

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай,
катализ және электрохимия институты» АҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
АО «Институт топлива, катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского»

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis
and electrochemistry»

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

2 (440)

MARCH – APRIL 2020

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

Б а с р е д а к т о р ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі
М.Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., академик (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., академик (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., академик (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.).

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28; 219, 220 бөл.; тел.: 272-13-19; 272-13-18,
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2020

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д. В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Типографияның мекенжайы: «NurNaz GRACE», Алматы қ., Рысқұлов көш., 103.

Главный редактор
д.х.н., проф., академик НАН РК
М.Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., академик (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., академик (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., академик (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф., академик (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., академик (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы).

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год.

Тираж: 300 экземпляров.

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28; ком. 219, 220; тел. 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2020

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: «NurNaz GRACE», г. Алматы, ул. Рыскулова, 103.

Editor in chief

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

M.Zh. Zhurinov

Editorial board:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., academician (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., academician (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., academician (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., academician (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty).

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010.

Periodicity: 6 times a year.

Circulation: 300 copies.

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19; 272-13-18,

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2020

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: «NurNaz GRACE», 103, Ryskulov str, Almaty.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.28>

Volume 2, Number 440 (2020), 92 – 98

UDC 622.775; 544.47;

A.Z. Abilmagzhanov¹, N.S. Ivanov¹, M.S. Malimbaev²,
I.Y. Adelbayev¹, A.E. Nurtazina¹, A.D. Altynbek³, N.M. Shokobayev¹

¹JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan;

²«KazDesign» LLP, Almaty, Kazakhstan;

³«Semyzbay-U» LLP, Stepnyak, Kazakhstan.

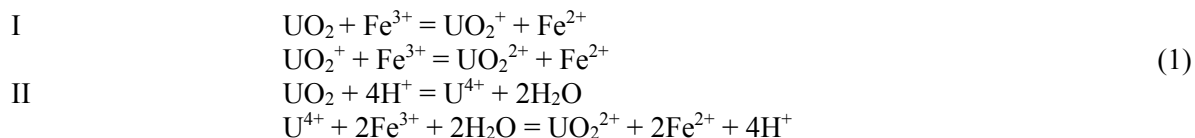
E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz, xumuk777@mail.ru, mambet.malimbayev@caravanresources.com,
clerikc88@mail.ru, nurtazina.aizhan@bk.ru, akmurat.a@mail.ru, nurlan.shokobayev@flsmidth.com

CATALYTIC OXIDATION OF FERROUS IRON TO INCREASE THE EFFICIENCY OF URANIUM LEACHING

Abstract. Currently, enterprises of the metallurgical complex in Kazakhstan are faced with the problem of raw materials quality and the impossibility of productive processing of a number of ores. In recent years, not a single significant mineral deposit has been discovered, and previously discovered deposits are not of industrial interest, due to the low content of mineral components. «Kazatomprom» enterprises producing uranium by in-situ leaching method (ISL) were no exception. Today, the metal content in productive solutions is steadily decreasing; to increase the concentration of uranium production, it is necessary to increase the amount of reagent consumption, which leads to significant costs. The cost of uranium in the world market has decreased, significant production costs lead to a decrease in the profitability of production. The mechanism of uranium oxidation by iron ions is catalytic in nature. To regenerate iron, air oxygen was supplied to the leaching solution along with the oxidizing agent. The paper presents the results of studies on the possibility of intensifying ISL of uranium by introducing sodium nitrite into the leaching solution with additional supply of compressed air or oxygen to the leaching solution to ensure the catalytic oxidation of iron (II) ions by dissolved oxygen. The positive effect of stirring is proven. Research works at the testing ground with simultaneous supply of sodium nitrite and pure oxygen to LS allowed reaching 1.0 and 1.2 g/l Fe (III) concentrations.

Key words: uranium, in-situ leaching, leaching solution, sodium nitrite, oxidation.

Introduction. To increase the extraction of uranium from ores containing uranium (IV) minerals, it is necessary to use oxidizing agents to convert the insoluble tetravalent form of uranium to hexavalent. Since in-situ leaching of uranium-containing ores the solution always contains iron, then interaction reactions of U (IV) with Fe (III) ions are of both theoretical and practical interest [1, 2]. Interaction process of U (IV) with Fe (III) ions can follow two mechanisms:



According to the first mechanism, uranium oxidation occurs on the surface of UO₂ without hydrogen ions participation. Since uranium usually dissolves in an acidic medium, the second mechanism, in which the first stage is the dissolution of UO₂ in acid followed by the oxidation of U (IV) in solution, may be equally probable [3].

According to a number of studies, uranium dioxide is poorly soluble in acids. Even at a temperature of 70°C for 6 hours, 1.76% of uranium is dissolved in sulfuric acid with concentration of 12.5 g/l, at a concentration of 100 g/l - 2.5%. The same amount of uranium dissolves in perchloric acid, and 1.51-

1.28% in hydrochloric acid. In this regard, it can be assumed that the second mechanism does not play a major role in the process, and the oxidation of UO_2 by Fe (III) ions proceeds according to the first mechanism.

However, many's the time, due to the regenerative nature of the reservoir, almost all of the iron will be in divalent form and it must also be oxidized to involve it in the oxidation process [4, 5].

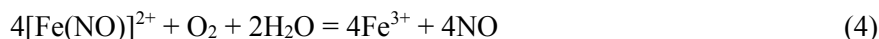
With sodium nitrite appending in leach solutions perhaps two mechanisms of its affecting: direct oxidation of Fe (II) catalytic effect. Direct oxidation of iron occurs by the reaction:



Accordingly, the amount of oxidized iron is directly proportional to amount of added sodium nitrite. However, using this method, the generated NO will be bound by divalent iron until it ends in the solution, then when the solution leaves the chink and the pressure drops, intense NO release into the atmosphere will occur, which will negatively impact the environmental situation.



The second mechanism is based on the catalytic effect of sodium nitrite, in which the divalent nitrite ferrous complex undergoes oxidation. Supply oxygen to the system is necessary and the amount of oxidized ferrum will depend on the concentration of dissolved oxygen [6, 7].



Experimental part. In order to find a satisfactory solution for Fe (II) oxidation, it was decided to establish how the process proceeds at atmospheric pressure with aeration and without aeration in a confined space at overpressure [8, 9].

The oxidation process at atmospheric pressure was carried out in glass tumbler with a volume of 300 ml, a solution volume of 200 ml. The process was conducted while stirring, aeration and in a static position without external actions. Solution composition and the conditions are as follows: Fe^{2+} stock solution 2.5 g/l, sulfuric acid 1.54 g/l, sodium nitrite 50 mg/l. Content of Fe^{3+} after the addition of nitrite was 55.85 mg/l. Air supply for aeration was 12 l/hour. Obtained results are presented in table 1.

Table 1 – Fe^{3+} content under various oxidation conditions

	Time, h					
	0.5	1	2	3	4	5
Aeration of Fe^{3+} , mg/l	111	125	139	139	139	139
Stirring of Fe^{3+} , mg/l	125	167	223	223	258	279
Statics of Fe^{3+} , mg/l	110	13	139	160	167	181

The concentration of ferric iron in the samples was determined using the volumetric method. The method is based on the formation of Fe (III) with sulfosalicylic acid, a fulvous color complex at pH 2-3 and the destruction of this complex upon titration with Trilon B to form a stronger complex Fe (III) with Trilon B, colored in yellow color. Thus, titration is carried out until fulvous color of the solution turns to yellow [10].

Result and discussion. Received data show that the process proceeds most rapidly with solution stirring, and upon aeration after 2 hours, the content of Fe (III) does not change, which indicates that the oxidation process is stopped, it is obvious that nitric oxide is completely blown out of the system. Along with that, stirring has the most favorable effect, due to the elimination of diffusion restrictions, namely, the transfer of dissolved oxygen through the surface of the water mirror into the depth of the solution due to convection. This was mentioned by the authors [11, 12].

Further, the tests were carried out in a pressure-tight stainless steel reactor at an air pressure of 8 bar and with different contents of sodium nitrite, solution volume was 6 liters. The composition of the initial solution was the same. Table 2 presents the obtained results [13].

Table 2 – Solution composition in the oxidation of iron at overpressure

Sodium nitrite 50 mg/l								
t, min	2	4	10	20	30	40	50	60
Fe ³⁺ mg/l	153	167	223	272	307	349	376	397
Sodium nitrite 150 mg/l								
t, min	10	20	30	40	50	60	70	17 hours
Fe ³⁺ , mg/l	321	390	418	446	481	X	726	1075

Dissolved oxygen was 7.8 mg/l, after adding nitrite (50 mg/l) was 6.4 mg/l, which confirms that dissolved oxygen is not disposed of immediately. After two minutes under a dissolved oxygen pressure of 11.3 mg/l. When sampling, there was instant degassing of the solution due to pressure drop. The air bubbles are very small, the solution looks turbid, and after about a minute the solution becomes limpid. The experiment with a sodium nitrite content of 150 mg/l was carried out under similar conditions, after 60 minutes, stirring was carried out for 10 minutes by releasing air from the top point while supplying, which gave a constant movement of the solution. As can be seen from the table, the dynamics of oxidation slows down before stirring, and then there is a sharp jump in the content of Fe (III).

Further, oxidation under pressure was carried out with the participation of pure oxygen, the solution composition is the same, figure 1 shows the reactor in which the process was carried out at an oxygen pressure of 2.5 and 5 bar and a sodium nitrite content of 50 and 150 mg/l. Figure 2 shows the results. Detailed description of the participation of oxidizing agents in the leaching process is described by the following authors [14, 15, 16].



Figure 1 – Oxidation reactor under the oxygen pressure:
1 – reactor; 2 – oxygen supply from the cylinder; 3 – agitator drive; 4 – manometer; 5 – control module

After the first 10 minutes, the solution discolored, the smell of nitric oxide disappeared. After the appearance of 1 g/l Fe³⁺, the solution acquires a characteristic rusty color. As can be seen from the figure, at a concentration of 50 mg/l sodium nitrite, the iron content weakly depends on the generated oxygen pressure, which may be due to the limitation of the oxidation process by the lack of catalyst. At a concentration of 150 mg/l, the effect of pressure is more pronounced and at 5 bars complete oxidation of iron occurs in 20 minutes.

An analysis of obtained data made it possible to compile a summary table on Fe (III) oxidation rate under various conditions. The results are shown in table 3.

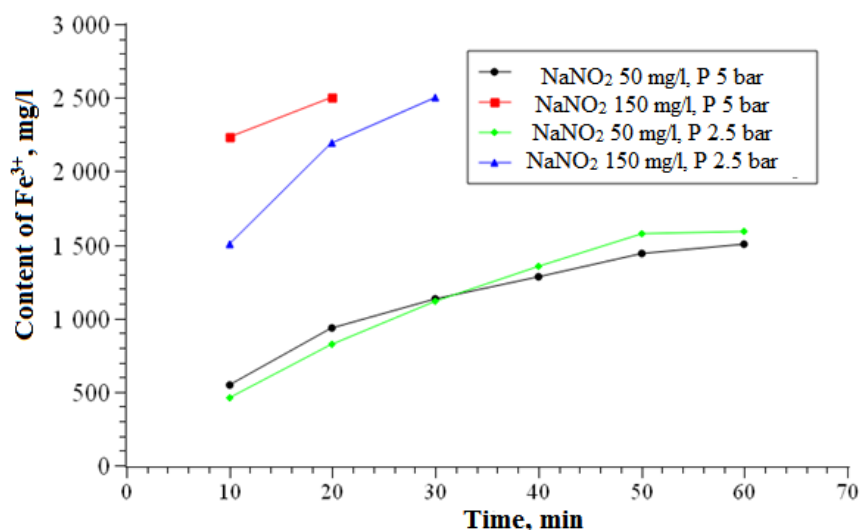
Figure 2 – The dependence of Fe³⁺ content on sodium nitrite concentration and oxygen pressure

Table 3 – Rate of Fe (III) oxidation under various conditions

Static stirring 50 mg/l of NaNO ₂	Average oxidation rate, mg/l*hour						
	P=8 atm, air, 50 mg/l NaNO ₂	P=8 atm, air, 150 mg/l NaNO ₂	P=5 atm, oxygen, 50 mg/l NaNO ₂	P=2.5 atm, oxygen, 50 mg/l NaNO ₂	P=5 atm, oxygen, 150 mg/l NaNO ₂	P=2.5 atm, oxygen, 150 mg/l NaNO ₂	P=5 atm, oxygen, without NaNO ₂
36	397	520	1500	1500	7500	5000	0

Based on the obtained data, pilot tests were conducted directly on a single block of one of the fields [17]. Oxygen and sodium nitrite were fed directly into the main pipeline with leaching solution in technological acidification construction unit (TAC), sampling was carried out in the node receiving and distribution of solutions, which was located 300 meters from the TAC. The volume of the leach solution was 55 m³/h, sodium nitrite was supplied with a concentration of 100 and 150 mg/l, the oxygen flow rate was 2 m³/h. The main provisions for conducting pilot tests are described by the author [18].

Similar works on iron oxidation in the ISL of uranium was carried out by the all-russian scientific research institute of chemical technology [19]. Principle of method is the addition of ammonium lignosulfonate, alkali or alkaline earth metals (lignin) for oxidation. Also, a similar technology was used in [20].

First, oxygen was supplied without sodium nitrite for 30 minutes, analysis of the solution showed that iron oxidation did not occur, and then sodium nitrite was turned on. From table 4 it can be seen that the Fe³⁺ content continuously increases over time and with a higher concentration of sodium nitrite, this process is noticeably faster.

Table 4 – Indicators of leaching solution with simultaneous leading of sodium nitrite and oxygen

Indicators of LS		100	100	100	150	150	150	150
		NaNO ₂ mg/l + O ₂ 15.30	NaNO ₂ mg/l + O ₂ 16.30	NaNO ₂ mg/l + O ₂ 18.30	NaNO ₂ mg/l + O ₂ 10.20	NaNO ₂ mg/l + O ₂ 10.40	NaNO ₂ mg/l + O ₂ 11.10	NaNO ₂ mg/l + O ₂ 11.40
Before leading	pH	1.48	-	1.48	-	-	-	-
	ORP, mV	373	-	372	-	-	-	-
	Fe ²⁺ , g/l	2.40	-	2.40	-	-	-	-
	Fe ³⁺ , g/l	0.11	-	0.11	-	-	-	-
After leading	pH	1.48	1.51	1.53	1.45	1.45	1.44	1.47
	ORP, mV	390	419	432	400	403	403	412
	Fe ²⁺ , g/l	2.48	1.73	1.34	2.01	1.67	1.84	1.28
	Fe ³⁺ , g/l	0.2	0.73	1.00	0.42	0.81	0.67	1.17

Conclusion. The process under consideration proceeds rather slowly at atmospheric pressure, while aeration contributes to the complete removal of the catalyst from the system, as a result of which the process ceases. Stirring has a significant effect. Significant intensification of the process is observed during testing at excessive pressure of air or oxygen. The beneficial effect of stirring is also confirmed. Maximum efficiency was recorded when using pure oxygen as an oxidizing agent with its excess pressure and mixing in a confined space. Moreover, the effect of pressure is negligible at low concentrations of oxidizing agent. The oxidation reaction of Fe (III) when using pure oxygen as an oxidizing agent, but without the addition of nitrite does not proceed. Research works at the testing ground with simultaneous supply of sodium nitrite and pure oxygen to LS allowed reaching 1.0 and 1.2 g/l Fe (III) concentrations at nitrite concentrations of 100 and 150 mg/l, but the peak was not reached by iron content in view of the limited duration of the experiments. Thus, the efficiency and feasibility of using sodium nitrite simultaneously with oxygen supply under pressure to leaching solution magistral during Fe²⁺ oxidation in the process of uranium in-situ leaching.

**А.З. Абилямжанов¹, Н.С. Иванов¹, М.С. Малимбаев²,
И.Е. Адельбаев¹, А.Е. Нургазина¹, А.Д. Алтынбек³, Н.М. Шокобаев¹**

¹АҚ "Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты",
Алматы, Қазақстан;

²«КазДизайн» ЖШС, Алматы, Қазақстан;

³«Семизбай-У» ЖШС, Степняк, Қазақстан

УРАНДЫ ШАЙМАЛАУ ТИІМДІЛІГІН АРТТЫРУ ҮШІН БИВАЛЕНТТІ ТЕМІРДІ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ТОТЫҒУЫ

Аннотация. Қазіргі уақытта Қазақстандағы металлургия кешенінің кәсіпорындары шикізат сапасы және бірқатар кендерді өнімді қайта өңдеу мүмкін еместігі мәселелерімен бетпе-бет келуде. Бұл проблема табиғи, өйткені соңғы онжылдықтарда көптеген ірі кен орындар өздерінің өндірістік мүмкіндіктерін сарқып алды. Сонымен қатар, соңғы жылдары бірде-бір маңызды пайдалы қазба кен орны табылған жоқ. Пайдалы компоненттердің төмен құрамына байланысты ашылған кен орындары өнеркәсіптік қызығушылық тудырмайды.

Уранды жерастылық ұңғыма арқылы шаймалау әдісімен шығаратын "Қазатомөнеркәсіп" да ерекшелік емес. Бүгінгі күні өнімді ерітінділердегі металдың құрамы үнемі төмендейді, уран өндірісінің концентрациясын арттыру үшін реагенттерді тұтыну көлемін арттыру қажет, бұл айтарлықтай шығындарға әкеледі. Сілтісіздендіру ерітіндісіндегі қышқыл концентрациясының жоғарылауымен байланысты элементтердің мөлшері артады, бұл әрі қарай өңдеуге теріс әсер етеді. Күн сайын уран кәсіпорнына жүздеген текше реагенттер қажет. Соңғы жылдары уранның әлемдік нарықтағы бағасы төмендегендіктен, өндірістің айтарлықтай шығындары өндіріс рентабельділігінің төмендеуіне алып келеді. Өнімнің ерітінділеріндегі уранның концентрациясын арттыру үшін ерітіндінің шаймалау потенциалын арттыру қажет. Әдебиеттер бойынша, қабаттағы уран тетравалентті және алтывалентті күйде болады. Жерастылық ұңғыма арқылы шаймалау кезінде ерітіндіге тек алтывалентті уран кіреді, тетравалентті уран қабаттықта қалады. Ерітіндіге тетравалентті уран алу үшін оны алтывалентті күйге дейін тотықтыру керек, ол үшін тотығу агентін енгізу арқылы сілтісіздендіру ерітіндісінің тотығу-тотықсыздану потенциалын арттыру қажет, оның мөлшері өте шектеулі. Бұл тотықтырғыш заттың қоршаған ортаға әсері мен тотықтырғыш заттың өзіндік құнына байланысты. Тотықтырғыштардың келесі түрлері қолданылады: сутек пероксиді, оттегі, үшвалентті темір, натрий нитриті және т.б. Сутек пероксиді тотығы жоғары тотықтырғыш қасиетке ие және "Қазатомөнеркәсіп" кәсіпорындарында кен орнының технологиялық қондырғысын қышқылдандыруда қолданылады. Бірақ қымбатшылық пероксидті үнемі қолдануға мүмкіндік бермейді. Оттегі ең арзан тотықтырғыш болып табылады, алайда оның тиімділігі ауадағы құрамының аздығымен ($\approx 21\%$) және сұйық фазадағы төмен ерігіштігімен шектеледі, оның құрамында тұз көп мөлшерде болуына жол бермейді.

Жерастылық ұңғыма арқылы шаймалау кезінде Шу-Сарысу уран мега-провинциясының кен орындарындағы негізгі тотықтырғыш - үшвалентті темір иондары болып табылады, олар әрдайым қабаттарда болады. Уранның темір иондарымен тотығу механизмі табиғатта каталитикалық болып табылады. Тотығу кезінде темір бивалентті күйге тотықсыздандырылады да процестің жылдамдығы төмендейді, сілтісіздендіру ерітіндісін қайта белсендіруді қажет етеді, яғни ерітіндіге қосымша тотықтырғыш заттарды енгізу арқылы үшвалентті темір иондардың регенерациясы. Сонымен темірді регенерациялау үшін қосымша тотықтырғышты енгізу мүмкіндігі бар. Бұл тотықтырғыш келесі өлшемдерге сәйкес оңтайлы болуы керек: құны - бірінші кезекте қазіргі тау-кен өндірісі кәсіпорындардың қызықты, келесі – тиімділік, соңғысы - пайдаланылған реагенттің зиянсыздығы, өйткені қоршаған ортаға келтіретін залалды азайту өндіріс тіректерінің бірі болып табылады. Әдебиеттер бойынша сілтісіздендіру ерітінділердің тотығу белсенділігін

арттыру үшін атмосфералық оттегін қосымша пайдалануға болады. Сілтісіздендіру ерітіндісіне тотықтырғыш затпен бірге ауа оттегін қамтамасыз етеді. Таза оттегі сияқты ауа оттегінің өзі тиімді еместігі белгілі. Осыған байланысты жұмыстың мақсаты темірдің (II) иондарының ерітілген оттегімен каталикалық тотығуын қамтамасыз ету үшін сығылған ауаны немесе оттегін сілтісіздендіру ерітіндісіне қосымша қамтамасыз етумен сілтілі ерітіндіге натрий нитритінің тотықтырғышын енгізу арқылы уранды жерастылық ұңғыма арқылы шаймалауды күшейту мүмкіндігін зерттеу болды.

Түйін сөздер: уран, жерастылық ұңғыма арқылы шаймалау, сілтісіздендіру ерітіндісі, натрий нитриті, тотығу.

**А.З. Абильмагжанов¹, Н.С. Иванов¹, М.С. Малимбаев², И.Е. Адельбаев¹,
А.Е. Нуртазина¹, А.Д. Алтынбек³, Н.М. Шокобаев¹**

¹АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского", Алматы, Казахстан;

²ТОО «КазДизайн», Алматы, Казахстан;

³ТОО «Семизбай-У», Степняк, Казахстан

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДВУХВАЛЕНТОГО ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА

Аннотация. В настоящее время предприятия металлургического комплекса в Казахстане, столкнулись с проблемой, качества сырья и с невозможностью продуктивной переработки ряда руд. Данная проблема закономерна, потому как за последние десятилетия многие крупные месторождения исчерпали свои промышленные возможности. Так же за последние годы не было открыто ни одного значительного месторождения полезных ископаемых. Открытые месторождения не представляют промышленного интереса, в связи с незначительными содержаниями полезных компонентов.

Предприятия «Казатомпрома», добывающие уран методом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) не стали исключением. На сегодняшний день содержание металла в продуктивных растворах неуклонно снижается, для увеличения концентрации урановым производствам необходимо увеличивать количество потребления реагентов, что приводит к значительным затратам. С повышением концентрации кислоты в выщелачивающем растворе увеличивается содержание попутных элементов, что негативно скажется на дальнейшей переработке (в особенности большое влияние оказывает оксид кремния). Ежедневно урановому предприятию необходимы сотни кубов реагентов. Так как в последние годы стоимость урана на мировом рынке снизилась, значительные затраты производства приводят к снижению рентабельности добычи. Для повышения концентрации урана в продуктивных растворах, необходимо увеличить выщелачивающий потенциал раствора. Согласно литературным данным, уран в пласте залегания находится в четырехвалентном и шестивалентном состоянии. При ПСВ в раствор переходит только шестивалентный уран (с сопутствующими элементами), четырехвалентный уран остается в пласте залегания. Для извлечения четырехвалентного урана в раствор, необходимо окислить его до шестивалентного состояния, для чего необходимо повысить окислительно-восстановительный потенциал выщелачивающего раствора с помощью введения окислителя, количество которых весьма ограничено. Это связано с влиянием окислителя на окружающую среду и стоимостью окислителя. Используются следующие виды окислителей: пероксид водорода, кислород, трехвалентное железо, нитрит натрия и др. Пероксид водорода обладает высокими окислительными свойствами и его используют при закислении технологического блока месторождения на предприятиях «Казатомпрома». Но дороговизна не позволяет использовать пероксид на постоянной основе. Кислород воздуха является самым дешевым окислителем, однако его эффективность ограничена малым содержанием в воздухе ($\approx 21\%$ об.) и малой растворимостью в жидкой фазе, чему препятствует значительное солесодержание в том числе.

При ПСВ урана на месторождениях Шу-Сарысуйской урановой мега-провинции основным (природным) окислителем являются ионы трехвалентного железа, которые всегда присутствует в пласте. Механизм окисления урана ионами железа носит каталитический характер. В ходе окисления железо восстанавливается до двухвалентного состояния и скорость процесса падает, что требует повторной активации раствора выщелачивания, т.е. регенерации ионов трехвалентного железа за счет введения в раствор дополнительных окислителей. Так для регенерации железа возможен ввод дополнительного окислителя. Данный окислитель должен быть оптимальным по следующим критериям: стоимость для современных добычных предприятий находится на первом месте, далее является эффективность и последнее это безвредность используемого реагента, т.к. минимизация вреда экологии является одним из столпов производства. Согласно литературным данным, для повышения окислительной активности растворов выщелачивания можно использовать дополнительно кислород воздуха. В выщелачивающий раствор вместе с окислителем подать кислород воздуха. Известно, что кислород воздуха сам по себе не эффективен, также, как и чистый кислород. В связи с этим целью работы стало исследование возможности интенсификации подземного скважинного

выщелачивания урана за счет введения в выщелачивающий раствор окислителя нитрата натрия при дополнительной подаче сжатого воздуха или кислорода в выщелачивающий раствор для обеспечения каталитического окисления ионов железа (II) растворенным кислородом.

Ключевые слова: уран, подземное скважинное выщелачивание, выщелачивающий раствор, нитрит натрия, окисление.

Information about authors:

Abilmagzhanov Arlan Zainutallaevich – Candidate of Chemical Sciences, head of Applied Research laboratory of JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, a.abilmagzhanov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8355-8031>

Ivanov Nikolai Sergeevich – Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher in Laboratory of Applied Research, JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, n.ivanov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0002-2153-2802>

Malimbaev Mambet Sultanovich – Engineer in chief, «KazDesign» LLP, mambet.malimbayev@caravanresources.com, <https://orcid.org/0000-0002-5308-3095>

Adelbayev Iskander Yersayanovich – master’s degree, senior engineer in Laboratory of Applied Research of JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, clerik88@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1435-8583>

Nurtazina Aizhan Erkinbekkyzy – PhD student, master’s degree, senior engineer of Applied Research laboratory of JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, nurtazina.aizhan@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7202-5344>

Altynbek Akmurat Duisenbayevich – Development deputy director general, «Semyzbay-U» LLP, akmurat.a@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4075-9703>

Shokobayev Nurlan Maratovich – PhD, Junior Researcher in Laboratory of Applied Research, JSC “D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry”, nurlanshokobayev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1697-4638>

REFERENCES

[1] Bugenov ES, Vasilevskij OV (2006) Physicochemical fundamentals and technology for the production of chemical concentrates of natural uranium, Almaty, Republic of Kazakhstan. ISBN:9965-673-97-7

[2] Gromov BV (1978) Introduction to Uranium Chemical Technology, Moscow, Russian Federation. ISBN: 9965-639-49-3

[3] Kenzhaliev K, Surkova TYu, Berkinbayeva A.N, Dosymbayeva ZD, Chukmanova MT (2019) To the question of recovery of uranium from raw materials, News of NAS RK, Series of geology and technical sciences, 1:112-119. (in Eng.) <https://doi.org/10.32014/2019.2518-170X.14>

[4] Turaev NS, Zherin II (2006) Chemistry and technology of uranium, Moscow, Russian Federation. ISBN: 5-98191-019-4

[5] Zelikman AN, Vol'dman GM, Beljaevskaja LV (2003) Theory of hydrometallurgical processes, fourth edition. Moscow, Russian Federation. ISBN 5-89594-088-9

[6] Polinovskij KD (2012) An integrated approach to solving the problem of intensifying the process of underground downhole leaching of uranium [Kompleksnyj podhod k resheniju problemy intensifikatsii processa podzemnogo skvazhinnogo vyshhelachivaniya urana] P. 64-73 <https://cyberleninka.ru/article/n/kompleksnyy-podhod-k-resheniyu-problemy-intensifikatsii-protssesa-podzemnogo-skvazhinnogo-vyshchelachivaniya-urana/viewer>

[7] Kac D, Rabinovich E (1954) Chemistry of uranium, Moscow, USSR. P.494

[8] Kazanbaev LA, Kozlov PA, Kolesnikov AV (2004) The method of iron ions oxidation in zinc sulfate solutions [Sposob okisleniya ionov zheleza v sul'fatnyh cinkovyh rastvorah] Patent of Russian Federation [Patent Rossijskoj Federacii]. (in Russian).

[9] The technique for measuring the iron content by the volumetric method. Instructions: Testing of anion exchange resins and technical requirements for anion exchange resins. Joint Stock Company “National Atomic Company” Kazatomprom” (in Russ.).

[10] Sadykov RH (1986) Underground leaching of uranium abroad. "Solvents and oxidizing agents in PV of uranium and means for supplying gaseous oxidizing agents to the formation [Podzemnoe vyshhelachivanie urana za rubezhom. Rastvoriteli i okisliteli pri PV urana i sredstva podachi gazoobraznyh okislitelej v plast] Inf. Vol. No. 79, Moscow, USSR. (in Russ.).

[11] Sychev AJ (1988) Homogeneous Catalysis by Iron Compounds, Kishinev, USSR. ISBN: 5376004600

[12] Mamilova VA (1980) Uranium mining using underground leaching, Moscow, USSR. FB B 80-48/19

[13] Shilov VP et al. (2007) Oxidation of uranium (IV) with oxygen in slightly acidic and close to neutral solutions [Okislenie urana (IV) kislorodom v slabokislyh i blizkih k neitral'nyh rastvorah] 49:412-416 (in Russ.).

[14] Evseeva LS (1965) Redox properties of sedimentary rocks, Moscow, Russian Federation. Inv. № 1210107-KX

[15] Polinovskij KD (2017) Patterns of the influence of plant detritus on the dynamics of the ISL process of uranium, Astana, Republic of Kazakhstan. ISBN978-601-06-4434-2

[16] Pirmatov JA, Djusambaev SA, Dujsebaev BO, Zhatkanbaev EE, Vjatchennikova LS, Sadyrbaeva GA (2006) Prospects for underground leaching of uranium at the «Semyzbay» deposit [Perspektivy podzemnogo vyshhelachivaniya urana na mestorozhdenii «Semyzbaj»] 18:246-254 (in Russ.).

[17] Rychkov VN (2004) Conducting pilot tests to increase the redox potential of underground uranium leach solutionsю Yekaterinburg: funds of USTU-UPI, Russian Federation. P.30.

[18] Filippov AP, Nesterov JuV, Shatalov VV, Krotkov VV, Mimonov AV (2001) The method of uranium extraction from ore materials [Sposob izvlecheniya urana iz rudnyh materialov] Patent of Russian Federation [Patent Rossijskoj Federacii]. (in Russian).

[19] Dement'ev AA, Filippov AP, Rychkov VN, Gontar' EI, Poponin NA, Smirnov AL, Babkin AS, Smyshljaev VJu, Solodov IN (2016) The method of uranium leaching from ores [Sposob vyshhelachivaniya urana iz rud]. Patent of Russian Federation [Patent Rossijskoj Federacii]. (in Russian).

[20] Nesterov JuV, Krotkov VV, Filippov AP (2004) The method of uranium extraction from ores [Sposob izvlecheniya urana iz rud]. Patent of Russian Federation [Patent Rossijskoj Federacii]. (in Russian).

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации
в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Г. Б. Халидуллаева, Д. С. Аленов*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 29.03.2020.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10 п.л. Тираж 300. Заказ 2.