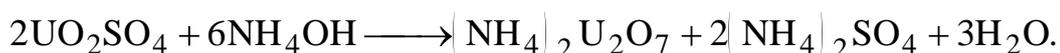
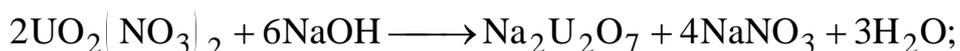
$UO_3$  – оранжево-желтый порошок, существующий в одной аморфной и пяти кристаллических формах, плотностью 5,92 – 7,54 г/см<sup>3</sup>. Он термодинамически устойчив на воздухе до температуры 600°C. Триоксид урана получают окислением  $UO_2$  или  $U_3O_8$  кислородом при давлении 30 – 100 атм. И температуре около 500°C; прокаливанием гидрата перекиси урана



$UO_4 \cdot 2H_2O$ ; прокаливании уранилнитрата  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  или диураната аммония  $(NH_4)_2U_2O_7$ :

Триоксид урана амфотерен: с кислотами он образует соли уранила, например,  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , со щелочами – соли урановой кислоты, например,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Известно несколько кристаллогидратов триоксида урана, которые можно рассматривать как кислоты.

В технологии широко применяют реакции количественного осаждения урана из растворов в виде диуранатов (или полиуранатов):



**Пероксид урана**  $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  существует только в форме гидратов с 2, 3, 4 и 4,5 молекулами воды. Его можно представить как комплекс  $\text{UO}_2(\text{O}_2)^x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Он может быть получен действием пероксида водорода на соединения  $\text{U}^{\text{VI}}$  и  $\text{U}^{\text{IV}}$  в азотнокислом растворе. Пероксид урана – нерастворимое соединение, с помощью которого уран можно отделить от всех элементов, кроме тория, плутония, нептуния, циркония и гафния. Пероксид урана обладает кислотными свойствами [28, 49].

### **Технологическая характеристика оксидов урана**

Оксиды урана имеют весьма важное значение в технологии производства ядерного горючего. В некоторых типах гетерогенных ядерных реакторов основой тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) является диоксид урана, который обладает высокой коррозионной и радиационной устойчивостью. Его огнеупорность дает возможность получать в ядерных реакторах очень высокие температуры и увеличивать тем самым коэффициент полезного действия. Кроме того, совместимость диоксида урана с различными материалами оболочки и его высокая плотность также с положительной стороны характеризуют этот вид ядерного горючего [29-30].

Из диоксида урана ТВЭЛы могут быть изготовлены в виде брусков, трубок, таблеток и т. д. обычными методами керамической технологии: холодным прессованием и выдавливанием с последующим спеканием

изделий или горячим прессованием. В виде порошка диоксид урана диспергируется в металлических, графитовых или керамических матрицах.

Но, пожалуй, еще большее значение оксиды урана имеют как промежуточные продукты при производстве других соединений урана и главным образом фторидов. Наконец, нельзя не отметить, что оксиды урана как наиболее устойчивые его соединения могут быть использованы для целей хранения урана и послужить промежуточным звеном между урановорудным, аффинажно-металлургическим и фторидными производствами [31].

В связи с указанными выше областями применения оксидов урана к ним предъявляются совершенно определенные требования. Необходимо, чтобы оксиды урана были кондиционными по содержанию примесей. В том случае, если имеется в виду самостоятельное применение оксидов урана в гомогенных или гетерогенных ядерных реакторах, содержание примесей в них должно быть весьма малым, соответствующим требованию ядерной чистоты продуктов [32].

Если же оксиды урана являются промежуточными продуктами в производстве, например, фторидов урана, содержание примесей в них определяется целым рядом различных факторов.

Если же оксиды урана служат промежуточным звеном от уранового производства к аффинажно-металлургическому, по содержанию примесей они должны удовлетворять кондициям на технические продукты (несколько процентов примесей) [18].

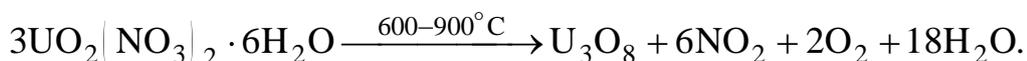
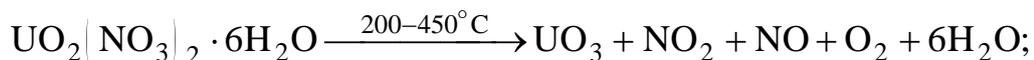
Другое важное требование, предъявляемое к оксидам урана, связано с их химическим составом, соотношением урана и кислорода, валентной формой урана. Из всех оксидов урана наиболее целесообразно применять в гетерогенных ядерных реакторах оксид урана стехиометрического состава  $UO_2$ , так как для него характерна наибольшая теплопроводность, наименьший рост зерна при спекании и выделение минимального количества осколочных элементов во время облучения. Однако в этом случае не следует применять такие теплоносители как вода и углекислота, которые при

высоких температурах будут окислять диоксид стехиометрического состава [33].

### 1.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА

#### Производство оксидов урана из уранилнитрата.

Получение оксидов урана из уранилнитрата основано на процессе термической диссоциации соли (шестивалентного гидрата) при повышенной температуре [34-35]:



Этот процесс является наиболее распространенным в технологической практике США, а также Канады и Англии. Несмотря на кажущуюся простоту, он является достаточно тонким, так как физические свойства получаемых оксидов сильно зависят от условий прокаливания (температуры, скорости ее подъема, вакуума и т. п.), а это важно для последующих стадий технологического передела.

Следует отметить, что при низких температурах (200 – 450°C) получается более реакционноспособный триоксид урана, легко превращаемый в диоксид и тетрафторид урана, поэтому процесс термической диссоциации уранилнитрата проводят при температурах, не превышающих 400 – 450°C.

В настоящее время процесс осуществляется в печах кипящего слоя. Упаренный до 70 – 100% гексагидрат уранилнитрата впрыскивается форсунками в печь кипящего слоя, который создается на основе гранул  $\text{UO}_3$  под действием воздушного дутья. Аппарат обогревают с помощью внешнего источника. Удаление триоксида урана из кипящего слоя осуществляется по переливным трубам. Отходящие газы фильтруют через металлокерамический фильтр. Оксиды азота улавливают и иногда утилизируют для получения

азотной кислоты. Эти пары могут быть также абсорбированы и вновь возвращены в процесс в виде водного раствора азотной кислоты.

Остаточное содержание в триоксиде урана воды и нитрат-иона определяется, главным образом, температурой кипящего слоя; в интервале температур 300 – 450°С содержание воды и нитрат-иона в триоксиде урана практически не изменяется и составляет соответственно 0,1 – 0,2% и 0,4 – 0,5%.

Процесс денитрации в аппаратах псевдооживленного слоя характеризуется отсутствием местных перегревов, высокой скоростью термической диссоциации вследствие высокой теплопроводности кипящего слоя, а также хорошей регулируемостью процесса. К другим достоинствам процесса относятся невысокая коррозия аппарата, отсутствие загрязнений продуктов, сравнительная дешевизна операции.

#### **Получение оксидов урана из диураната аммония**

Диуранат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  – один из распространенных промышленных продуктов уранового производства. Ценность его для производства оксидов урана состоит прежде всего в том, что он не содержит в своем составе нелетучих компонентов, кроме урана. Достоинства диураната аммония как осадителя [19]:

- простота получения аммиачным осаждением практически из любого раствора урансодержащего раствора;
- полнота перехода урана в осадок при таком осаждении;
- сравнительно низкая стоимость и недефицитность аммиака;
- возможность регенерации аммиака при прокаливании диураната аммония;
- получение сбросных по урану маточных растворов.

В зависимости от температуры прокаливания диуранат аммония может быть переведен либо в триоксид урана, либо в закись-окись урана. В



первом случае процесс протекает по уравнению:

При более высоких температурах термическая диссоциация диураната аммония сопряжена с образованием закиси-окиси урана по реакции:

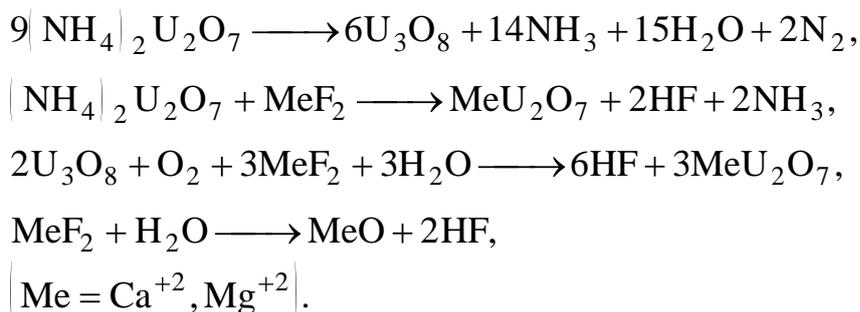


Состав закиси-окиси урана колеблется в зависимости от условий, и под  $\text{U}_3\text{O}_8$  подразумевают продукт состава  $\text{UO}_{2,61} - \text{UO}_{2,64}$ . Глубокая сушка диураната аммония – пастообразного капиллярно-пористого материала – довольно сложна, поэтому на прокаливание обычно поступает влажный продукт. При температуре  $400^\circ\text{C}$  аммиак удаляется практически полностью, вода – в большей части. Прокаливание диураната аммония при  $600^\circ\text{C}$  связано с полным удалением аммиака и воды; однако в этих условиях уже протекает разложение триоксида урана на закись-окись урана и кислород.

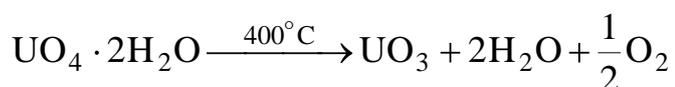
При соблюдении некоторых условий вместо получения закиси-окиси в результате диссоциации аммиака  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  возможно и более глубокое восстановление урана до  $\text{UO}_{2+x}$ , для чего достаточно трети аммиака, имеющегося в диуранате аммония. Полноте реакции способствует предварительное удаление влаги из соли, циркуляция газов из печи с их возвратом после удаления влаги, температура  $750 - 800^\circ\text{C}$  [36-37].

В некоторых случаях прокаливание диураната аммония может быть связано с эффективной очисткой урана, например, от иона фтора. Этот процесс имеет большое значение при переработке флюоритовых и фосфоритно-апатитовых урановых руд, а также в переделе продуктов газодиффузионного производства и шлаков восстановительной плавки урана. Диуранат аммония, полученный из растворов, содержащих ион фтора, всегда загрязнен им. Это загрязнение может быть вызвано как осаждением труднорастворимых фторидов кальция и магния, так и сорбцией растворимых солей плавиковой кислоты. Наличие иона фтора в диуранате аммония может привести к значительной коррозии аппаратов последующих химико-технологических переделов.

При прокаливании диураната аммония, содержащего ион фтора, протекают следующие реакции:

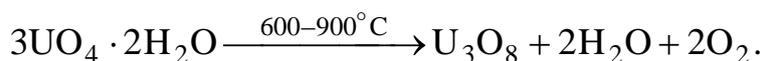


(сорбированный фторид аммония разлагается и улетучивается в виде фтористого водорода и аммиака). До температур примерно 700°C фтор практически не удаляется; заметное его отщепление происходит при температуре 900°C. При более высоких температурах (порядка 950 - 1000°C) фтор может быть удален почти количественно. Проведение процесса в кипящем слое связано с резким увеличением эффективности удаления иона фтора.



### Получение оксидов урана из его пероксидов

Для получения оксидов урана методом прокаливания может быть использован пероксид урана  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , получающийся на одной из конечных стадий аффинажа урана и не содержащий нелетучих компонентов, кроме урана. При температуре около 400°C разложение пероксида на воздухе протекает по реакции с образованием триоксида урана. Повышение температуры до 400 – 600°C связано с разложением пероксида урана или полученного из него триоксида урана до закиси-окиси урана по реакции:

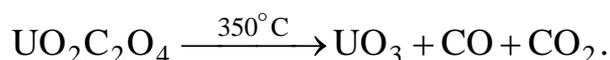
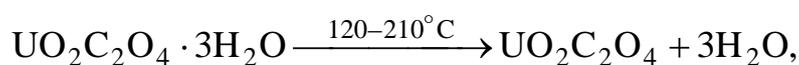


Так же, как и при прокаливании диураната аммония, примеси в большинстве своем концентрируются в оксидах урана. Количественно удаляются лишь вода, кислород и азот в результате сорбированного из азотнокислого раствора иона  $\text{NO}_3^-$ .

Размеры частиц, а следовательно, удельная поверхность и реакционная способность получаемых оксидов зависят от условий прокаливания. Оптимальной температурой процесса принято считать 400 – 450°С [38-39].

### **Получение оксидов урана из оксалата уранила**

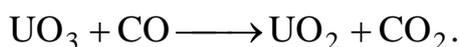
Оксиды урана могут быть получены при термической диссоциации оксалата уранила, который в интервале температур 120 – 210°С теряет свою кристаллизационную воду. При дальнейшем повышении температуры до



350°С идет образование триоксида урана:

При еще более высоких температурах 500 – 600°С разложение оксалата уранила в вакууме или инертной атмосфере сопровождается образованием диоксида урана, что обусловлено восстанавливающим действием оксида углерода:

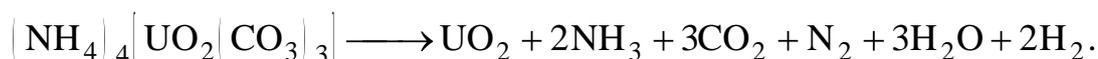
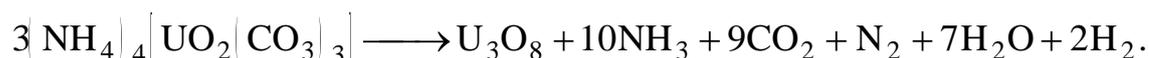
Диоксид урана, полученный термической диссоциацией оксалата



уранила, пирофорен, легко взаимодействует с газообразным фтористым водородом и плавиковой кислотой [40-42]].

### **Получение оксидов урана из аммонийуранилтрикарбоната**

Аммонийуранилтрикарбонат разлагается на воздухе при температуре 700 – 900°С с образованием закиси-окиси урана [43]:



В этом же интервале температур, но в инертной атмосфере или под вакуумом разложение аммонийуранилтрикарбоната сопровождается образованием диоксида урана:

Роль восстановителя в данном случае играет диссоциирующий аммиак. Восстановление происходит вследствие диссоциации  $\text{NH}_3$ . При соблюдении определенных условий удастся получить диоксид урана состава  $\text{UO}_{2,05} - \text{UO}_{2,06}$ , что удовлетворяет требованиям последующей операции гидрофторирования оксида для получения тетрафторида урана [43].

#### **Восстановление высших оксидов урана до диоксида**

Все рассмотренные методы получения оксидов урана давали в основном возможность получить высшие оксиды урана (триоксид и закиси-окись урана). Для восстановления этих последних чаще всего используется водород или расщепленный аммиак при повышенных температурах. Прокаливание ниже  $1000^\circ\text{C}$  независимо от парциального давления кислорода приводит к образованию оксида урана состава  $\text{UO}_{2,61} - 2,64$ . Скорость отщепления кислорода от триоксида урана зависит от температуры. В течение всего процесса прокаливания эта скорость остается примерно постоянной. Следует отметить, что дальнейшее повышение температуры уже меньше сказывается на изменении скорости реакции, в связи с чем при производстве закиси-окиси урана поддерживают температуру около  $800^\circ\text{C}$ .

Скорость реакции восстановления закиси-окиси урана водородом зависит прежде всего от температуры [44].

### **1.4. Важнейшие минералы и руды урана**

В настоящее время известно около 150 минералов, включающих уран как основной компонент, и еще около 50 других минералов, содержащих незначительные количества урана в качестве примесей. Урановые минералы можно разделить на две большие группы - первичные и вторичные.

Первичными называются минералы, образовавшиеся при формировании земной коры (как правило, магматического происхождения). Вторичные минералы - те, которые образовались на более поздних стадиях под действием природных факторов [45].

Основными минералами как первичных, так и вторичных месторождений являются уранинит и настуран.

Уранинит - содержит уран в виде оксида урана (IV) и имеет формулу  $UO_2$ , хотя практически всегда содержит некоторое количество оксида урана (VI)  $UO_3$ . Цвет минерала - черный; плотность 7,6 - 10 г/см<sup>3</sup>; содержание урана 62 - 95 %. В кислотах растворяется с трудом, лучше всего в концентрированной соляной кислоте, азотной кислоте, в серной кислоте - в присутствии окислителя [46].

Настуран (урановая смолка, смоляная обманка). Обычно минералу приписывают формулу  $U_3O_8$ , его состав переменен и более точная формула отвечает составу  $xUO_2-yUO_3-zPbO$ . «Обманкой» минерал называют за то, что он меняет цвет от черного до светло-серого, а смолкой - за то, что его зерна похожи на капли застывшей смолы.

Плотность настурана составляет 4,5 - 7,7 г/см<sup>3</sup>; содержание урана в нем 66 - 85 %. Как и уранинит, в кислотах настуран растворяется также с трудом: лучше всего в концентрированной соляной кислоте, азотной кислоте, в серной кислоте в присутствии окислителя.

Во вторичных месторождениях, наряду с уранинитом и настураном, часто встречаются гидратированные оксиды и соли урана - сульфаты, силикаты, фосфаты и др. Наибольшее практическое значение из них имеют: отенит - желто-зеленый гидратированный уранилфосфат кальция ( $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ), карнотит - желтый уранилванадат калия ( $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ) и коффинит - гидратированный силикат урана (IV) ( $USiO_3 \cdot nH_2O$ ) черного цвета [46].

Таблица 4.1.

**Оценка мировых ресурсов урана (по состоянию на 1990 г.)**

Страна	Разведанные месторождения урана, тыс. т $U_3O_8$	Доля от общих запасов, %
Австралия	889	27
Казахстан	558	17

Канада	511	15
ЮАР	354	11
Намибия	256	8
Бразилия	232	7
Россия	157	5
США	125	4
Узбекистан	125	4
Всего в мире	3 340	100

При существующих мировых ценах на уран экономически рентабельна разработка месторождений с содержанием  $> 0,1$  % урана. Свыше 90 % известных дешевых резервных месторождений урана находятся на территории Австралии, Канады, ЮАР, США, Франции. Два месторождения конгломератных пород охватывают  $\sim 50 - 60$  % запасов этих стран. К ним относятся месторождение в районе озера Эллиот, расположенное на севере от озера Гурон в Канаде, и золоторудные поля Ранда в ЮАР. Дополнительно от трети до четверти мировых запасов расположено в западных штатах США в виде отложений песчаника, основные массы которых распределены примерно поровну между плато Колорадо и бассейном Вайоминг и широко рассеяны по этим регионам. Важные залежи жильного типа расположены в Заире (ранее Бельгийское Конго), Канаде и в США [47].

### 1.5. Технология получения урана

Основной задачей технологии урана является получение урана в форме, пригодной для использования его в ядерных реакторах. Такими формами могут быть: уран металлический, диоксид урана, тетрафторид урана. В каждом конкретном случае, в зависимости от вида конечного продукта, выбирается своя технологическая схема переработки урановых руд [48].

Важным фактором, определяющим выбор технологической схемы, является требование ядерной чистоты урана, предназначенного для использования в ядерных реакторах. Содержание некоторых элементов в ядерном топливе (Cd, В, Р.33. и др.) не должно превышать  $10^{-6} - 10^{-5}$  % масс.

Для достижения такой чистоты ядерных материалов требуются специальные методы очистки [49].

Специфику технологических схем переработки урановых руд определяют состав и свойства сырья. Обычно содержание урана в рудах колеблется от десятых до сотых долей процента. Из-за тонкой вкрапленности минералов урана в рудах последние не поддаются механическому обогащению и извлечение урана из руд в большинстве случаев проводится химическим путём.

Таким образом, химико-технологические схемы переработки урановых руд с учётом выше перечисленных условий представляют собой довольно сложные и многостадийные процессы [49].

### **Характеристика урановых руд**

Основными технологическими характеристиками урановых руд являются [50-65]:

химический состав нерудной составляющей (вмещающей породы);

«контрастность» руды;

крупность зёрен урановых минералов и их агрегатов.

По химическому составу вмещающей породы урановые руды подразделяются на следующие разновидности:

а) силикатные, состоящие в основном из силикатных минералов;

б) карбонатные, содержащие более 15% карбонатов;

в) железо-окисные, представляющие собой комплексные железо-урановые руды;

г) сульфидные, содержащие более 20 % сульфидных минералов;

д) фосфатные, содержащие более 8 %  $P_2O_5$  и др.

Химический состав нерудной составляющей играет решающее значение при выборе способа их химической переработки. Из силикатных руд уран выщелачивают кислотами; из карбонатных - содовыми растворами; сульфидные руды предварительно подвергают обжигу; железо-окисные руды подвергают переплавке, а затем уран выщелачивают из шлака и т.д.

Другой важной характеристикой урановых руд является «контрастность» - степень неравномерности содержания урана в кусковой фракции горной массы. По «контрастности» руды подразделяются:

а) «контрастные» - смесь богатых штуфов, содержащих основную массу урана и породы с низким содержанием урана, содержание урана в штуфах превышает в десятки раз среднее содержание урана во всей горнорудной массе;

б) «слабоконтрастные» - руды с более или менее равномерным распределением урана по всей горнорудной массе; могут быть руды с небольшим превышением урана в штуфах (в 3 - 5 раз).

Общая технологическая схема получения урана из руды представлена на рис. Рассмотрим отдельные стадии общей схемы.

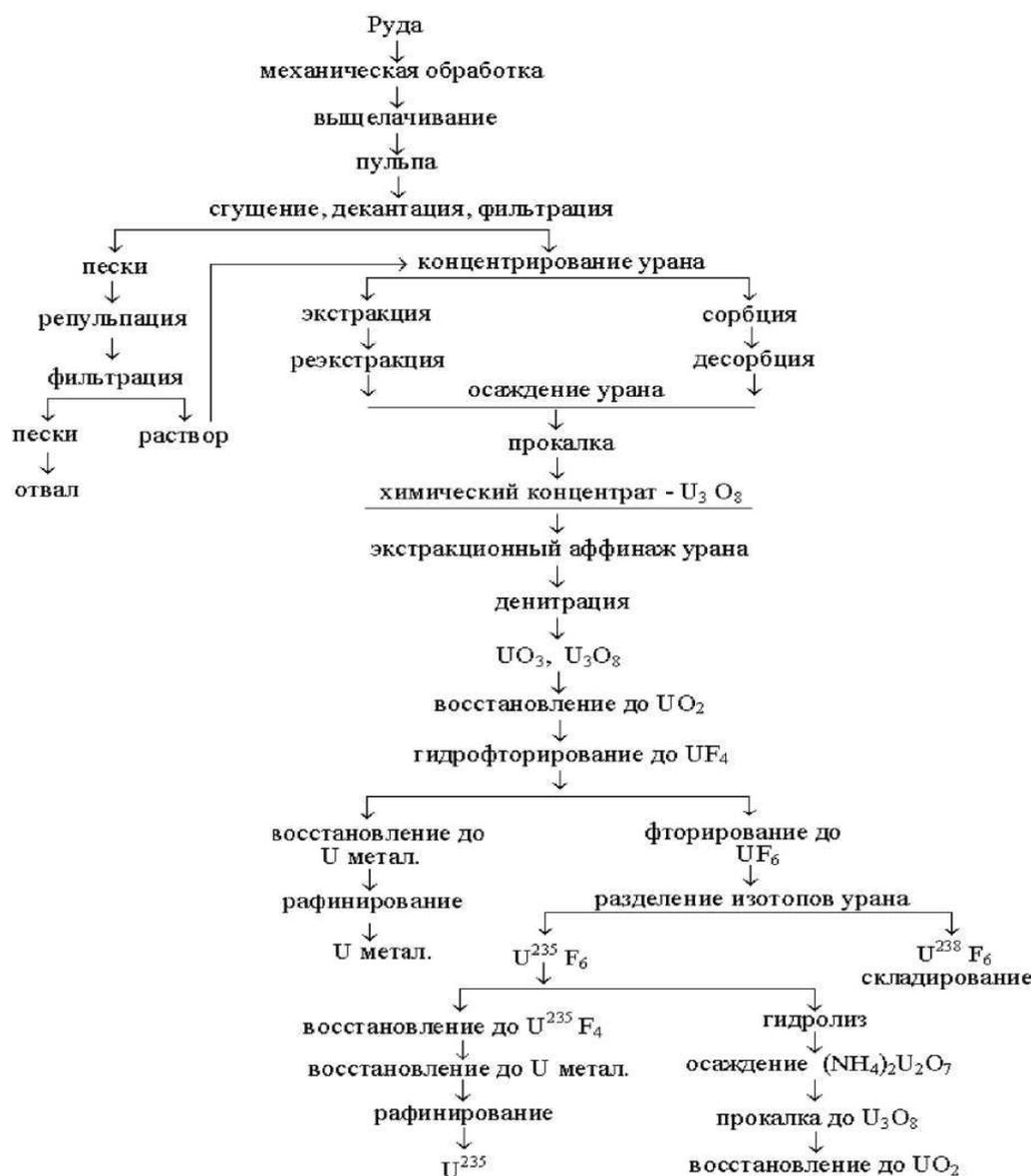


Рис 1.1. Общая схема переработки урансодержащих руд

### 1.6. Мировой опыт бактериально химического подземного выщелачивания (ПВ) урана.

Народнохозяйственная потребность к урану требует, что выпуск урановой продукции НГМК должен быть увеличен в 1,8 раза. В связи с этим возникла острая необходимость поиска альтернативных, взамен традиционным способам извлечения урана технологий [51-65].

Одним из направлений интенсификации процесса подземного выщелачивания (ПВ) урана является использование различных окислителей, выбор и практическое применение которых для целей ПВ имеет ряд сложностей и ограничений.

В настоящее время методы биогехотехнологии успешно используются в мировой практике для извлечения целого ряда металлов таких, как медь, золото, уран и др. [5-10]. Применение биотехнологии в процессах гидрометаллургии уменьшает загрязнение окружающей среды и позволяет вовлечь в переработку руды, извлечение металлов из которых традиционными методами неэкономично.

Обычно подземное выщелачивание урана, - химическое или бактериально – химическое применяется для руд с невысоким содержанием карбонатов. Характеристика структуры вмещающих пород имеет большое значение для определения пригодности этого метода. Кроме того, рудная залежь должна иметь горизонтальную форму и располагаться на сравнительно непроницаемых породах, ниже статического уровня грунтовых вод, рудное тело должно иметь достаточную величину, конечная концентрация урана в растворах должна удовлетворять экономическим требованиям к процессу извлечения урана [26].

В Канаде в промышленных условиях проводится бактериальное выщелачивание урановых руд месторождения Элиот - Лейк. На шахте «Стенрок» кислые шахтные воды содержат 1,812 г/л  $U_3O_8$ , которая осаждалась известью вместе с железом. Уран в рудах этого месторождения присутствует в виде окиси, которая хорошо растворяется продуктами бактериального окисления пирита. Подземное выщелачивание урана проводится в 1200 забоях общей площадью 460—650 м<sup>2</sup>. Орошение бактериальными растворами и промывка бортов забоев осуществляются в дневную и вечернюю смену — 7 дней в неделю. Ежедневно орошается 12

забоев. Цикл орошения повторяется через 3 месяца. Выщелачивающие растворы при рН 2,3—2,8 проходят через рудное тело и собираются в подземные резервуары, куда для предотвращения коррозии трубопроводов и насосов добавляется аммоний до рН 5. Затем растворы подаются на поверхность, где для перевода солей железа и урана в раствор рН снижается до 2,4. Раствор очищается и направляется на извлечение урана ионообменными смолами или осаждением аммонием. Таким способом ежегодно добывается более 60 т  $U_3O_8$ , стоимость которого составляет 0,69 долл. за 1 кг [27].

При подземном выщелачивании на руднике «Шели Бэйзин» (Канада) направление и скорость потоков выщелачивающего раствора регулируются расположением дренажных скважин, которые пробуриваются в рудном теле. Распределительные скважины имеют диаметр 76 мм и располагаются по три на расстоянии 7,6 м от приемной скважины диаметром 203 мм. Скважины герметизируются и начинают действовать после введения растворов через высоконапорные форсунки до тех пор, пока скорость вытекающего раствора не достигнет требуемого уровня. После насыщения рудного тела выщелачивающими растворами, кислотность выходящего раствора достигает 5 г/л  $H_2SO_4$ . При скорости потока 284 л/мин уран появляется в продуктивном растворе через 48 ч при концентрации 0,2—0,35 г/л. Иногда в качестве окислителя в растворы добавляется хлорат натрия, а также флокулянт, который улучшает условия прохождения растворов через малопроницаемый материал [28].

Подземное бактериальное выщелачивание урана осуществляется также на руднике «Милликен» (Канада), где этим способом ежегодно добывается около 60 т  $U_3O_8$ .

Около 20 лет на некоторых урановых месторождениях Франции извлекается из шахтных вод уран. Примером может служить рудник «Экарпьер». В этом районе широко распространена урановая

минерализация, которая приурочена к зонам контакта гранитов с метаморфическими породами. Оставшиеся после подземной разработки руды целики оказались сильно разрушенными. Содержание урана в добываемых рудах составляет около 0,08 %, имеются участки, содержащие только 0,02— 0,04 % урана. Переработка этих руд обычными методами оказалась неэкономичной, поэтому были проведены исследования по возможности применения в этом районе процесса подземного выщелачивания [29].

Извлечение урана с помощью ионообменных смол осуществлялось сначала из растворов, вытекающих из-под складов руды и отвалов. Количество раствора было очень незначительно и целиком зависело от количества атмосферных осадков. Например, из растворов, содержащих 150—250 мг/л урана, извлекалось в месяц не более 200 кг металла. При сильных дождях шахтные воды рудника содержали 40 мг/л растворенного урана при  $\text{pH}=4$  и дебите  $160 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Это позволило разработать проект извлечения урана непосредственно из рудной залежи и значительно снизить потери металла с шахтными водами [30].

Для улавливания рудничных вод на пяти горизонтах рудника, которые располагаются один от другого на расстоянии 40 м, была построена дренажная система, которая позволила отделить минерализованные урансодержащие руды от неминерализованных. Испытания позволили разработать схему, по которой все минерализованные воды, имеющие  $\text{pH}=3$ , собираются по полиэтиленовым трубам на горизонтах 160 и 200 м и насосной станцией, расположенной на горизонте 160 м, подаются на поверхность в четыре резервуара общей вместимостью  $1000 \text{ м}^3$ .

Для устранения зависимости объема шахтных вод от количества атмосферных осадков, дренажная сеть была дополнена разветвленной системой подачи воды в отдельные участки рудника с устройством вводов

в отработанные камеры. Извлечение металла в 1966 г. достигло 2,5 т в месяц при концентрации в шахтных водах 100 мг/л [31].

Расширена и ионообменная установка гидрометаллургического завода, где к восьми имеющимся реакционным колоннам было добавлено еще три. Производительность предприятия составила в 1966 г. 35 т урана. Во время лабораторных исследований из шахтных вод была выделена культура тионовых микроорганизмов, специфичных для месторождения «Экарпьер» и обладающих чрезвычайно высокой активностью, что позволяет говорить о биологическом характере выщелачивания урана.

Технико-экономические расчеты показали, что при запасах урана 2000 т и при извлечении его 50%, капиталовложения, необходимые для дополнительного получения урана 25 т/год, окупятся в течение одного года при минимальном содержании урана в растворах 14 мг/л. Отработку месторождения подземным бактериально-химическим выщелачиванием завершили в 1975 г. при ежегодном производстве урана 35 т [32].

Метод подземного выщелачивания урановых руд был применен на шахте «Шапель-Ларжио» того же бассейна. Общие запасы урана на этом участке месторождения составляли около 6 тыс. т., при среднем содержании урана в рудах 0,1 %. Шахта расположена в 40 км от завода, поэтому уран из минерализованных вод осаждался в бассейнах известью, а затем осадок, представляющий собой неочищенный уранат кальция с содержанием 20—10 % урана, доставлялся на завод в цистернах.

Подземное выщелачивание урана осуществляется также на рудниках Франции «Бружо», «Сань», где добывается ежегодно от 6 до 45 т урана в год [33].

## **II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **2.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

#### **2.1.1. Подземное бактериально- химическое выщелачивание ПВ урана из руд инфильтрационного типа**

В 1999 году сотрудниками ЦНИЛ НГМК совместно с ИМБ АН РУз были проведены лабораторные исследования по выщелачиванию урана на трех рудных пробах с использованием двух штаммов бактерий *A.ferrooxidans*. Установлено, что применение бактерий увеличивает извлечение урана по сравнению с контрольным опытом на 8-24% и при благоприятных условиях снижает расход серной кислоты. Процесс выщелачивания протекал более эффективно в пробах с преобладанием сульфидной серы. В лабораторных опытах по выщелачиванию урана с использованием бактериальных растворов применялась так же биокультура, обработанная геомагнитным полем, после чего было установлено, что применение такой культуры сокращает время выщелачивания и снижает расход серной кислоты [36,37].

В 2000 году на отработанном блоке месторождения Бешкак проведены два локальных полевых опыта в режиме “push-pull”, с целью выявления принципиальной возможности крупно-масштабного культивирования бактерий в полевых условиях и последующего использования наработанной культуры для выщелачивания. В результате первого опыта, проведенного на закисленной и выведенной из эксплуатации (ввиду некондиционности содержаний) откачной скважине, продуктивность откаченного раствора возросла максимум в 25-30 раз, составив 641-773 мг/л. Эксперимент показал, что метод бактериально-химического окисления урана повышает эффективность процесса извлечения урана из отработанных блоков [36,37].

Для проведения укрупненных опытных работ по бактериальному выщелачиванию урана в непрерывном (фильтрационном) режиме, для

апробации нового метода интенсификации извлечения урана было составлено техническое задание на проектирование опытного участка и технологическая инструкция. В 2001 году на опытной ячейке ПВ-11 месторождения Бешкак проводились натурные испытания по использованию микроорганизмов. Была показана возможность извлечения урана с использованием микроорганизмов в режиме фильтрационного выщелачивания на уровне кислотного ПВ. При функционировании установки в непрерывном режиме концентрация урана в растворах бактериального выщелачивания увеличилась в 1,6 раза, в растворах контрольной ячейки кислотного выщелачивания – в 1,4 раза. За период испытаний извлечение урана из продуктивных растворов бактериального выщелачивания составило 41,5 %, из контрольной ячейки – 28,2% [38-39].

В июле 2006 2011гг на залежи 5-1 месторождения “Кетменчи” проведена аналогичная работа в режиме “push-pull” на двух скважинах [40-42]. Эксперимент показал принципиальную возможность интенсификации процесса ПВ методом бактериально-химического окисления урана.

### 2.1.2. Характеристика исследуемых руд.

Месторождение Кетменчи ЮРУ НГМК открыто в 1956 г., но в связи со сложными горнотехническими условиями его освоение было сначала отложено, а затем в 1967 г. возобновлено в результате начавшегося промышленного применения подземного выщелачивания, что привело к переоценке его перспектив и переводу запасов в разряд промышленных [41-42].

Месторождение Кетменчи локализовано в двух структурно-формационных ярусах: нижнем, представленном сложно дислоцированными палеозойскими отложениями, и верхнем, представленном слаболитифицированными отложениями осадочного мезокайнозойского чехла. Практически повсеместно развиты четвертичные отложения различной мощности.

На месторождении разведано 30 залежей, которые приурочены к горизонтам мелко- и среднезернистых песков, песчано-глинистых и гравийных пород на глинистом и известковом цементе, обогащенных органическим углеродом [43-44].

Форма рудных залежей самая разнообразная - от извилистых лент до изометричных трапеций. Протяженность залежей изменяется от 300-800 м до 1,5-2,0 км при ширине 50—150 м. Глубина залегания продуктивных пластов варьирует от 100 до 460 м. Внутри залежей распределение промышленных концентраций полезного компонента прерывистое, представлено в виде небольших блоков, сгруппированных на отдельных участках, разделенных безрудными промежутками пород на 5 км и более.

По химическому составу руды месторождения относятся к алюмосиликатным с малым содержанием карбонатов. Содержание  $\text{CO}_2$  в среднем близко к 1-2%. Высококарбонатные прослои (до 8-10%  $\text{CO}_2$ ) встречаются спорадически и составляют в общем объеме не более 5-10%.

По составу вмещающих пород месторождение представляет собой галечно-гравийный, песчаный и алеврито-глинистый материал. Отличие руд от вмещающих пород состоит, главным образом, в присутствии урановой минерализации до 1,5%. По содержанию урана руды месторождения Кетменчи в основном рядовые и бедные, каких-либо других промышленно ценных компонентов руды не содержат [45-46].

В глинисто-карбонатных рудах преобладает уран в  $\text{U}^{+4}$  форме. В песчаных рудах преобладает уран в  $\text{U}^{+6}$  форме. Рудовмещающие породы несут как правило неслоистую массивную текстуру. По составу урановой минерализации руды относятся к черновым. Незначительное количество находится в сорбированной форме в фосфоритах, растительном детрите и гидроокислах железа. Крайне редко отмечается настуран. Уранорганические соединения ассоциируются с органическими веществами. растительного происхождения [47-48].

В составе алеврито-глинистых и гравийно-песчаных руд преобладают окисные соединения урана с содержанием от 51 до 88,4% , в сорбированной форме присутствуют от 9,4 до 38, 2%.Metalлоорганические соединения встречаются от 12,1 до 18%. Водорастворимые соединения урана присутствуют в незначительном количестве (0,2-9,8%)

Минералогический состав руд [49-50]:

Минералы урана: урановая чернь, настуран

Уран содержащие минералы: растительный детрит, фосфорит, гидроокислы железа.

Сопутствующие минералы: пирит, марказит, галенит, халькопирит, сфалерит, Углеродистое вещество типа битума асфальто-нефти.

Дисульфиды железа представлены пиритом и марказитом. Различаются они по форме выделения. Содержание дисульфидов колеблется от 0,5-1% до 5-6% достигая 15-20% в линзовидных слоях. При окислении они переходят в коричнево-красные, коричнево-бурые и желтые окислы.

По данным спектрального анализа встречающимися элементами спутниками являются никель, медь, свинец и цинк. Редко отмечается наличие молибдена, кобальта, мышьяка. Пирит образует кубические, октаэдрические, додекаэдрические кристаллы и их сростки. Марказит встречается в виде пластинчатых кристаллов. Галенит встречается реже чем сфалерит. В составе карбонатов в основном кальцит и доломит. Углеродистое вещество – битум.

Руды месторождения Кетменчи являются благоприятными для применения метода бактериального выщелачивания. Содержание сульфидов железа колеблется от 0,5-1% до 5-6%, достигая 15-20% в линзообразных прослойках.

### **2.1.3. Микробиологическая характеристика месторождений .**

Анализ аборигенной микрофлоры проводился по следующим группам микроорганизмов: ацидофильные железо и сероокисляющие микроорганизмы, тиосульфатокисляющие бактерии, автотрофные и гетеротрофные денитрификаторы, миксотрофные тионовые микроорганизмы.

При рН откачных растворов -3,5 и выше, преобладали тионовые бактерии, при повышении рН откачных растворов увеличивалось количество микроорганизмов, относящихся к олигонитрофилам и выделялись бактерии, близкие к роду *Pseudomonas*.

Увеличение рН откачных растворов стимулирует также развитие миксотрофных тионовых бактерий и гетеротрофных микроорганизмов, а также микромицетов, среди которых преобладали представители родов *Aspergillus*, *Penicillium*.

Для микроорганизмов *T.thioparus*, *T.denitrificans*, *T.novellus*, *T.thiocyanoxidans*, *T.neapolitanus*. оптимальное значение рН приходится на область 6,0-9,0, а зона значений рН, при которых возможен их рост, составляет от 3,0-6,0 до 10,0-11,0, причем для разных видов и штаммов оптимальные значения рН и область активной кислотности, в которой наблюдается их рост могут заметно различаться.

Большинство тионовых бактерий растет только в присутствии кислорода, хотя рост некоторых представителей возможен при низком его содержании. Но известны и факультативные анаэробы. К ним относится *T.denitrificans*. В аэробных условиях эти бактерии ведут окислительные процессы с участием молекулярного кислорода, в анаэробные переключаются на денитрификацию и восстанавливают нитраты до молекулярного азота.

Микробиологический анализ откачных растворов показал, что в единичных количествах выявлялись *A.thiooxidans*. Таким образом, среди тионовых бактерий были выделены микроорганизмы с разными потенциями к автотрофному и гетеротрофному образу жизни.

На основании имеющихся сейчас данных можно сказать, что все исследованные автотрофы, в той или иной степени, проявляют способность использовать экзогенные органические соединения, причем в первую очередь как дополнительные источники углерода [51-52].

Для микроорганизмов типа *A.thiooxidans*, *A.ferrooxidans*, оптимальное значение рН 2,0-4,0, а рост возможен при рН от 0,5 — 2,0 до 5,0-7,0. Наиболее ацидофильными организмами являются два первых вида. В то же время показано, что *A.thiooxidans* сохраняет жизнеспособность при значении рН близком к 0, что соответствует 1,0н. раствору серной кислоты. Это, пожалуй, самый ацидофильный микроорганизм, который известен исследователям. В настоящее время выделены различные формы ацидофильных железокисляющих микроорганизмов, участвующих в процессах разрушения сульфидных минералов.

Однако монополистом в области биогидрометаллургии на протяжении многих лет является культура бактерий *A.ferrooxidans*. Эти бактерии, окисляющие практически все сульфидные минералы, играют в процессах выщелачивания двойную роль:

1) непосредственно окисляют сульфидные минералы (энзиматическое воздействие);

2) окисляют закисное железо и образуемое железо (+3) является, в свою очередь, окислителем сульфидных минералов и способствуют окислению  $U^{4+}$  до  $U^{6+}$ .

С уменьшением рН откачных растворов количественно увеличивается содержание *A.ferrooxidans*, которые выделяются на среде 9К и Брайерли. На среде Маннинга выделены микроорганизмы ацидофильные, железокисляющие и способные расти на среде с минимальными добавками органического субстрата. Следует отметить, что в хвостовых растворах выявлялись также микроскопические грибы, отнесенные нами к родам *Aspergillus*, *Fusarium* и *Penicillium*

Анализ развития микроорганизмов в откачных растворах подземного выщелачивания показал микробное разнообразие. Установлено, что в откачных растворах с рН-3,5 и выше интенсифицируется развитие нейтрофильных тионовых бактерий, увеличение рН откачных растворов стимулирует развитие миксотрофных тионовых бактерий и гетеротрофных

микроорганизмов и микромицетов, среди которых преобладали представители родов *Aspergillus*, *Penicillium*.

В откачных растворах кислотного выщелачивания большого разнообразия микробного мира не наблюдалось. В растворах кислотного выщелачивания выделяются в основном тионовые ацидофильные железо- и сероокисляющие микроорганизмы, относящиеся к роду *Acidithiobacillus* - *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*. Выделены в отдельные ассоциации железоокисляющие микроорганизмы с преимущественным содержанием *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

*Адаптация микроорганизмов к реальным условиям.* Так при помощи последовательной адаптации были получены штаммы ацидофильных бактерий *A. ferrooxidans*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans asporogenes*, устойчивых к таким токсическим металлам, как молибден, медь и цинк в концентрации 250 мг/л, 25 мг/л и 60 мг/л (соответственно), а также к ионам урана в концентрации 20 мг/л и 100 мг/л).

Рассмотрение ИК-спектров клеток *A. ferrooxidans* показывает, что у клеток бактерий, выросших на среде с ионами урана, отмечается усиление *интенсивности полосы поглощения* валентных колебаний СН в СН<sub>3</sub>-групп и симметричных валентных колебаний СН в СН<sub>3</sub>- и СН в СН<sub>2</sub> – группе (2850 см<sup>-1</sup>).

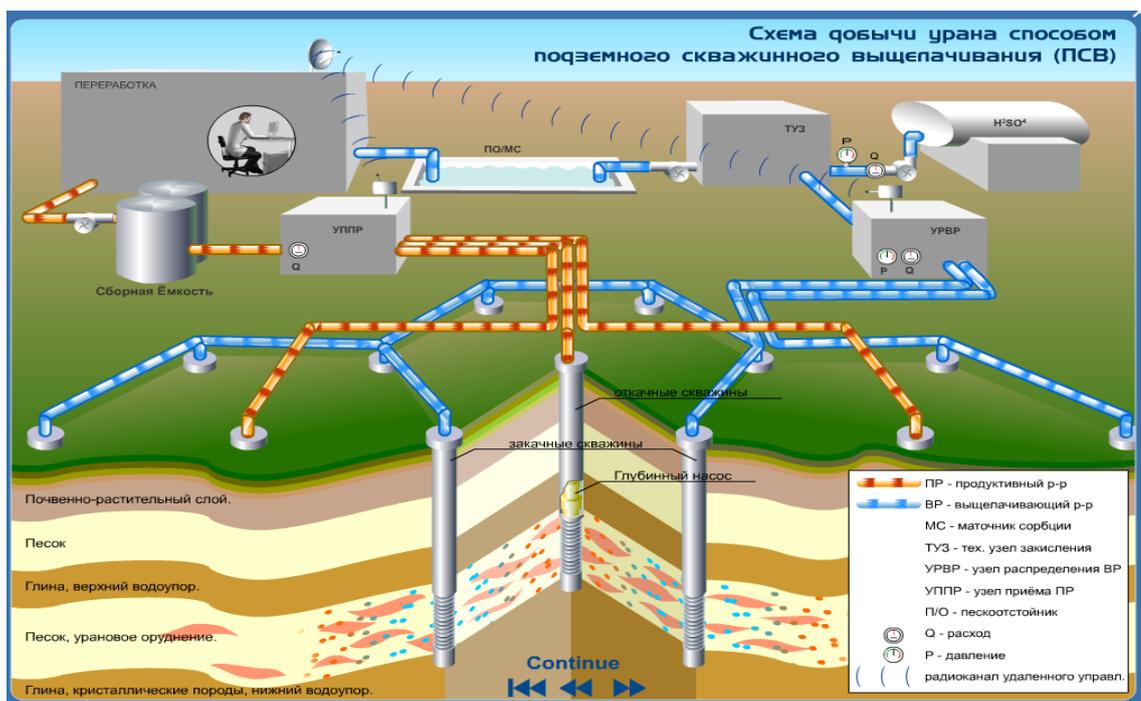


Рисунок 2.3.1 . Технологическая схема подземного выщелачивания урана.

В спектрах этих клеток наблюдается разное значение частот, соответствующих валентным колебаниям  $C=O$  ( $1623-1600\text{ см}^{-1}$ , Амид I) и смешанным деформационным колебаниям  $NH$  с валентными  $C=O$  ( $1500\text{ см}^{-1}$ , Амид II), пептидов. Наблюдается снижение интенсивности для клеток бактерий на среде с ураном в области  $1130 - 1070\text{ см}^{-1}$ , что, возможно, свидетельствует о снижении уровня полифосфатов.

Отмеченные различия в ИК-спектрах показывают влияние ионов урана на клетки бактерий и выявляют изменения, происходящие в них под воздействием металлов, в первую очередь на клеточную стенку данных микроорганизмов.

Повышение устойчивости может происходить путем, так называемого приспособления клеток при первом же пассаже на среду с металлом. При этом наблюдается задержка роста клеток, которая длится от нескольких часов до нескольких дней и сопровождается большими или меньшими нарушениями в ультраструктуре клеток и ингибированием метаболизма у

всех клеток популяции, вплоть до потери ими жизнеспособности. Затем происходит репарация повреждений и восстановление роста.

Важная роль в процессах выщелачивания металлов отводится ацидофильным железooksисляющим бактериям *A. ferrooxidans*, которые используются в процессе выщелачивания золотосульфидных, медно-молибденовых, урансодержащих и других руд.

Таблица 2.3.1.

Влияние ионов урана (80 мг/л) на рост и развитие ассоциации К-1

Длительность культивирования, час	рН		Концентрация окисленного железа, г/л		Количество микроорганизмов, кл/мл	
	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт
Исх.	2,2	2,2	2,7	2,7	$2,5 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$
24	2,2	2,3	4,0	3,7	$6,0 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$
48	2,25	2,3	6,7	4,5	$6,0 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$
72	2,6	2,35	7,8	5,3	$6,0 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$
96	2,25	2,33	7,8	7,5	$6,0 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$

В связи с этим, **изучено** влияние ионов урана на рост и развитие бактерий *A. ferrooxidans*, используемых в процессах выщелачивания урановых руд. Известно, что уран в небольших количествах способствует росту микроорганизмов, а увеличение концентрации его в среде подавляет рост природных форм гетеротрофных микроорганизмов, таких, как *Bacillus megaterium*, выделенных из почв с низким содержанием урана. Адаптация к определенному уровню содержания урана в природной среде, содержащей  $1,5 \times 10^{-3}$  % урана, позволяет получить природные устойчивые формы микроорганизмов.

Исходя из вышеизложенного, **проведены** серии опытов по влиянию ионов урана на рост и развитие промышленной ассоциации

микроорганизмов. В качестве уранового раствора использован промышленный раствор с содержанием металла 105 мг/л и раствор [после процесса «пуш-пул»](#) с содержанием урана 600 мг/л.

Изучение развития ассоциации микроорганизмов К-1 с преимущественным содержанием *A. ferrooxidans* на среде 9К с добавлением ионов урана в количестве 60 мг/л показало, что эта концентрация не подавляет рост и развитие бактерий, и, даже в некоторой степени, стимулирует их рост (табл. 8.1).

Дальнейшее увеличение количества урана в среде до 100 мг/л оказывает негативное влияние на рост ассоциации микроорганизмов К-1 с преимущественным содержанием *A. ferrooxidans*. На третьи сутки культивирования количество клеток в опытном варианте снижается до  $6,0 \times 10^4$  кл/мл и лишь на 6 сутки число клеток достигает значений, соответствующих количеству микроорганизмов, выросших в контрольном варианте. Аналогичные изменения наблюдаются и по результатам окислительной активности бактерий. Так, окисление железа в среде с ураном, идет менее интенсивно, что коррелирует с изменением количества клеток бактерий в растворе.

Для последовательной адаптации была взята культура микроорганизмов, выросшая в среде с [содержанием](#) урана 60 мг/л. Метод последовательной адаптации основан на последовательном увеличении концентрации металлов в растворе и последовательной адаптации к этим концентрациям. Таким образом, культура микроорганизмов адаптированная к 60 мг/л в среде пересеивается на среду с 70 мг/л. Культивирование на среде осуществляется в несколько последовательных стадий до тех пор, пока окислительная активность не будет проходить за период 48-72 часов (рис 3.2.).

Полученная методом последовательной адаптации устойчивая к 100 мг/л урана культура бактерий *A. ferrooxidans* в силу технологических условий, может быть применена для культивирования в условиях высоких концентраций металла в растворе от 100 до 300 мг/л. Анализ геохимической

активности микроорганизмов *A. ferroxidans* в этих условиях показал, что скорость окисления железа снижается по мере увеличения концентрации урана.

#### 2.1.4. **Наработка бактериальных растворов в опытно-промышленных условиях.**

Для проведения опытно - промышленных испытаний взята промышленная ассоциация железоокисляющих автотрофных микроорганизмов К-1, состоящая из *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*. Эта ассоциация включает в себя также термофильные микроорганизмы, относящиеся к роду *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Полученная ассоциация обладает высокой скоростью окисления железа, растет в широком диапазоне температур и адаптирована к высоким концентрациям урана в растворе [36-38, 41-43].

Бактерии выращивали на стандартной среде Сильвермана-Лундгрена 9К следующего состава:

1-й раствор (развести в 700 мл дистиллированной воды, г/л):  $(\text{NH})_2\text{SO}_4$  – 3,0; KCl – 0,1;  $\text{MgSO}_4$  – 0,5;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – 0,01;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0,5.

2-й раствор (развести в 300 мл подкисленной до pH=2 дистиллированной воды):  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 44,2 г/л.

В зависимости от условий опыта количество железа может меняться. Для культивирования микроорганизмов в промышленных условиях можно убрать соли KCl и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , т.к. они в достаточном количестве содержатся как в пластовой воде, так и в маточнике сорбции.

Проведенные исследования свидетельствуют о высокой потенциальной адаптивной способности бактерий *A. ferrooxidans* к развитию как в природных, так и в техногенных средах с повышенными концентрациями металлов.

На основе анализа закономерности установлена корреляция для времени, необходимого для полного смешения всех элементов раствора на молекулярном уровне. Показано, что время смешения увеличивается с

возрастанием масштаба оборудования. Чем меньше слой жидкости, тем быстрее происходит время смешения питательных элементов среды, что и было показано в экспериментах при составлении питательных сред в 20-литровых и 50-литровых баллонах.

Учитывая эффект ускорения времени смешения реагентов в питательной среде, наращивание культуры микроорганизмов *A. ferrooxidans* осуществлялось в условиях постепенного изменения глубины жидкости. Данные эксперимента показывают, что уменьшение глубины слоя нарабатываемой бактериальной суспензии способствует ускорению роста микроорганизмов, а также окислительных процессов.

Полученные в лабораторных условиях результаты исследований применены для наращивания культуры бактерий в условиях опытно-промышленных испытаний, где задействованы ферментер объемом 5 м<sup>3</sup> и ферментер объемом 90 м<sup>3</sup>.

Питательная среда приготовлена на основе технической воды и маточников сорбции. В качестве питательной среды предложено использовать либо техническую воду, либо маточник сорбции, куда вносятся дополнительно минеральные соли: сульфат аммония и фосфорнокислый калий.

Известно, что *A. ferrooxidans* использует в качестве источника азота практически только аммонийные соли. Добавление их в выщелачивающие растворы должно способствовать увеличению скорости окислительных процессов. Магний и другие элементы являются важными для развития и роста тионовых ацидофильных бактерий в качестве микроэлементов, но они, как правило, присутствуют в природных водах в достаточном количестве. Наличие в природных водах таких элементов как алюминий оказывает активизирующее влияние при незначительных количествах их в среде, при этом скорость окисления железа (+2) увеличивается в 1,6 раз.

Полученные результаты исследований в натуральных условиях позволяют утверждать, что при использовании технической воды для приготовления

питательного раствора следует точно определять исходный рН растворов, так как подкисление среды до рН 1,1-1,2 снижает окислительную активность микроорганизмов, **т.е. понижает** скорость наработки бактериальных растворов в промышленных условиях.

Для развития микроорганизмов в питательной среде на основе технической воды и маточников сорбции помимо железного купороса достаточно внесения минеральных солей аммония и калия фосфорнокислого.

Таблица 2.4.1.

Мониторинг окисления железа и наработки биомассы бактерий в 90 м<sup>3</sup> емкости

Время, сутки	рН	Fe <sup>3+</sup> , г/л	Fe <sub>общ.</sub> , г/л	Объем, м <sup>3</sup>
1	2	3	4	5
1 день	2,3	2,4	5,7	2+3пит.среды
8 день	2,3	4,2	5,6	10.5+3
15 день	1,4	2,2	5,5	21,5
22 день	1,4	2,9	4,8	22,5
28 день	1,5	2,8	4,8	23,5
30 день(1месяц)	1,42	3,1	6,9	25,5
60 день (2 месяц)	2,0	5,5	5,6	50
60 день	Отобрано 14 м <sup>3</sup> раствора для заливки в исследуемые скважины			

Установлено, что методом послойного культивирования микроорганизмов сокращается время наработки биомассы бактерий, что является особо важным при крупномасштабном культивировании бактерий. Методом послойного культивирования **наработан 50 м<sup>3</sup> бактериальный раствор (табл. 2), из которого 14 м<sup>3</sup> закачен в исследуемую скважину.**

Эти микроорганизмы способны окислять различные сульфидные минералы. В результате этих процессов образуется железо (+3) и серная кислота. Полученное  $Fe^{3+}$  окисляет  $U^{4+}$  до  $U^{6+}$ , который растворим в сернокислых растворах.

*Выщелачивание урана бактериальными растворами в режимах “push-pull” и в непрерывном режиме.* Выщелачивание урана с использованием бактериальных растворов можно осуществить в двух вариантах: в режиме “push-pull” и в непрерывном режиме [40-41]. В режиме “push-pull” выращивание микроорганизмов и контакт с рудным телом проводят в подземных сбалансированных геотехнологических условиях (в скважине с постоянной температурой и кислотности среды) с непрерывной или фрагментальной аэрацией. При этом биовыщелачивания осуществляют обычно в откачных скважинах без подачи раствора в закачные скважины.

### III. БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ В РЕЖИМЕ “PUSH-PULL”.

Участок Южный является наиболее удаленным от выходов палеозоя и представляет собой непрерывное продолжение оруденения на юго-запад. Рудоносная площадь участка Южный в районе залежей 32 и 33 отличается от других участков более глубоким залеганием около 100м. Залежи 32 и 33 контролируются замыканием (около 4км) Южного залива зоны пластового окисления в верхнесеноманской ритмопачке. Глубины залегания промышленного оруденения по залежам увеличиваются с востока на запад от 330 до 465 м, породы рудовмещающей пачки характеризуются глинистостью 10-30% и содержанием  $CO_2$  от 0,72 до 1,39%. Глубина залегания уровня напорных вод 110-150 метров. Минералогия характеризуется наличием пирита. Содержание сульфидов колеблется от 0,5-1% до 5-6%, достигая 15-20% в линзовидных слоях.

Коэффициент фильтрации отложений верхнего сеномана составляет около 8 м/сутки. Залежь 33-1-1 характеризуется следующими показателями:

- запасы в начале отработки, т - 167,6
- продуктивность, кг/м<sup>2</sup> - 1,9
- площадь блока, тыс. м<sup>2</sup> - 89,2
- количество откачных/закачных - 6/25

Для проведения работ выбраны ячейки в блоке 654 с откачными скважинами:

- **ячейка** № 654-09, характеризующаяся следующими показателями: продуктивность пласта - 2,7 кг/м<sup>2</sup>; мощность пласта - 6,0 м; мощность рудного тела – 1,15 м; коэффициент фильтрации - 8 м/сут; запасы – 13,9 т; на 01.08.10 – 4,3 т; процент отработки 69%; исходная концентрация урана в растворе - 9 мг/л; дебит- 9 м<sup>3</sup>/час;

- **ячейка** № 654-07 выбрана для варианта "push-pull", характеризуется следующими показателями: мощность рудного тела 2,8м; первоначальные запасы-6 т., на 01. 08.10 -0,5т., процент отработки 91,7%, исходная концентрация урана в растворе 25 мг/л ; дебит - 13 м<sup>3</sup>/час. Схема расположения скважин на опытном участке представлена на рисунке.

Подготовлен маточный раствор микробной ассоциации К-1, на основе которого в крупномасштабных условиях культивирования наработаны бактериальные растворы (50м<sup>3</sup>) для проведения опытных работ как в режиме "push-pull", так и в динамических условиях выщелачивания. Разработаны технологическая схема и методика проведения испытаний по применению бактериальных растворов в качестве окислителя, для доизвлечения урана из отработанных блоков ПВ.

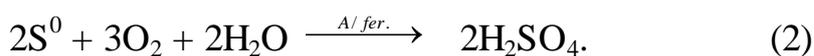
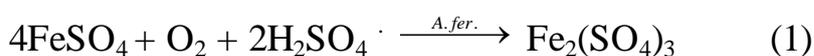
На основании проведенных исследований показана пригодность технологии бактериального выщелачивания для доизвлечения урана из руд данного участка.

Опытные работы позволили определить оптимальные параметры культивирования микроорганизмов в обычных условиях при различных

внешних воздействиях, оптимизировать работу установки и выдать рекомендации по организации наработки бактериальных растворов непосредственно на стационарной установке, размещенной на руднике «К».

Биовыщелачивание в непрерывном режиме. В непрерывном режиме (обычный процесс подземного выщелачивания) в закачную скважину вносят подготовленный бактериальный раствор. Процесс внесения бактериального раствора может осуществляться в дискретном или непрерывном режиме.

В результате реакций бактериального окисления сульфата закиси железа и элементарной серы образуются окислители сульфидных минералов - сульфат окиси железа и серная кислота [43].



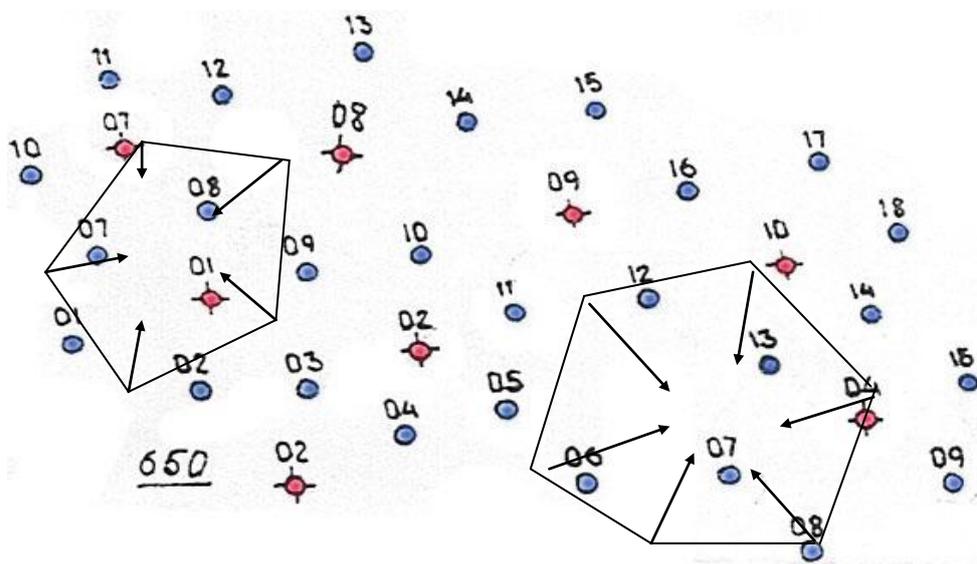
Кроме этих реакций при бактериальном окислении и выщелачивании сульфидных минералов на поверхность минералов действуют ферментные системы клеток. Это, так называемый, механизм прямого бактериального окисления сульфидов или “прямой” механизм.

Растворение урановых минералов при бактериальном выщелачивании происходит по тем же реакциям, что и при кислотном растворении:



При работе скважин в динамическом режиме уже через 2 суток после подачи бактериальных растворов в закачные скважины, продуктивность откачиваемых растворов возросла в 2 раза. Высокая скорость фильтрационных процессов не позволила определить содержание металла, когда был самый первый и, очевидно, самый большой пик выноса металла (отмечается максимальная выявленная концентрация металла в растворе - 70 мг/л), что свидетельствует не только о повышении отдачи пласта в присутствии биологического окислителя, но и о несомненном проявлении активности бактериальных растворов. Одним из таких показателей является

рост концентрации сульфат иона с 2,8 г/л (скв.654-09) до 4,6 г/л в продуктивных растворах, содержащих биоокислитель. Не вызывает сомнений, что повышенные концентрации сульфат-иона образуются в процессах бактериального окисления пирита в рудовмещающей зоне. Анализ кинетики выноса металла в раствор, что с 21 по 36 сутки показывает некоторое уменьшение концентрации металла и затем очередной пик на уровне 30 мг/л. Результаты экспериментов, что за период опытных работ в течение 54 суток добыто 272, 808 кг урана. При функционировании скважины в режиме кислотного выщелачивания, при исходной концентрации металла 9мг/л, общая добыча составила бы 104, 976 кг.

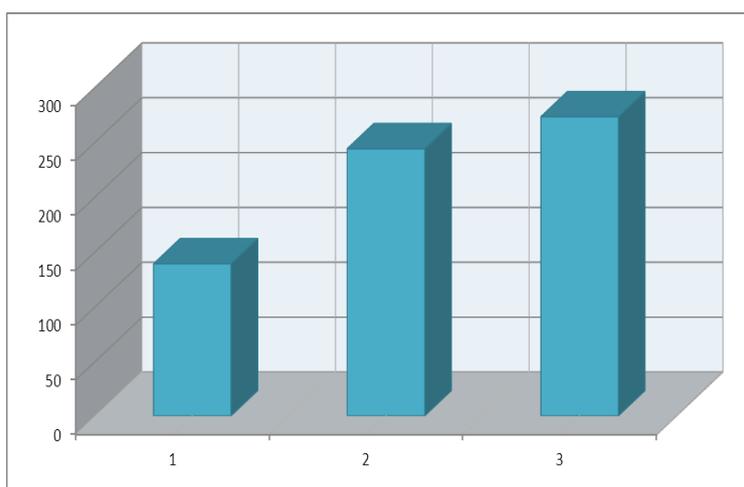


*Рис. 3.1. Схема расположения скважин*

Сравнительный анализ работы всего блока в период экспериментальных работ по применению бактериальных растворов в ПВ, показывает, что увеличение выноса металла наблюдается лишь по опытной скважине № 09, что зависит от особенности геолого-геохимической особенности скважин. Относительное колебание концентраций отмечается по скважине № 07 (вариант "push-pull").

Таким образом, применение бактериальных растворов в качестве окислителя процессов выщелачивания урана позволило интенсифицировать процесс и увеличить отдачу пласта. Внесение бактериальных растворов в

количестве  $5 \text{ м}^3$  в каждую закачную скважину совмещающей "push-pull" и динамический режим позволяет увеличить вынос урана в течение 2-х месяцев непрерывной эксплуатации в 2,6 раза, по сравнению с традиционным методом. В период опытных работ в течение 54 суток по скважине 654-09 добыто 272, 808 кг урана. Общая прибыль в добыче урана по этой скважине составила 167,8 кг металла. За вычетом простоя скважины в период "push-pull" добыто дополнительно 138,6 кг урана



*Рис. 3.2. Сравнительный анализ добычи металла:*

- 1. Добыча металла при исходной концентрации;*
- 2. Внесение бактериальных растворов с вычетом простоя в режиме "push-pull" 15 дней;*
- 3. Внесение бактериальных растворов.*

Одним из благоприятных факторов, определяющих успешность применения технологии бактериального выщелачивания, является наличие в рудовмещающей толще сульфидов железа. Промышленное внедрение предложенного способа позволит дополнительно получить в год с одной скважины до 800 кг металла.

С целью увеличения эффективности опытно-промышленных работ по доизвлечению урана из отработанных скважин с использованием бактериальных растворов рекомендуется осуществить реализацию процесса в замкнутом цикле с локальной сорбцией откачиваемых растворов.

#### **IV. БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

Всем работающим на золотоизвлекательных предприятиях необходимо помнить, что некоторые флотореагенты и цианиды являются сильными отравляющими веществами, и во избежание несчастных случаев работу с ними следует вести, соблюдая определенные правила техники безопасности. В целях предупреждения несчастных случаев к работе с цианидами могут быть допущены только лица, ознакомленные с правилами обслуживания данного участка. На каждом заводе или фабрика должны быть разработаны подробные правила безопасных методов работы и инструкции по работе с цианидами, содержание которых доводят до сведения рабочих и всего руководящего и обслуживающего персонала. Правила и инструкции вывешивают на рабочих местах [40-44].

Отравление цианидами может наступить в результате вдыхания паров синильной кислоты или попадания цианидов в организм через пищеварительный тракт. Возможно также проникновение цианида в кровь через порезы и раны. Симптомами отравления являются раздражение слизистых оболочек глаз, глотки и верхних дыхательных путей, слюнотечение, головная боль, тошнота, рвота, сердцебиение, одышка. При тяжелых отравлениях могут произойти онемение рта и зева, помутнение и потеря сознания, судороги, учащенный пульс, расширение зрачков, бледность лица, появление пены у рта, потери чувствительности и рефлексов, понижение температуры тела, падение кровяного давления, остановка дыхания и смерть от паралича сердца.

При отравлении парами синильной кислоты пострадавшему дают вдыхать раствор амилнитрита и выносят его на свежий воздух. При необходимости делают искусственное дыхание. Если цианид попал в организм через пищеварительный тракт, пострадавшему дают 0,4 % раствор перманганата калия или 2 % раствор перекиси водорода, а затем щекотанием стенок глотки вызывают рвоту. Известны и другие противоядия.

Первая помощь должна быть оказана немедленно до прибытия врача, вызвать которого необходимо во всех случаях, независимо от степени тяжести отравления [45-49].

Все производственные помещения, в которых ведут работы с цианистыми растворами, должны быть оборудованы общеобменной вентиляцией. На случай внезапного отключения электроэнергии предусматривают возможность работы вентиляционной системы от независимого источника энергопитания. В производственных помещениях, где возможно внезапное поступление в воздух больших количеств синильной кислоты, оборудуют также аварийную вентиляционную систему, которая включается, если в помещении образовалась опасная загазованность атмосферы. Кроме общеобменной и аварийной вентиляции, обеспечивается местный отсос от всех аппаратов, из которых возможно выделение паров синильной кислоты (пачуки цианирования, пачуки сорбции, регенерационные колонны и т. д.). В необходимых случаях устанавливают систему автоматической сигнализации, подающую световой или звуковой сигнал при опасном повышении содержания синильной кислоты в воздухе рабочих помещений.

Во избежание загрязнения окружающей среды воздух, удаляемый вентиляционными устройствами, перед выбросом в атмосферу должен быть очищен от вредных веществ до содержаний, не превышающих ПДК. В технологии цианистых растворов необходимо поддерживать концентрацию защитной щелочи, достаточную для подавления гидролиза цианида. Не

разрешается совмещать в данном помещении процесс цианирования или какую-либо другую работу с цианосодержащими продуктами и процессы, протекающие в кислой среде. Исключение допускается, когда это необходимо по условиям технологии (например, кислотная обработка ионита в схеме регенерации, кислотная обработка золото-цинкового осадка и т.п.). В этих условиях принимают специальные меры предосторожности.

Емкости с цианистыми растворами и пульпами снабжают переливными трубами и автоматическими устройствами, исключающими возможность случайных переливов. Контроль технологического процесса и управление работой оборудования максимально автоматизирует или осуществляют дистанционно [50-54]. Особые меры предосторожности принимают при приготовлении крепкого (10 %-ного) раствора цианистого натрия, используемого для поддержания рабочей концентрации цианина в технологических растворах. Эту операцию проводят в Специальном изолированном помещении, куда не допускается посторонние лица. Все работы по приготовлению раствора должны быть по возможности механизированы и автоматизированы. Помимо общеобменной и аварийной систем вентиляции, предусматривают местный отсос от чанов, в которых осуществляется растворение цианина. Тара из-под цианистого натрия немедленно обезвреживается раствором хлорной извести или железного купороса. Емкости с раствором цианистого натрия должны иметь надпись «Яд» и предупреждающий знак с изображением черепа и костей. Работающие здесь должны пользоваться индивидуальными средствами защиты (противогазами, резиновыми перчатками, фартуками).

Все работающие с флотореагентами и цианистыми растворами по окончании работы должны принять душ. Принимать пищу разрешается только в специально отведенных местах [55-72].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты квалификационной выпускной работы для гидрометаллургической переработки урановых руд рекомендуется широко применять в кислотном выщелачивании слабыми растворами серной кислоты в присутствии окислителей или без них. Оптимальная скорость растворения  $UO_2$  достигается при соотношении  $Fe^{3+} : Fe^{2+} = 1:1$  при концентрации  $Fe^{3+}$  от 0,5 до 2 г/л.

Если в процессе сернокислотного подземного выщелачивания урана в рудах присутствует пирит, то тогда имеется возможность использования продуктов бактериального окисления пирита, получается серная кислота и окислитель урановых минералов — сульфат окиси железа.

Бактерии работают в присутствии растворенного кислорода в растворах, поэтому интенсивный процесс окисления наблюдается в режиме «пуш-пул», где взаимодействие бактериального раствора происходит в откачной скважине в течении небольшого времени (5-10 сут) в присутствии кислорода.

В динамических условиях плотность бактерий существенно уменьшается в течении времени, поэтому процесс биохимического выщелачивания урана происходит в экстенсивном режиме.

## Литература

1. Каримов И.А. Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса. М. 1997 год.
2. Толстов Е.А., Лильбок Л.А., Колпакова Е.В., Есаулов В.Н., Куканова С.И. и др. Применение микроорганизмов в условиях подземного выщелачивания урана //Горный Вестник Узбекистана, 2003г., №4, с.40-42.
3. Саттаров Г.С., Лильбок Л.А., Ларионов Е.Д. и др. Вклад ЦНИЛ в создание и развитие урано и золотодобывающей промышленности Узбекистана. г.Навои, Типография НГМК. - 252 с.
4. Базаров У.М., Сатаров Г.С., Мустакимов О.М. ЦНИЛ НГМК в течение полувека от исследований к инновации // Горный вестник Узбекистана, 2012 №2. с.67-74.
5. Чекушин В.С., Олейникова Н.В. Переработка золотосодержащих рудных концентратов// Известия Челябинского научного центра, 2005, вып. 4 (30) с. 68-72.
6. Куканова С.И. Зайнутдинова Л.И., и др. Отчет «О результатах опытных работ по бактериальному фильтрационному выщелачиванию урана из руд на участке ПВ-11 месторождения Бешкак»// Фонды ЦНИЛ. Инв. 810. 2001 г
7. Куканова С.И. Зайнутдинова Л.И., Саттаров Г.С. и др. Сообщение “Результаты опытных работ по бактериальному выщелачиванию урана на залежи 5 – 1 участка ПВ – 3 месторождения Кетменчи в режиме "пушпул" // Фонды ЦНИЛ №34-23/874 от12.09.06г.

8. Куканова С.И. Зайнутдинова Л.И., [Саттаров Г.С.](#) и др. Исследование возможности доизвлечения урана из отработанных участков ПВ с использованием бактериальных растворов // Фонды ЦНИЛ- 2010, -56с.

9. Толстов Е.А., Толстов Д.Е. Физико-химические геотехнологии освоения месторождений урана и золота в кызылкумском регионе. М. Геоинформцентр. 2002. -283с.

10. Аренс В.Ж. Геотехнологические методы добычи полезных ископаемых. – М.: Недра, 1975. -320с.

11. Калабин А.И. Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием и другими геотехнологическими методами. // М., Атомиздат, 1982, -302 стр.

12. Куканова С.И. Зайнутдинова Л.И., Борминский С.И., [Саттаров Г.С.](#) и др. Биовыщелачивание магнитной фракции золотосодержащих руд в отливно-доливном режиме // Горный Вестник Узбекистана, 2005г. т. 23, №3, с.55-59.

13. Базаров У.М., [Саттаров Г.С.](#), Ослоповский С.А. Исследование возможности переработки гравииоконцентрата углеродисто-сульфидных руд месторождение Марджанбулак// Горный Вестник Узбекистана, 2012 г. №4, с.55-58.

14. Исмагилов М.М., Колпакова Е.В., [Саттаров Г.С.](#), и др. Особенности биоокисления флотоконцентратов отобранных руд месторождение Даугызтау п геотехнологическим типам // Материалы науч.прак.конф. «Иновационные технологии горно-металлургической отрасли. Навои 21 октября 2011, с. 115-116.

15. Борминский С.И., Исаходжаев Б.А., Бойко Г.Г., Лелеко А.И., Красников С.Я., Куканова С.И. «Способ отбеливания и обогащения каолина» //Патент Республики Узбекистан, № IAP 02476, 2004.

16. Зайнутдинова Л.И., Исмаатов А.М., Куканова С.И. Бактериальное обогащение каолинов по двухстадийной схеме.// Материалы науч.прак.конф.

«Инновационные технологии в горно-металлургической промышленности».  
г.Навои. 2011. С 153-155.

17. Попов В.С., Борминский С.И., и др. Способ деструктивной переработки горючего сланца // Патент Республики Узбекистан № IAP 03019, 2006.

18. Попов В.С., Борминский С.И., Макейчева Н.А., К стратегии комплексного многоцелевого использования каустобиолитов // Материалы Республиканского научно-технического семинара "Проблемы переработки минерального сырья Узбекистана" Ташкент, 2005, с.100-104.

19. Бойко Г.Г., Борминский С.И., Королёва И.В., Панченкова Л.А. Фарфоровые камни - нетрадиционное сырьё для керамической промышленности // Труды научно-практической конференции "Современные проблемы геологии и развития минерально-сырьевой базы Республики Узбекистан" , Ташкент, 10-11 октября 2007 г., с. 292-295.

20. Попов В.С., Борминский С.И., Макейчева Н.А., и др. Способ деструктивной переработки горючего сланца // Патент Республики Узбекистан № IAP 03019, 2006.

21. Ахмедов Н.А., Исаходжаев Б.А., Попов В.С., и др. Вынос металлов в технологические растворы при комплексной переработке горючих сланцев // Ж. Геология и минеральные ресурсы, № 5, 2007, с. 121-125.

22. Васильев Э.Г. Моделирование процессов осаждения урана, селена и молибдена при взаимодействии металлоносных кислородных вод со встречным потоком газообразных восстановителей // Литология и полезные ископаемые. - М., 1972, *Nii 6*.

23. Добычи металлов способом выщелачивания / Под ред. В.А.Мамилова. - М.: Атомиздат, 1980.

24. Лисицин А.К., Гидрогеохимия рудообразования (на примере экзогенных эпигенетических урановых руд). — М.: Недра, 1975.

25. Лисицин А.К. Об условиях осаждения молибдена и селена в экзогенных эпигенетических месторождениях // Литология и полезные

ископаемые. - М., 1969, №5.

26. Мальгин О.Н. Анализ опыта разработки осадочных месторождений учкудукского типа. - Горный вестник Узбекистана. 1997.

27. Металлогения артезианских бассейнов Средней Азии / Гольдштейн Р.И., Бровин К.Г., Каримов Х.О. и др. Ташкент: Фан, 1992.

28. Прохоренко Г.А. Перспективы, проблемы и пути освоения маломасштабных месторождений золота Кызылкумского промышленного региона / В сб. научно-технических статей "Теория и практика разработки месторождения Мурунтау открытым способом", - Ташкент: Фан, 1997.

29. Прохоренко Г.А., Сытенков В.Н., Беленко А.У. Отвалы карьера Мурунтау как перспективная сырьевая база для кучного выщелачивания золота / В сб. научно-технических статей "Теория и практика разработки месторождения Мурунтау открытым способом". - Ташкент: Фан, 1997.

30. Садыков Р.Х. Подземное выщелачивание урана. Организация опытных и промышленных участков ПВ за рубежом // Информ. выпуск № 57. - М. : Изд. ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1985.

31. Сопутствующие элементы в экзогенных эпигенетических месторождениях урана и возможность их комплексного извлечения / Натальченко Б.И., Бровин К.Г., Калинин В.И. и др. - ДАН СССР, 1988.-Т. 302. №6.

32. Совершенствование процессов открытой разработки месторождений эндогенного происхождения. Н.И.Кучерский, Лукьянов А.Н., Толстов Е.А.и др. - Ташкент: Фан, 1998.

33. Толстое Е.А. Урановое производство на комбинате. Горный журнал, 1998, № 7.

34. Управление минерально-сырьевой базой перерабатывающего производства / Н.И.Кучерский, А.П.Мазуркевич, А.В.Канцель,

О.Н.Мальгин. Цветные металлы. - 1999. - №7.

35. Учкудукский тип урановых месторождений республики Узбекистан / Каримов Х.К., Бобоноров Н.С., Толстов Е.А. и др. - Ташкент: Фан, 1996.

36. Пулатова О.М., Куканова С.И., Саттаров Г.С., Лильбок Л.А., Музафаров А.М., Кутлиев Д.К. Экологическая характеристика хвостохранилища золотоизвлекательного производства и микробная трансформация цианидов. // Горный Вестник Узбекистана, 2004г. т.18, № 3, с.88-90.

37. Милованов Л.В., Бонденюк Л.И. Очистка сточных вод от цианидов на обогатительных фабриках цветной металлургии.-М.: 1976. 49с.

38. Озеров А.И. Некоторые аспекты очистки цианидсодержащих сточных вод активным хлором //Обогащение руд.1983, №6. с.26-28.

39. Якимов Л.С, Зинчук Л.Н. и др. Технологические аспекты обезвреживания цианидсодержащих вод озоном // РЖХ.-1981.-И9-9Н500.

40. А.С. 62-62-11635 Япония. С08 F 1/78. Способ обработки сточных вод циансодержащими комплексными соединениями железа // Мицубиси денки К.К. № 57-72921 Заявл. 04.11.83. Оpubл. 3.03.87.

41. Тырина Л.М., Морозова А.Ф. Электрохимическая очистка производственных сточных вод, содержащих комплексные цианиды и роданиды меди // Химия и технология воды. 1982. №4. с.462-464.

42. Энкер П.Б., Илялетдинов А.Н., Якубовский С.Е., Власова З.Т. Изучение принципиальной возможности биохимической очистки промстоков в условиях отстойных прудов хвостохранилища // Труды НИИПроект по обогащению руд. 1978.

43. Ульберг З.Р., Рудаков В.В., Санакулов К.С., и др. и др. Способ очистки цианосодержащих сточных вод //Авторское свидетельство СССР №1835809, 1992г.

44. Ульберг З.Р., Подольская В.И., Санакулов К.С., и др. Деграция цианидов культурой *Pseudomonas fluorescens* ВКМ-5040 // Прикладная биохимия и микробиология, 1994. том 30, вып. 1, с. 260-264.

45. Тимофеева С.С. Способ биохимической очистки сточных вод от цианидов // А.С. СССР. №1468871 1989.

46. Меретуков М.А. Золото, химия, минералогия, металлургия.М.: »Руда и металлы»2008. -528с

47. Мустакимов О.М., Саттаров Г.С., Акинъшина Г.И., Музафаров А.М. Исследование возможности использования подземных минерализованных вод для технологического процесса ГМЗ-3 //Горный вестник Узбекистана, 2011г. №3.(28). стр.76.

Интернет сайты:

48. [www.ngmk.uz](http://www.ngmk.uz),
49. [www.agmk.uz](http://www.agmk.uz),
50. [www.uzbeksteel.com](http://www.uzbeksteel.com),
51. [www.referat.students.ru](http://www.referat.students.ru),
52. [www.ilm.uz](http://www.ilm.uz).,
53. [www.metall.ru](http://www.metall.ru).,
54. [www.bilimdon.uz](http://www.bilimdon.uz),
55. [www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru),
56. [www.mining-journal.com](http://www.mining-journal.com),
57. [www.minenet.com](http://www.minenet.com),
58. [www.picanal.narod.ru](http://www.picanal.narod.ru).,
59. [www.mineral.ru](http://www.mineral.ru),
60. [www.profstroy.ru](http://www.profstroy.ru)
61. [www. Google.ru](http://www.Google.ru)
62. [www. Wikipad.ru](http://www.Wikipad.ru)
63. [www. ZiyoNet.uz](http://www.ZiyoNet.uz)

**Приложения**  
**к квалификационной выпускной**  
**работе:**

Таблица 4.1.

**Оценка мировых ресурсов урана (по состоянию на 1990 г.)**

Страна	Разведанные месторождения урана, тыс. т $U_3O_8$	Доля от общих запасов, %
Австралия	<b>889</b>	<b>27</b>
Казахстан	<b>558</b>	<b>17</b>
Канада	<b>511</b>	<b>15</b>
ЮАР	<b>354</b>	<b>11</b>
Намибия	<b>256</b>	<b>8</b>
Бразилия	<b>232</b>	<b>7</b>
Россия	<b>157</b>	<b>5</b>
США	<b>125</b>	<b>4</b>
Узбекистан	<b>125</b>	<b>4</b>
Всего в мире	<b>3 340</b>	<b>100</b>

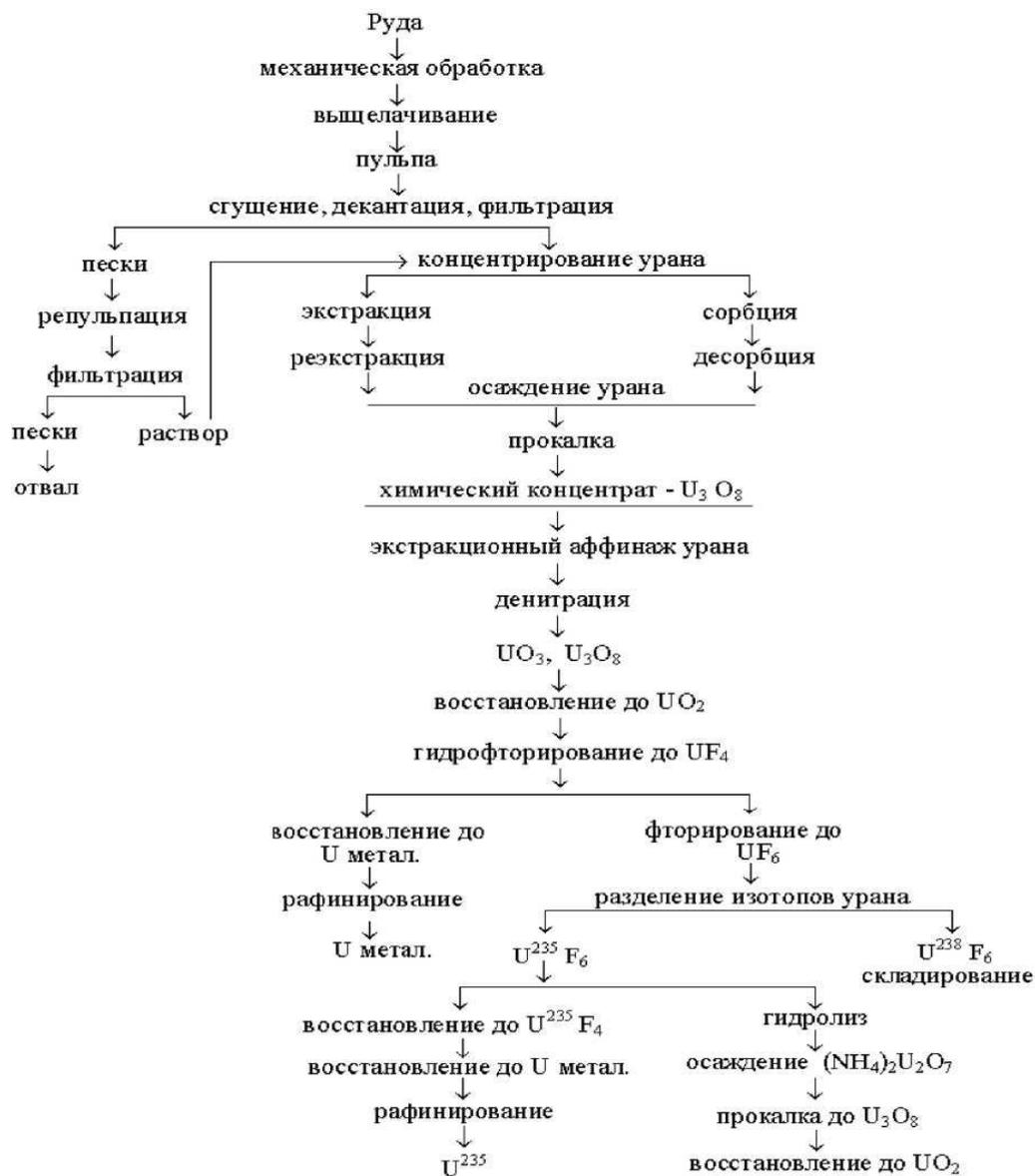


Рис 1. Общая схема переработки урансодержащих руд

## Схема добычи урана способом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ)

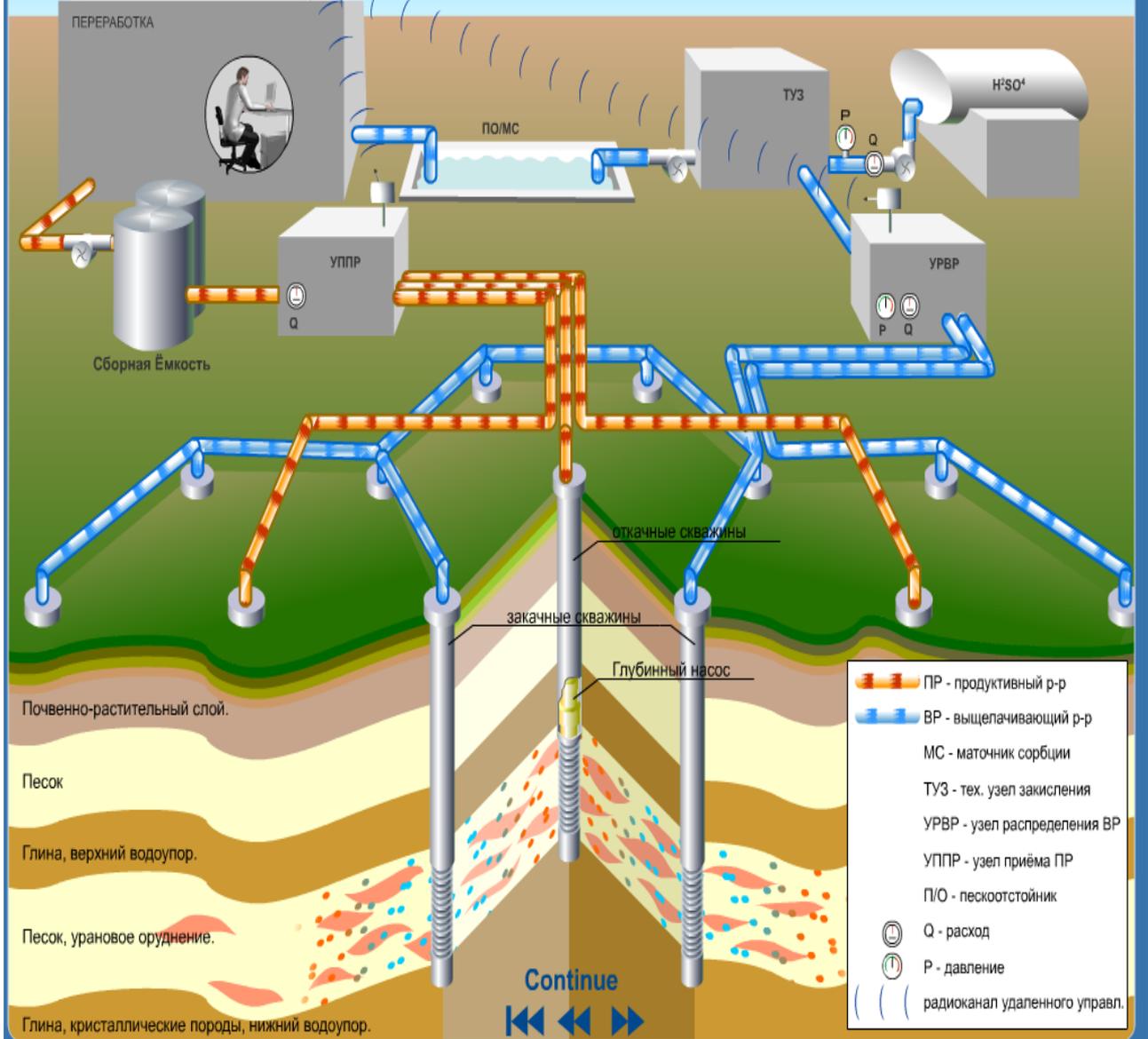


Рисунок 2.3.1 . Технологическая схема подземного выщелачивания урана.

Таблица 2.3.1.

Влияние ионов урана (80 мг/л) на рост и развитие ассоциации К-1

Длительность культивирования, час	рН		Концентрация окисленного железа, г/л		Количество микроорганизмов, кл/мл	
	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт
Исх.	2,2	2,2	2,7	2,7	$2,5 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$
24	2,2	2,3	4,0	3,7	$6,0 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$
48	2,25	2,3	6,7	4,5	$6,0 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$
72	2,6	2,35	7,8	5,3	$6,0 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$
96	2,25	2,33	7,8	7,5	$6,0 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$

Таблица 2.4.1.

Мониторинг окисления железа и наработки биомассы бактерий в 90 м<sup>3</sup> емкости

Время, сутки	рН	Fe <sup>3+</sup> , г/л	Fe <sub>общ.</sub> , г/л	Объем, м <sup>3</sup>
1	2	3	4	5
1 день	2,3	2,4	5,7	2+3пит.среды

8 день	2,3	4,2	5,6	10,5+3
15 день	1,4	2,2	5,5	21,5
22 день	1,4	2,9	4,8	22,5
28 день	1,5	2,8	4,8	23,5
30 день(1месяц)	1,42	3,1	6,9	25,5
60 день (2 месяц)	2,0	5,5	5,6	50
60 день	Отобрано 14 м <sup>3</sup> раствора для заливки в исследуемые скважины			

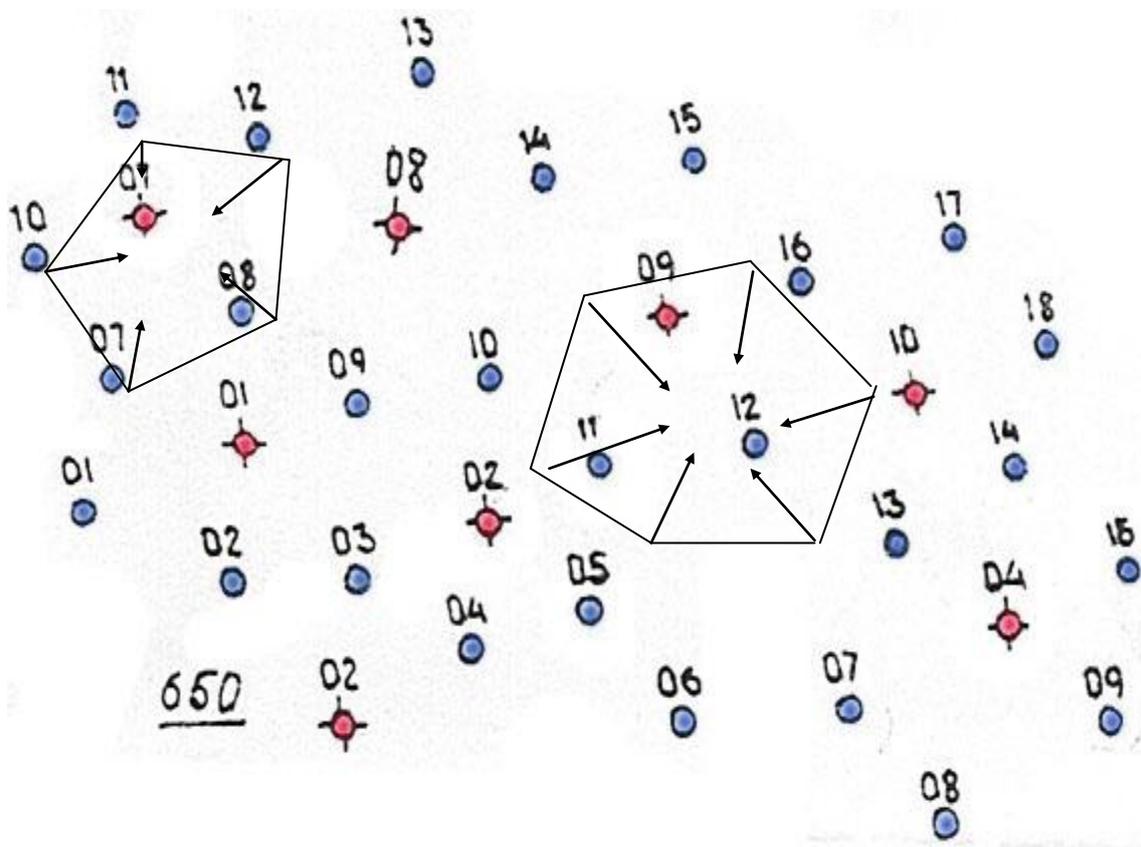


Рис. 3.1. Схема расположения скважин

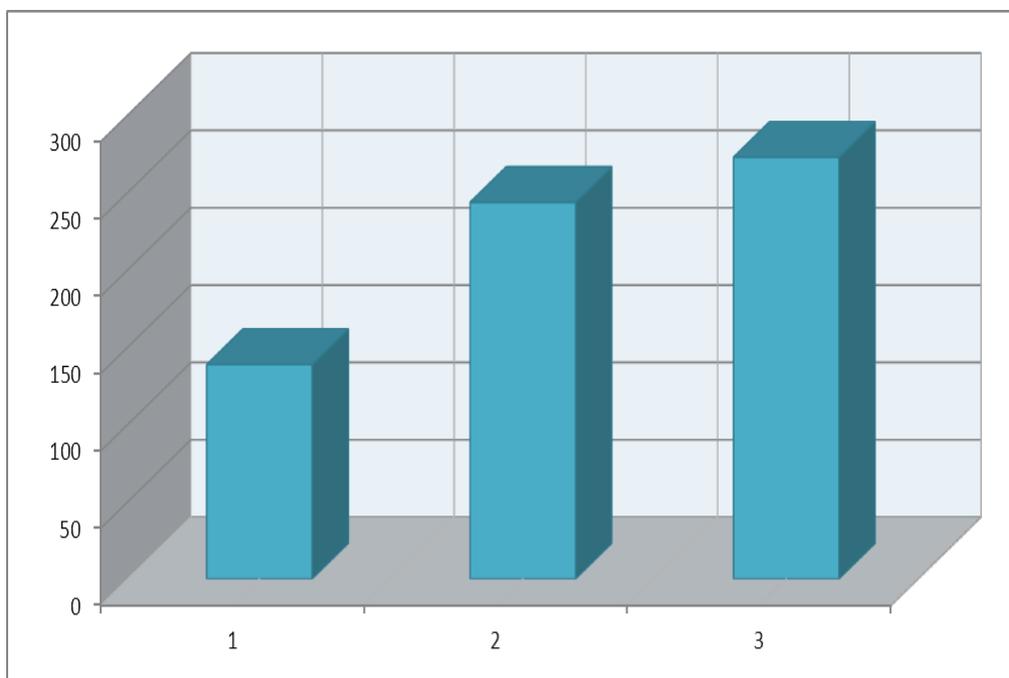


Рис. 3.2. Сравнительный анализ добычи металла:

1. Добыча металла при исходной концентрации;
2. Внесение бактериальных растворов с вычетом простоя в режиме "push-pull" 15 дней;
3. Внесение бактериальных растворов.