Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(1), 228-238

Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua
editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com

UDC 622.349.5:622.234.42

AGITATION LEACHING OF URANIUM FROM THE MICHURINSKE DEPOSIT

Oleg. V. Kozhura*, Yevhen O. Tsybulia, Ihor L. Kovalenko
Ukrainian State University of Science and Technologies, 8 Science Av., Dnipro, 4900, Ukraine
Received 19 February 2025; accepted 21 March 2025; available online 15 April 2025

Abstract

This research is dedicated to the investigation of agitation leaching of uranium ore from the Michurinsk deposit at 75 °C and atmospheric pressure, with the addition of ferric sulfate as a uranium oxidant in the composition of oxidized titanium white waste acid from titanium dioxide pigment production. It has been demonstrated that ferrous sulfate in titanium white waste acid solutions is quantitatively oxidized by oxygen to ferric sulfate in a gas-liquid reactor with mechanical agitation, using nitrogen compound-based catalysts within a time frame acceptable for the technological process. Replacing up to 40 % of sulfuric acid in uranium acid leaching solutions with oxidized titanium white waste acid allows for an increase in uranium extraction from 76 % to 88% at an Sol : Liq ratio of 1 : 1 and a total acid consumption of 90 kg/t of ore. The maximum uranium extraction corresponds to a leach filtrate concentration ratio of $C(Fe^{3+})/C(Fe^{2+}) \geq 1$. The use of counter-current agitation leaching in multiple stages can further enhance uranium extraction from refractory ore to above 90 %. However, substituting more than 40 % of sulfuric acid with oxidized titanium white waste acid leads to a decrease in uranium extraction due to the negative impact of impurities present in the waste acid. Increasing the consumption of sulfuric acid doped with oxidized titanium white waste acid to 110 kg/t of ore does not result in further uranium extraction improvement. The addition of oxidized titanium white waste acid in agitation leaching ensures a high level of uranium extraction from refractory ores. A final conclusion regarding the feasibility of implementing this approach in uranium concentrate production requires further investigation into the impact of impurities introduced with titanium white waste acid on other stages of the technological process.

Keywords: Acid leaching; Uranium; Ferric sulfate; Titanium white waste acid; oxidant.

АГІТАЦІЙНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ УРАНУ МІЧУРИНСЬКОГО РОДОВИЩА

Олег В. Кожура*, Євген О. Цибуля, Ігор Л. Коваленко
[1]Український державний університет науки і технологій, проспект Науки, 8, Дніпро, 49000, Україна

Анотація

Дана робота присвячена дослідженню агітаційного вилуговування уранової руди Мічурінського родовища за 75 °C та атмосферного тиску з додаванням урану ферум (III) сульфату як окисника в складі окисненої гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO_2. Показано, що ферум (II) сульфат у розчинах гідролізної сульфатної кислоти з виробництва пігментного TiO_2 кількісно окиснюється киснем до ферум (III) сульфату в газорідинному реакторі з механічним перемішуванням середовища під час використаня каталізаторів на основі сполук зв'язаного азоту за прийнятний для технологічного процесу час (1–3 год). Заміщення до 40 % сульфатної кислоти в розчинах кислотного вилуговування урану на окиснену гідролізну кислоту дозволяє підвищити вилучення урану з 76 % до 88 % за умови Тв. : Рід. = 1 : 1 та загальної витрати кислоти 90 кг/т руди. Максимум вилучення урану відповідає відношенню концентрацій $C(Fe^{3+})/C(Fe^{2+}) \geq 1$ в фільтратах вилуговування. Використання протитечійного агітаційного вилуговування урану в кілька стадій може додатково підвищити вилучення урану із упорної руди вище 90 %. Заміщення більше 40 % сульфатної кислоти на окиснену гідролізну кислоту веде до зменшення вилучення урану. Збільшення витрати сульфатної кислоти, допованої окисненою гідролізною кислотою до 110 кг/т руди, не приводить до підвищення вилучення урану. Використання добавок окисненої гідролізної кислоти в агітаційному вилуговуванні забезпечує високий рівень вилучення урану з упорних руд. Остаточний висновок про придатність такого рішення для впровадження в практику виробництва уранових концентратів потребує даних по дослідженню впливу внесених з гідролізною кислотою домішок на інші стадії технологічного процесу.

Ключові слова: кислотне вилуговування; уран; ферум (III) сульфат; гідролізна сульфатна кислота; окисник.

**Corresponding author: e-mail: o.v.kozhura@ust.edu.ua*
© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;
doi: 10.15421/jchemtech.v33i1.325237

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(1), 228-238

Вступ

У хімічному збагаченні уранових руд України найефективніше уран вилучається автоклавним сульфатнокислотним вилуговуванням. Метод енерговитратний, але максимально універсальний для наявних руд, забезпечує ступінь вилучення урану на рівні 93–95 % за рахунок термогідролізу сполук Al^{3+} та Fe^{3+}, зменшує питому витрату сульфатної кислоти. Виробництво вітчизняного уранового концентрату пов'язане з високою питомою витратою реагентів, оскільки відносно низький вміст урану 0.1–0.14 % у рудах поєднаний з високим споживанням сульфатної кислоти [1]. В таких умовах рентабельність виробництва критично залежить від енергетичних витрат, які визначають актуальність зниження температури вилуговування та пошуку альтернативи автоклавному процесу.

Єдиний в Україні виробник уранового концентрату ДП «СхідГЗК» м. Жовті Води наразі використовує руду Новокостянтинівського, Мічурінського та Центрального родовищ [2]. Руди цих родовищ відносяться до метасоматитового типу, розрізняються вмістом і номенклатурою тонковкраплених мінералів, здебільшого чотиривалентного урану (уранініту, браннериту, кофініту тощо), а також – вмістом мінералів, здатних зв'язувати кислоту (польовий шпат, кальцит, алуніт, доломіт, хлорит) [3; 4].

Через високу схильність до гідролізу сполуки урану (IV) малорозчинні в слабокислих середовищах [5; 6]. Додатково упорність рудних мінералів до вилуговування підсилює входження до їх складу схильних до гідролізу іонів. Бранерит (UTi_2O_6), кофініт ($USiO_4$), бетафіт ($(Ca,U)_2(Nb,Ti,Ta)_2O_7$) не тільки повільно розчиняються, але й можуть інкапсулювати уранініт UO_2 та уповільнювати його розчинення [7; 8].

Для забезпечення економічної доцільності вилучення уран має бути окиснений до шестивалентного стану [9]. В технології ДП «Схід =ГЗК» для цього в пульпу вилуговування крім сульфатної кислоти додають близько 3 кг на тону руди нітратної кислоти. У світовій практиці в якості окисників частіше використовують гідроген пероксид, манган (IV) оксид, натрію хлорат, пероксосульфатні кислоти та їх солі, пероксоборати, перманганати, сполуки тривалентного заліза, кисень, суміш SO_2 та повітря тощо [10]. Застосування окиснювачів дозволяє, крім іншого, досягти зниження температури кислотного вилуговування урану та зниження витрат сульфатної кислоти [11; 12].

Згідно з технологічним регламентом ДП «Схід ГЗК», партії руди, що мають низький опір вилученню урану та порівняно низьку кислотоємність, можуть піддаватися агітаційному вилуговуванню в апаратах пачука. Ступінь вилучення урану за цих умов дещо знижується, але перехід від автоклавного до агітаційного вилуговування уранових руд за атмосферного тиску і температур, нижчих за температуру кипіння розчинів, дозволяє більше ніж вдвічі скоротити витрати енергії на стадії вилуговування.

Одними з найбільш ефективних окиснювачів урану є сполуки Fe^{3+} [13]. Попри широку розповсюдженість, вміст Fe(III) в перероблюваних рудах недостатній для підтримки в суспензіях вилуговування достатньо високого окисно-відновного потенціалу. Потенціал кількісного окиснення мінералів урану (IV) в середовищі слабкої сульфатної кислоти – близько 480 мВ; для його досягнення активності іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} у розчинах мають бути зіставними. Зміщення відношення активностей на користь феруму (III) робить процес окиснення необоротним, вилуговування переходить в область внутрішньодифузійного контролю. На разі помітного вмісту іонів Fe^{2+} у суспензіях вилуговування, саме іони Fe^{3+} найчастіше виступають безпосереднім окиснювачем урану [14; 15]. В об'ємі пульпи інші окиснювачі витрачаються на окиснення іонів Fe^{2+} у Fe^{3+} та переважно не беруть участі в гетерогенному процесі окиснення та вилуговування урану; їх роль полягає в регенерації іонів Fe^{3+} у процесі вилуговування [16; 17].

Нітратна кислота пасивує титан та збільшує корозійну стійкість обладнання, але є доволі повільним окисником Fe(II) та U(IV). Використання її в процесах вилуговування ДП «СхідГЗК» виправдане зростанням швидкості окиснення за температур автоклавного вилуговування [18].

Під час вибору окиснювача для виробництва уранового концентрату в промислових масштабах важливими факторами є не тільки його здатність підтримувати необхідний рівень окисно-відновного потенціалу, а також його вартість та доступність.

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(1), 228-238

Нагальною проблемою під час виробництва пігментного діоксиду титану за сульфатнокислотною технологією є утворення великих об'ємів відходів та побічних продуктів виробництва, які містять сполуки Fe^{2+}. На тону пігментного TiO_2 утворюється 2.3 т залізного купоросу ($FeSO_4 \cdot H_2O$) та 7–8 т гідролізної сульфатної кислоти (21–24 % H_2SO_4 та 8–11 % $FeSO_4$). Утилізація гідролізної кислоти випарюванням вимагає колосальних енергетичних витрат, а також на тону пігментного TiO_2 додаткового утворюється 2.5–3 т сильнокислого (до 20 % H_2SO_4) моногідрату ферум (II) сульфату ($FeSO_4 \cdot H_2O$) [19]. До війни щорічно ПАТ «Сумихімпром» (м. Суми) виробляв до 40 тис. т. пігментного TiO_2. Утилізація відходу гідролізної сульфатної кислоти без застосування випарювання та знаходження напрямків реалізації гідратів ферум (II) сульфату залишається актуальним питанням пігментного виробництва.

Розвиток процесів переробки ільменітів у синтетичний рутил також пов'язаний з вирішенням питання збуту та утилізації побічних багатотонажних відходів солей феруму (II) [20].

Таким чином, відходи та побічні продукти титанової галузі можна використовувати як доступне джерело сполук феруму для вилуговування урану із руд. Використання цих залізовмісних реагентів може бути доцільним, як у звичайній гідрометалургійній технології, реалізованій на ДП «СхідГЗК», так і в купному та підземному вилуговуванні уранових руд [21].

Кращим окиснювачем Fe^{2+}, виходячи з його доступності, низької вартості та відсутності негативних впливів на подальші технологічні процеси, є кисень повітря. Для прискорення окиснення Fe^{2+} киснем перспективно використовувати в якості каталізаторів сполуки зв'язаного азоту [22].

В якості об'єкта дослідження нами обрано руду Мічурінського родовища (шахта Інгульська) та гідролізну сульфатну кислоту виробництва пігментного TiO_2 (ПАТ «Сумихімпром»).

Руда Мічурінського родовища має високий опір процесам вилуговування, характеризується високою кислотоємністю, яка досягає 110 кг H_2SO_4 на тонну руди, і переробляється виключно автоклавним методом.

Утилізація такого масштабного відходу як гідролізна кислота випарюванням є вкрай затратною не тільки з економічної точки зору. Через викиди парникових газів та необхідність збуту або поховання великої кількості кислих відходів водорозчинного $FeSO_4 \cdot H_2O$, цей процес є також джерелом екологічних проблем. Під час вилуговування уранових руд гідролізна кислота здатна не тільки виступити джерелом сполук феруму, а й дозволить значно скоротити витрати реагентної сульфатної кислоти та зменшити собівартість уранового концентрату.

Метою роботи було визначення можливості використання багатотонажних залізовмісних відходів та побічних залізовмісних продуктів титанової галузі для зменшення температури кислотного вилуговування упорних уранових руд.

Експериментальна частина

Зразки руди Мічурінського родовища шахти Інгульська були відібрані зі згущувачів після ділянки помелу ДП «СхідГЗК», промиті водою і висушені за температури 120 °С протягом 2 годин.

Хімічний склад усередненої технологічної проби руди Мічурінського родовища наведено у таблиці 1.

Table 1

Composition of the Michurinske deposit ore

Таблиця 1

Склад руди Мічурінського родовища

Компонент	SiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	V_2O_5
Вміст, мас.%	62.24	3.94	1.52	9.33	0.62	0.36	0.01
Компонент	MnO	Al_2O_3	P_2O_5	Fe_2O_3	FeO	$S_{заг}$	U^{+6}
Вміст, мас.%	0.04	17.04	0.15	3.23	1.19	–	0.102

Вилуговування здійснювали за 75 °С в термостатованому лабораторному агітаторі з механічним перемішуванням пульпи за масового відношення Тв. : Рід. = 1 : 1. Пульпу готували шляхом змішування 200 г підготовленої руди з 200 г вилуговувача, який готували внесенням розрахованої кількості окисненої або вихідної гідролізної сульфатної кислоти ПАТ «Сумихімпром» та реагентної 98 %-вої сульфатної кислоти виробництва ДП «СхідГЗК». Склад проби вихідної гідролізної кислоти наведено у таблиці 2.

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(1), 228-238

Table 2

Composition of titanium white waste acid (PJSC «Sumykhimprom»)*

Таблиця 2

Склад гідролізної сульфатної кислоти відходу виробництва пігментного TiO_2 в умовах ПАТ «Сумихімпром»*

Компонент	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cl^-
Вміст, мг/л	958.6	50.8	280.5	443.9	480.3	305.8
Компонент	TiO^{2+}	SO_4^{2-}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	H_2SO_4
Вміст, г/л	6.7	346.8	1.1	42.9	–	301.8

*Density of titanium white waste acid sample 1.297 g/cm^3, dry residue 143.22 g

*Густина проби гідролізної кислоти 1.297 г/см^3, сухий залишок 143.22 г

Якщо не зазначено інше, у розчини вилуговування вносили 60 %-ву нітратну кислоту реагентної якості з розрахунку 3 г безводної кислоти на кілограм розчину вилуговування, що відповідало регламентним значенням, прийнятим на ДП «СхідГЗК» [23]. Після завершення процесу вилуговування пульпу фільтрували, ретельно промивали осад дистильованою водою, висушували та аналізували вміст урану. Також визначали вміст урану в фільтратах вилуговування та розраховували ступінь вилучення урану із руди.

Дослідження окиснення киснем ферум (II) сульфату гідролізної кислоти здійснювали після введення розрахованої кількості оксиду азоту (NO) в вигляді газу з використанням установки, описаної в роботі [24]. Використання магнітного приводу турбінної мішалки (3000 об/хв) дозволяло ізолювати внутрішній простір термостатованої скляної циліндричної ємності та контролювати склад газової фази. Об'єм кисню, що поглинався газоріднною сумішшю, контролювали волюмометрично з точністю ±0.1 мл.

Аналіз вмісту феруму (II, III), урану, кислоти, сульфатів інших сполук та елементів у розчинах, рудному матеріалі, в твердих та рідких продуктах вилуговування виконано Центральною науково-дослідною лабораторією ДП «СхідГЗК», яка акредитована в системі ISO/IEC ДСТУ 17025.

Результати та їх обговорення

Окиснення сполук феруму (II) киснем у кислому середовищі відбувається повільно. Одним із варіантів прискорення процесу окиснення є внесення в суспензію оксидів азоту, які виступають каталізаторами процесу окиснення [25]. Задля спрощення технологічних параметрів процесу наша увага була зосереджена на знаходженні умов окиснення киснем розчинів ферум (II) сульфату в діапазоні помірних температур 20 – 70 °C, без використання підвищеного тиску. Успішно ця задача вирішується за умов використання газоріднного реактору з механічним перемішуванням турбінною мішалкою, що може забезпечити створення стійкої суспензії з високим містом газу. На рис. 1 наведена залежність зміни в часі об'єму кисню, поглинутого розчином гідролізної сульфатної кислоти під час змінення в ній концентрації оксиду азоту.

Урахування парціального тиску кисню в умовах експерименту дозволяє провести перерахунок кількості поглинутого кисню у зміну концентрації сполук ферум (II) в окиснюваному розчині (рис. 2). В залежності від кількості доданого каталізатору процес кількісного окиснення Fe^{2+} гідролізної сульфатної кислоти може бути проведений протягом години за атмосферного тиску без примусового підігрівання реакційного середовища. Рідка фаза гідролізної кислоти та газова фаза, яка складається з кисню, парів води та оксидів азоту з об'ємним співвідношенням 80 : 20, після ввімкнення механічного перемішування утворюють газоріднну суміш, яка рівномірно заповнює весь об'єм реактору.

Завдяки інтенсивному масообміну та взаємодії кисню переважно в газовій фазі, відбувається швидке окиснення Fe^{2+} згідно з загальним рівнянням (1):

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow[NO]{} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (1)$$

Реакція (1) реалізується через перебіг численних зворотних та незворотних взаємодій у рідкій та газовій фазах:

$$[Fe(NO)]^{2+}_{(aq)} \rightleftarrows Fe^{2+}_{(aq)} + NO_{(g)}\uparrow \quad (2)$$

$$4NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2N_2O_{3(g)} \quad (3)$$

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(1), 228-238

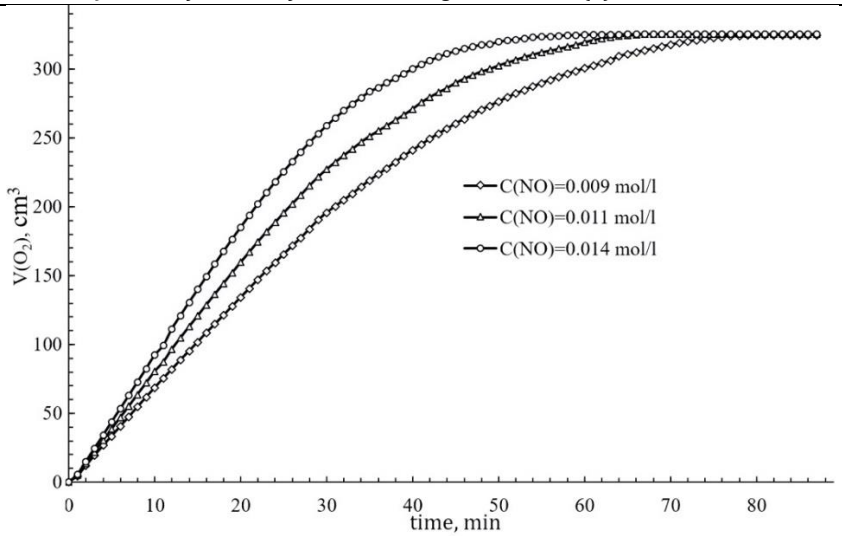

Fig. 1. Change in the volume of absorbed oxygen versus time with the addition of the catalyst during the oxidation of Fe^{2+} ions in titanium white waste acid at different catalyst concentrations: t = 25 °C, 3000 rpm, $V_{gas}/V_{mixture}$ = 0.2
Рис. 1. Зміна об'єму поглинутого кисню у часі при окисненні іонів Fe^{2+} гідролізної сульфатної кислоти за різної концентрації каталізатору: t = 25 °C, 3000 об/хв $V_{газ}/V_{суміші}$ = 0.2

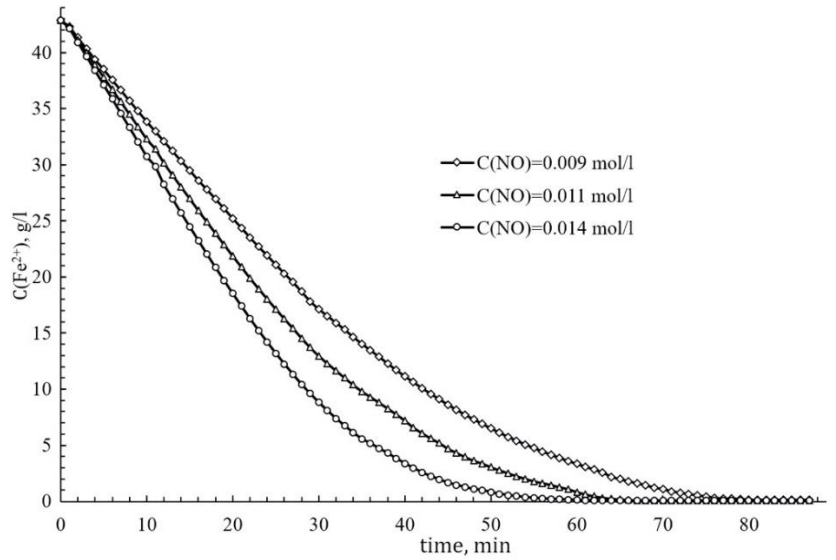

Fig. 2. Change in the concentration of Fe^{2+} ions in titanium white waste acid versus time with the addition of oxygen and different concentrations of the catalyst: t = 25 °C, 3000 rpm, $V_{gas}/V_{mixture}$ = 0.2
Рис. 2. Залежність зміни концентрації іонів Fe^{2+} у гідролізній сульфатній кислоті від часу окиснення киснем за різної концентрації внесеного каталізатору: t = 25 °C, 3000 об/хв, $V_{газ}/V_{суміші}$ = 0.2

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)} \quad (4)$$
$$NO_{2(g)} + 3Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{3+}_{(aq)} + [Fe(NO)^{2+}]_{(aq)} \quad (5)$$
$$N_2O_{3(g)} + 4Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{3+}_{(aq)} + [2Fe(NO)^{2+}]_{(aq)} \quad (6)$$
$$N_2O_{3(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows 2HNO_{2(aq)} \quad (7)$$
$$HNO_{2(aq)} + 2Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + [Fe(NO)^{2+}]_{(aq)} \quad (8)$$

Математичне моделювання процесу каталітичного окиснення Fe^{2+} киснем у розчині показує [22], що за підтримки постійної концентрації NO у розчині, загальна швидкість процесу окиснення лімітується реакціями (3, 4).

За умови інтенсивного масообміну та високого вмісту газу в газорідинній суміші, реакція (1) відбувається зі швидкістю, прийнятною для технологічного процесу. За рахунок взаємодії оксиду азоту та кисню здебільшого у газовій фазі та високій швидкості реакцій (5) та (6), повільне розчинення кисню в водних розчинах не лімітує процес окиснення.

Під час масштабування процесу окиснення киснем ферум (II) гідролізної кислоти в якості каталізатору додавали нітрит калію. Наслідком цього є збільшення концентрації калію в окисненій гідролізній кислоті, склад якої наведено у табл. 3, порівняно з вихідним її складом (табл. 2). Також у окисненому продукті згідно зі стехіометрією реакції (1) зменшується концентрація сульфатної кислоти, а залишковий вміст іонів Fe^{2+} залишається нижче рівня чутливості аналізу.

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(1), 228-238

Table 3

Composition of titanium white waste acid after catalytic oxidation of ferrous sulfate with oxygen*

Таблиця 3

Склад гідролізної сульфатної кислоти після каталітичного окиснення киснем ферум (II) сульфату*

Компонент	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cl^-
Вміст, мг/л	930.1	597.1	280.4	437.8	470.7	307.8
Компонент	TiO^{2+}	SO_4^{2-}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	H_2SO_4
Вміст, г/л	6.1	367.1	1.1	–	42.4	260.5

*Density of the hydrolyzed acid sample 1.297 g/cm^3, dry residue 166.2 g

*Густина проби гідролізної кислоти 1.297г/см^3, сухий залишок 166.2 г

Зміну вилучення урану із руди Мічурінського родовища протягом 4 год агітаційного вилуговування за 75 °C та послідовного заміщення сульфатної кислоти в розчині вилуговування вихідною гідролізною кислотою показано на рис. 3.

Перша точка кривої показує базове вилучення урану 76 %, яке має місце під час агітаційного вилуговування Мічурінської руди сумішшю сульфатної (90 г/кг) та нітратної (3 г/кг) кислот без внесення сторонніх добавок. Послідовне збільшення у розчині вилуговування концентрації іонів Fe^{2+} веде до зменшення вилучення урану. Основною причиною такого впливу в роботі [13] вважається зменшення відношення активносей іонів $\alpha_{Fe^{3+}}/\alpha_{Fe^{2+}}$ та окисно-відновного потенціалу (ORP) розчину. Додатковими чинниками в роботі [26] називалися процеси адсорбції на поверхні мінералів урану іонів-домішок (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}), які вилуговуються із руд, чи, як в нашому випадку, внесених з гідролізною кислотою. Нелінійність зміни вилучення урану зі збільшенням частки гідролізної кислоти (рис. 3) може свідчити на користь саме специфічної взаємодії поверхні мінералів урану з внесеними домішками.

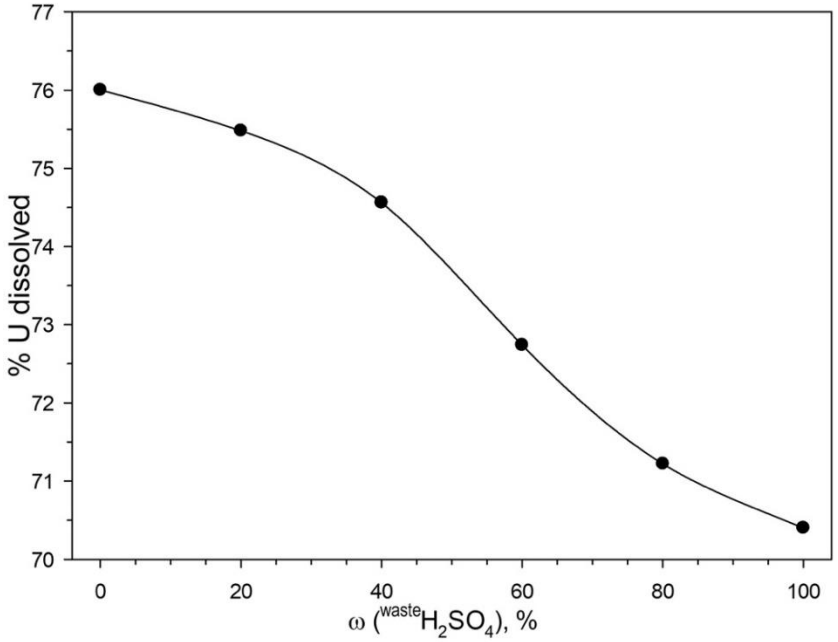

Fig. 3. Dependence of uranium extraction degree on the fraction of oxidized titanium white waste acid in the initial leaching solution: t = 4 hours, t = 75 °C, S : L = 1 : 1, $C^0(H_2SO_4)$ = 90 g/kg, $C^0(HNO_3)$ = 3 g/kg

Рис. 3. Залежність ступеня вилучення урану від частки окисненої гідролізної кислоти в початковому розчині вилуговування: t = 4 год, t = 75 °C, Тв. : Рід. = 1 : 1, $C^0(H_2SO_4)$ = 90 г/кг, $C^0(HNO_3)$ = 3 г/кг

В базових експериментах, без додавання гідролізної кислоти, наприкінці вилуговування концентрації Fe^{2+} та Fe^{3+} складали відповідно 3.5–3.8 г/л та 1.4–1.5 г/л, що було наслідком вилуговування мінералів, які входять до складу руди (табл. 1).

Після внесення вихідної гідролізної кислоти концентрація Fe^{2+} наприкінці вилуговування в різних експериментах становила від 5.1 до 21.2 г/л. Водночас фіксувалось збільшення концентрації Fe^{3+} до 1.6–1.9 г/л, ймовірно, в наслідок окиснення частини феруму (II) нітратною кислотою.

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(1), 228-238

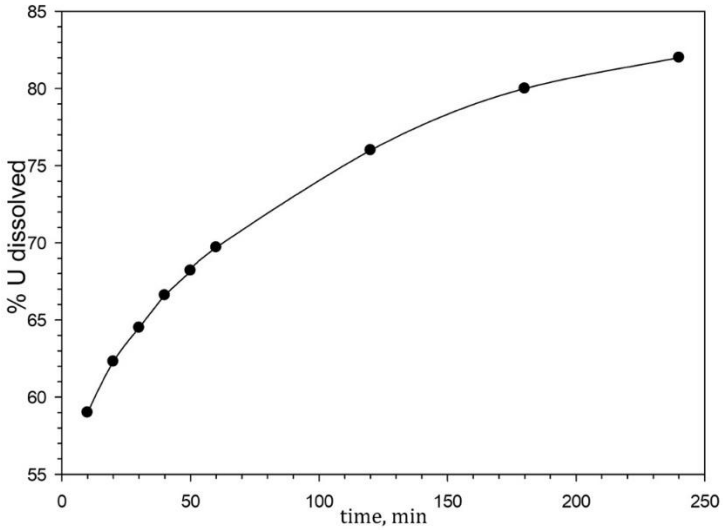

Fig. 4. Uranium extraction versus time *with the addition* of 3 g/l Fe^{3+} with oxidized titanium white waste acid: t = 75 °C, $C^0(H_2SO_4)$ = 90 g/kg, S : L = 1 : 1, $C(HNO_3)$ = 3 g/kg

Рис.4. Вилучення урану у часі після внесення 3 г/л Fe^{3+} з оксисненою гідролізною кислотою: t = 75 °C, $C^0(H_2SO_4)$ = 90 г/кг, Тв. : Рід. = 1 : 1, $C(HNO_3)$ = 3 г/кг

Після внесення до розчинів вилуговування 3 г/л Fe^{3+} з попередньо окисненою гідролізною кислотою та за збереження загальної витрати сульфатної кислоти 90 г/л, протягом 4 год вилучення урану досягає 82 % (рис. 4). Вміст сполук феруму в фільтратах вилуговування також збільшився: для Fe^{2+} – до 5.1–5.4 г/л, для Fe^{3+} – до 2.6–2.9 г/л.

Під час внесення в суспензію агітаційного вилуговування зростаючої кількості гідролізної кислоти, в складі якої Fe^{2+} був окиснений, вилучення урану спочатку зростає до 88 %, а потім зменшується (рис. 5), але залишається вищим за базове значення. Виявлено, що загальний вигляд залежності не змінюється за відсутності в розчині нітратної кислоти. Більше того, без внесення додаткового окисника, яким в автоклавних умовах виступає нітратна кислота, вилучення урану не зменшується, а в точці максимуму навіть дещо зростає. Нітрат-іони мають низьку схильність до комплексоутворення, а тому мало впливають на OR-потенціал пари Fe^{3+}/Fe^{2+}[13]. Однак їх адсорбція на активних центрах UO_2 може зменшувати ефективний перенос електронів від поверхні мінералів урану до іонів Fe^{3+} [25]. За збільшення частки окисненої гідролізної кислоти з 16.7 % до 100 %, концентрація Fe^{2+} у фільтратах вилуговування зростає з 5.2 до 6.0 г/л.

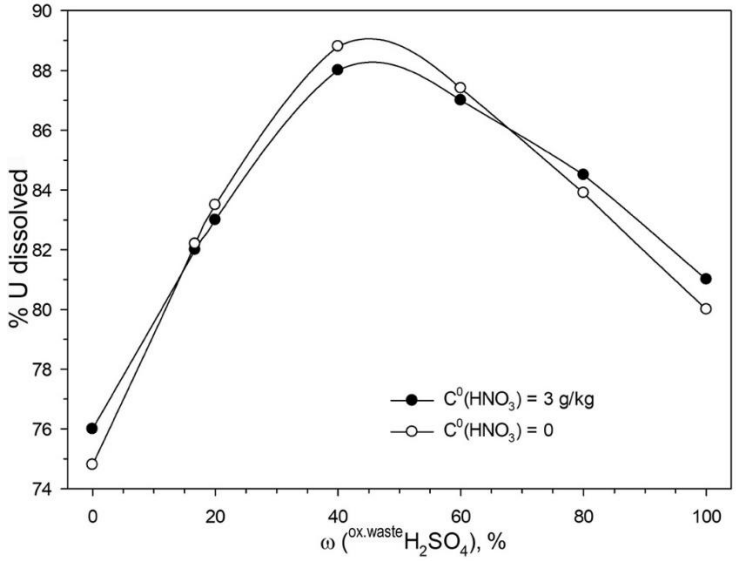

Fig. 5. Dependence of uranium extraction on the fraction of oxidized titanium white waste acid in the initial leaching solution: t = 4 hours, t = 75 °C, S : L = 1 : 1, $C^0(H_2SO_4)$ = 90 g/kg

Рис. 5. Залежність вилучення урану від частки окисненої гідролізної кислоти у початковому розчині вилуговування: t = 4 год, t = 75 °C, Тв. : Рід. = 1 : 1, $C^0(H_2SO_4)$ = 90 г/кг

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(1), 228-238

На рисунку 6 показана зміна вилучення урану за умови послідовного зростання співвідношення концентрацій Fe^{3+} та Fe^{2+} у фільтратах вилуговування. В точці, яка відповідає 40 %-му заміщенню сульфатної кислоти на гідролізну, концентрація Fe^{3+} у фільтратах вилуговування досягла значення 7.2 г/л та перевищила концентрацію Fe^{2+} – (5.4 г/л). Вилучення урану за цих умов досягло максимуму.

За умови малих змін концентрації Fe^{2+} подальше збільшення концентрації Fe^{3+} та, відповідно, ORP веде до помітного зменшення вилучення урану. Такі результати можна пояснити негативним впливом домішок, які разом з Fe^{3+} вносяться з гідролізною кислотою. З високою ймовірністю такими домішками є іони титанілу (TiO^{2+}), гідроліз яких може спричиняти зменшення проникності нерозчинної оболонки продуктів вилуговування та призводити до збільшення внутрішньодифузійного опору вилуговування.

Збільшення загальної концентрації сульфатної кислоти з 90 г/кг до 110 г/кг за послідовного збільшення частки окисненої гідролізної кислоти в розчинах вилуговування приводить до деякого зменшення вилучення урану (рис. 5).

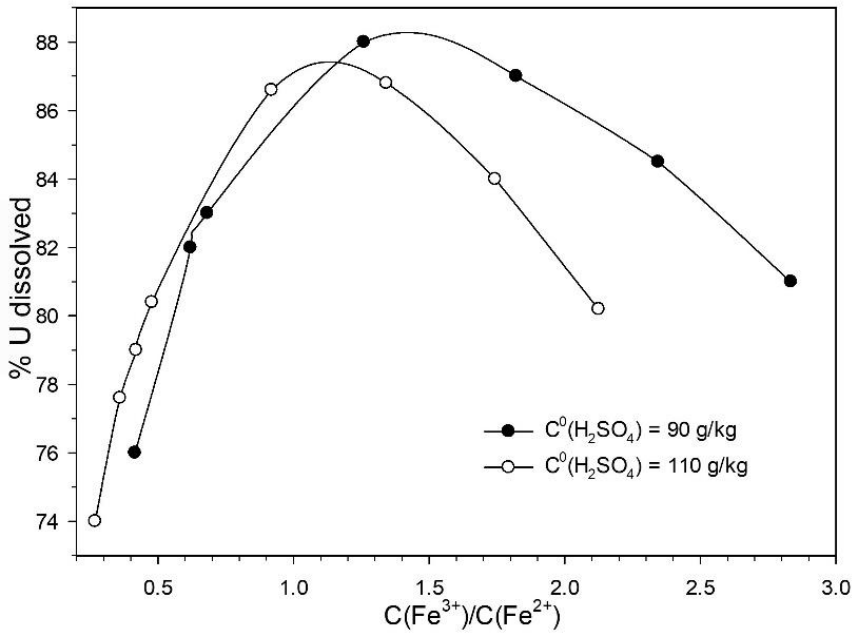

Fig. 6. Dependence of uranium extraction on the ratio of concentrations of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions in the leaching filtrates: t = 4 hours, t = 75 °C, S : L = 1 : 1, $C^0(HNO_3)$ = 3 g/kg

Рис. 6. Залежність ступеня вилучення урану від відношення концентрацій іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} у фільтратах вилуговування: t = 4 год, t = 75 °C, Тв. : Рід. = 1 : 1, $C^0(HNO_3)$ = 3 г/кг

Водночас у фільтратах вилуговування зростає концентрація сполук Fe^{2+} – до 7.1–7.5 г/л, ймовірно, за рахунок їх додаткового вилучення із мінералів руди. Максимум вилучення урану досягається за співвідношення концентрацій $Fe^{3+}/Fe^{2+} \geq 1$ (рис. 7), але водночас посилюється вплив домішок, внесених з більшою кількістю гідролізної кислоти.

Максимальне вилучення урану (до 92.6 %) досягнуто під час зменшення відношення Тв. : Рід. та внесення 40 % окисненої гідролізної кислоти в розчин вилуговування із загальною концентрацією H_2SO_4 90 г/кг (рис. 8). Отримані результати можуть свідчити про перспективність організації агітаційного вилуговування урану в кілька стадій. Під час протитечійного введеня свіжого розчину вилуговування в контакт з частково вилугованою рудою та частково виснаженого розчину – в контакт зі свіжою порцією руди, можна очікувати збільшення вилучення урану запропонованими розчинами вилуговування.

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(1), 228-238

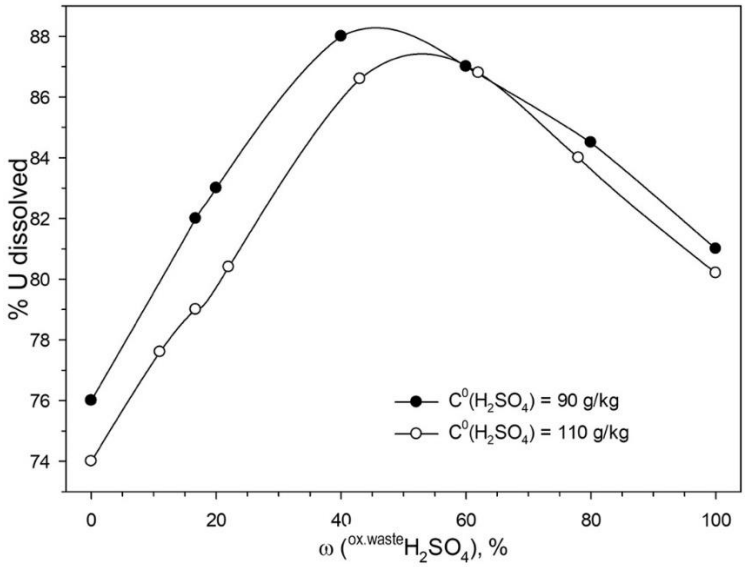

Fig. 7. Uranium extraction versus the fraction of oxidized titanium white waste acid in the leaching solution: t = 4 hours, t = 75 °C, S : L = 1 : 1, $C^0(HNO_3)$ = 3 g/kg

Рис. 7. Вилучення урану від частки окисненої гідролізної кислоти у розчині вилуговування: t = 4 год, t = 75 °C, Тв. : Рід. = 1 : 1, $C^0(HNO_3)$ = 3 г/кг

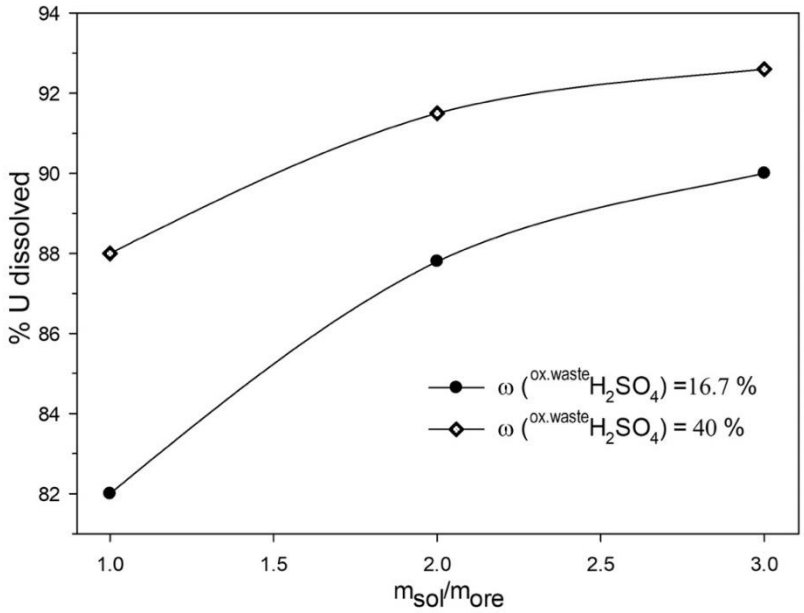

Fig. 8. Dependence of uranium extraction on the ratio of leaching solution weight to ore weight: t = 4 hours, t = 75 °C, $C^0(H_2SO_4)$ = 90 g/kg, $C^0(HNO_3)$ = 3 g/kg

Рис. 8. Залежність ступеня вилучення урану від відношення мас розчину вилуговування та руди: t = 4 год, t = 75 °C, $C^0(H_2SO_4)$ = 90 г/кг, $C^0(HNO_3)$ = 3 г/кг

Склад вилугованої руди Мічурінського родовища наведено в табл. 4. Очікувано зменшився вміст компонентів, які розчиняються під дією сульфатної кислоти, та з'являються сульфати у складі осаду малорозчинного гіпсу.

Table 4

Composition of the Michurinske deposit ore after uranium leaching with acid solution $C_0(H_2SO_4)$ = 90 g/kg, 40 % of which was oxidized titanium white waste acid.

Таблиця 4

Склад руди Мічурінського родовища після вилуговування урану розчином сульфатної кислоти $C^0(H_2SO_4)$ = 90 г/кг, 40 % вмісту якої становила окиснена гідролізна кислота

Компонент	SiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	V_2O_5
Вміст, мас.%	62.89	3.19	1.16	9.74	0.57	0.35	0.01
Компонент	MnO	Al_2O_3	P_2O_5	Fe_2O_3	FeO	$S_{заг}$	U^{+6}
Вміст, мас.%	0.02	17.18	0.04	2.77	0.68	0.92	0.012

Journal of Chemistry and Technologies, 2025, *33*(1), 228-238

Основною сировиною для титанової галузі є ільменітові концентрати. Їх переробка пов'язана з утворенням великої кількості низьколіквідних залізовмісних вторинних продуктів та відходів. Запропонований метод окиснення киснем сполук ферум (II) дозволяє з незначними витратами забезпечити уранове виробництво ефективними окисниками. Водночас збільшення вилучення урану дозволяє суттєво зменшити тиск залізовмісних продуктів на довкілля.

Джерелом ферум (III) сульфату можуть бути як розчини гідролізної кислоти, так і кристалогідрати ферум (II) сульфату. Перевагою останніх є незначна кількість домішок, здатних впливати на процеси отримання уранових концентратів.

Висновки

Проведене агітаційне вилуговування руди Мічурінського родовища за 75 °С та без використання підвищеного тиску, з додаванням у якості окисника урану ферум (III) сульфатів у складі окисненої гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO_2, довело можливість зниження температури автоклавного процесу або заміни його на агітаційне вилуговування в апаратах пачука зі збереженням високих ступенів вилучення урану з упорних руд.

Показано, що ферум (II) сульфат із розчинів гідролізної сульфатної кислоти виробництва пігментного TiO_2 може бути кількісно окиснений до ферум (III) сульфату киснем у газоріднинному реакторі з механічним перемішуванням середовища за умови використаня каталізаторів на основі сполук зв'язаного азоту за 1.0–1.5 години.

Заміщення в розчинах кислотного вилуговування урану до 40 % сульфатної кислоти на окиснену гідролізну кислоту дозволяє підвищити вилучення урану з 76 % до 88 % за Тв. : Рід. = 1 : 1 та загальній витраті кислоти 90 кг/т руди. Максимум вилучення урану відповідає відношенню в фільтратах вилуговування концентрацій $C(Fe^{3+})/C(Fe^{2+}) \geq 1$. Використання протитечійного агітаційного вилуговування урану в кілька стадій може додатково підвищити ступінь вилучення урану із упорної руди вище 90 %.

Заміщення понад 40 % сульфатної кислоти на окиснену гідролізну кислоту веде до зменшення ступеню вилучення урану внаслідок негативного впливу домішок гідролізної кислоти. Збільшення витрати сульфатної кислоти, допованої окисненою гідролізною кислотою до 110 кг/т руди, не приводить до підвищення вилучення урану.

Використання добавок окисненої гідролізної кислоти в агітаційному вилуговуванні здатне забезпечити високий рівень вилучення урану з упорних руд. Для остаточного висновку про придатність такого рішення для впровадження в практику виробництва уранових концентратів, необхідно дослідження впливу внесених з гідролізною кислотою домішок на інші стадії технологічного процесу.

Подяка

Автори дуже вдячні Письменному Б.В. та колективу центральної науково-дослідної лабораторії ДП «СхідГЗК» за сприяння в проведені експериментальної роботи та аналітичному супроводі дослідження.

References

[1] Mihalasky, M., Michel-Sendis, F., Grancea, L. (2022). Uranium 2022: Resources, Production and Demand. *NEA.,* 7634, 568.

[2] Grancea, L., Mihalasky, M., Fairclough, M. (2020). Uranium Resources 2020, Production and Demand. *NEA*., 7551, 484.

[3] Wang, B., Luo, Y., Li, X., Liu, Y., Xu, C., Zheng, Y., Zhang, Y., Zhou, Y., (2024). Water-Rock reactions in the acid leaching of Uranium: Hydrochemical characteristics and reaction mechanisms. *J. Hydrol*., *641*, 131798. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2024.131798.

[4] Wang, J., Sun, Z., Li, G., Liu, Y., Zhou, Z., Wang, X., Zheng, Z., Zhou, Y., Zhao, K., Xiang, L., Wei, J. (2020). Geochemistry and Acid Hydrometallurgy Accessibility of Uraninite from Mianhuakeng Granite-Hosted Uranium Deposit, South China. *Minerals*, *10*(9), 747. https://doi.org/10.3390/min10090747

[5] Manfredi, C., Caruso, V., Vasca, E., Vero, S., Ventimiglia, E., Palladino, G., Ferri, D. (2006). On the Hydrolysis of the Tetravalent Uranium Ion U^{4+}. *J. Solution Chem. 35*, 927–937. https://doi.org/10.1007/s10953-006-9037-x

[6] Habashi, F. (2020). Dissolution of uraninite. *Hydrometallurgy*, 194, 105329. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105329

[7] Mkhatshwa, S. F., Guy, B. M., Smith, A. J. B., Viljoen, K. S. (2020). A mineralogical perspective on the recovery of uranium from brannerite-rich ore at Cooke Section, West Rand Goldfield, South Africa. *South African Journal of Geology, 123*(4), 615–632. https://doi.org/10.25131/sajg.123.0031

[8] Lin, H., Szenknect, S., Mesbah, A., Baron, F., Beaufort, D., Batonneau, Y., Mercadier, J., Eglinger, A., Turuani, M., Seydoux-Guillaume, A. M., Goncalves, P., Choulet, F., Chapon, V., Pagel, M., Dacheux, N. (2021). A multiparametric study on the dissolution of synthetic brannerite. *npj Mater. Degrad., 5*(1), 30. https://doi.org/10.1038/s41529-021-00173-6

[9] Lottering, M. J., Lorenzen, L., Phala, N. S., Smit, J. T., Schalkwyk, G. A. C. (2008). Mineralogy and uranium leaching response of low grade South African ores. *Miner. Eng., 21*(1), 16–22. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.06.006

[10] Venter, R., Boylett, M. (2009). The evaluation of various oxidants used in acid leaching of uranium. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.*, 445–446.

[11] Ram, R., Charalambous, F., Tardio, J., Bhargav, S. (2011). An investigation on the effects of Fe (FeIII, FeII) and oxidation reduction potential on the dissolution of synthetic uraninite (UO_2). *Hydrometallurgy*, *109*(1–2), 125–130. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.06.005

[12] Li, G., Yao, J., (2024). A Review of In Situ Leaching (ISL) for Uranium Mining. *Mining*, *4*(1), 120–148. https://doi.org/10.3390/mining4010009

[13] Bhargava, S. K., Ram, R., Pownceby, M., Grocott, S., Ring, B., Tardio, J., Jones, L. (2015). A review of acid leaching of uraninite. *Hydrometallurgy*, 151, 10–24. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.015

[14] Ho, E. M., Quan, C. H. (2007). Iron(II) oxidation by SO_2/O_2 for use in uranium leaching. *Hydrometallurgy,* 85(2–4), 183–192. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.09.002

[15] Wang, P., Tan, K., Li, Y., Liu, Z., Li, C., Tan, W., Tian, Y., Huang, W. (2022). Effect of Pyrite on the Leaching Kinetics of Pitchblende in the Process of Acid In Situ Leaching of Uranium. *Minerals*, *12*(5), 570. https://doi.org/10.3390/min12050570

[16] Zhang, Z., Li, J., Li, H., Guo, J., Chen, Y., Su, X., Hua, R. (2023) Research on conventional leaching process and leaching kinetics of a hard rock uranium mine. *J. Radioanal. Nucl. Chem., 332*, 4929–4942. https://doi.org/10.1007/s10967-023-09234-3

[17] Kaksonen, A. H., Lakaniemi, A-M., Tuovinen O. H. (2020). Acid and ferric sulfate bioleaching of uranium ores: A review. *J. Cleaner Prod.*, 264, 121586. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121586

[18] Epstein, I. R., Kustin, K., Warshaw, L. J. (1980). A kinetics study of the oxidation of iron (II) by nitric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, *102*(11), 3751–3758. http://doi.org/10.1021/ja00531a015

[19] Gázquez, M.J., Contreras, M., Pérez -Moreno, S. M., Guerrero, J. L., Casas-Ruiz, M., Bolivar, J. P. (2021). A Review of the Commercial Uses of Sulphate Minerals from the Titanium Dioxide Pigment Industry: The Case of Huelva (Spain). *Minerals*, *11*(6), 575. https://doi.org/10.3390/min11060575

[20] Filippou, D., Hudon, G. (2009). Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries. *JOM* 61, 36–42. https://doi.org/10.1007/s11837-009-0150-3

[21] Zhou, Y., Li, G., Xu, L., Liu, J., Sun, Z., Shi, W. (2020). Uranium recovery from sandstone-type uranium deposit by acid in-situ leaching - an example from the Kujieertai. *Hydrometallurgy,* 191, 105209. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105209

[22] Gok, O. (2011). Catalytic oxidation mechanism of oxy-nitrogen spicies (NOx) in $FeSO_4$ electrolyte. *Nitric Oxide*, *25*(1), 47–53. https://doi.org/10.1016/j.niox.2011.05.003

[23] (2000). [Technological Regulations of the Hydrometallurgical Plant of SE "SkhidGZK"] (In Ukrainian).

[24] Nikiforova, A., Kozhura, O., Pasenko, O. (2017). Application of lime in two-stage purification of leaching solution of spent vanadium catalysts for sulfuric acid production. *Hydrometallurgy,* 172, 51–59. http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.020

[25] Gok, O. (2012). Ferrous oxidation catalyzed by oxy-nitrogen species (NO_X). Asian J. Chem. 12, 5485–5489.

[26] Laxen, P. A. (1971). *Dissolution of uranium dioxide as an electron transfer reaction. the recovery of uranium. Proceedings of a Symposium*. International Atomic Energy Agency, Vienna.