

ВЛИЯНИЕ СЕРОВОДОРОДА НА ПРОЦЕСС ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА ИЗ КАРБОНАТНО-СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ РУД



Аликулов Ш.Ш.,
Навоийский государственный
горно-технологический
университет, д.т.н., профессор



Наврузов Т.Ю.,
СП "Nurlikum Mining",
главный инженер



Халимов И.У.,
Навоийский государственный
горно-технологический
университет, д.т.н., доцент



Шаропов К.Р.,
Навоийский государственный
горно-технологический
университет, преподаватель

Аннотация. В данной работе исследовано влияние сероводорода (H_2S) на процесс подземного выщелачивания урана, в частности его роль в восстановлении шестивалентного урана до четырёхвалентного состояния, а также связанные с этим технологические нарушения и интенсивная коррозия оборудования. Целью исследования является установление причин образования H_2S , оценка его воздействия на устойчивость процесса и разработка эффективных методов нейтрализации. Методология исследования включала отбор проб горных пород и продуктивных растворов из добывающих скважин уранового месторождения ГТК-2. Породообразующие и рудные минералы были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, а также с использованием микроскопа Nikon ECLIPSE LV 100N POL при увеличении от 40 до 1000 раз. Дополнительно проведён анализ причин образования сероводорода в рудной среде. Результаты показали, что в ряде добывающих скважин содержание H_2S достигает 320 мг/л, тогда как в других скважинах сероводород не обнаружен. Продуктивные растворы с повышенным содержанием H_2S были проанализированы в Центральной физико-химической лаборатории Зафаробадского рудоуправления. Для нейтрализации сероводорода применялась перекись водорода (H_2O_2), которая вступала в реакцию с эффективностью около 60 %, образуя воду и серную кислоту. Научная новизна работы заключается в комплексном анализе восстановительного действия H_2S на уран и обосновании применения перекиси водорода для стабилизации процесса подземного выщелачивания. Полученные результаты имеют важное практическое значение для снижения коррозионных повреждений, повышения технологической надёжности и уменьшения экономических потерь уранодобывающих предприятий.

Ключевые слова: подземное выщелачивание, сероводород, валентность урана, коррозия, продуктивный раствор, перекись водорода

KARBONAT-SULFID TARKIBLI RUDALARDAN URANNI YER OSTI TANLAB ERITISH JARAYONIGA VODOROD SULFIDINING TA'SIRI

Aliyulov Sh.Sh.¹, Navruzov T.Yu.², Xalimov I.U.¹, Sharopov Q.R.¹

¹ Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti, O'zbekiston Respublikasi

² QK «Nurlikum Mining», O'zbekiston Respublikasi

Annotatsiya. Ushbu tadqiqot uranni yer ostida eritmaga o'tkazish (YOEО) texnologik jarayonida vodorod sulfidi (H_2S)ning hosil bo'lishi, uning uranning olti valentli shaklini to'rt valentli holatga qaytarish mexanizmi hamda ushbu jarayon natijasida yuzaga keladigan texnologik buzilishlar va kuchli korroziya muammolarini o'rganishga bag'ishlangan. Tadqiqotning asosiy maqsadi H_2S ning YOEО jarayoniga salbiy ta'sirini baholash, uning paydo bo'lish sabablarini aniqlash va samarali neytrallash usullarini ishlab chiqishdan iborat. Tadqiqot metodologiyasi tog' jinslaridan hamda uran konidagi so'rib oluvchi quduqlardan namunalar olish, laboratoriya va ishlab chiqarish sharoitida analitik tahlillar o'tkazishni o'z ichiga oladi. Tog' jinslari tarkibidagi ruda va porodo hosil qiluvchi minerallar skanerlovchi elektron mikroskop yordamida, shuningdek Nikon ECLIPSE LV 100N POL mikroskopida 40 dan 1000 martagacha kattalashtirishda o'rganildi. "Navoiyuran" davlat korxonasining Zafarobod kon boshqarmasiga qarashli GTK-2 uran konidagi so'rib oluvchi quduqlardan olingan mahsulдор eritmalarida vodorod sulfidi miqdori aniqlandi. Tahlil natijalariga ko'ra, ayrim quduqlarda H_2S miqdori 320 mg/l gacha yetgani, ayrim quduqlarda esa vodorod sulfidi aniqlanmaganligi qayd etildi. H_2S aniqlangan mahsulдор eritmalar Zafarobod kon boshqarmasining Markaziy fizik-kimyoviy laboratoriyasida batafsil tahlil qilindi. Vodorod sulfidini neytrallash maqsadida vodorod peroksid (H_2O_2) qo'llanilib, natijada suv va sulfat kislotasi hosil bo'lishi aniqlandi. Tadqiqotning ilmiy yangiligi H_2S ning uranni qaytaruvchi ta'sirini kompleks baholash va YOEО jarayonida vodorod peroksid asosida neytrallash mexanizmini asoslab berishdan iborat. Olingan natijalar ishlab chiqarish barqarorligini oshirish, korroziya xavfini kamaytirish va korxona iqtisodiy yo'qotishlarini qisqartirish nuqtayi nazaridan muhim amaliy ahamiyatga ega.

Kalit so'zlar: YOEО, vodorod sulfidi, uranning valentligi, korroziya, mahsulдор eritma, vodorod peroksid, neytrallash.

THE EFFECT OF HYDROGEN SULFIDE ON THE IN-SITU LEACHING OF URANIUM FROM CARBONATE–SULFIDE-BEARING ORES

Alikulov Sh.Sh.¹, Navruzov T.Y.², Xalimov I.U.¹, Sharopov Q.R.¹

¹ Navoi State University of Mining and Technologies, Republic of Uzbekistan

² "Nurlikum Mining" JV, Republic of Uzbekistan

Abstract. At present, the global gold mining industry is facing objective technological challenges caused by the depletion of reserves of easily beneficiated oxidized gold-bearing ores and the increasing proportion of refractory mineral raw materials. Significant processing difficulties arise from the structural and mineralogical heterogeneity of gold, its occurrence in ultrafine and nanoscale forms ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$), as well as the close association of gold particles with sulfide mineral matrices and carbonaceous components of ores. The presence of naturally occurring active carbon leads to the so-called "preg-robbing" effect, which reduces gold recovery during conventional cyanidation. These factors necessitate the involvement of double- and triple-refractory ores in processing and the development of specialized, scientifically grounded technological solutions.

This paper examines the technological challenges associated with gold extraction from double-refractory ores of the Auminzo-Amantoy deposit, which are characterized by a complex mineral composition and a high degree of noble metal encapsulation. The results of experimental and pilot-scale studies aimed at increasing the degree of gold liberation and reducing the adverse effects of carbonaceous and sulfide phases are analyzed. Particular attention is paid to the application of preliminary oxidative pretreatment methods, including biochemical and thermal treatments, as well as combined processing flowsheets. It is shown that the implementation of integrated technologies can significantly enhance gold recovery and create favorable conditions for the industrial development of refractory ores of the deposit with acceptable techno-economic performance.

Keywords: refractory gold, carbonaceous matter, preg-robbing, sorption activity, carbon-in-leach (sorption cyanidation), roasting, free gold, encapsulation, sodium lignosulfonate, recovery.

Введение

На территории Узбекистана, в частности в Навоийской области, метод подземного выщелачивания (ПВ) успешно применяется на крупных урановых месторождениях. Благодаря широкому внедрению этой технологии, республика входит в десятку ведущих стран мира по объемам добычи урана. Тем не менее, несмотря на высокую эффективность ПВ, в процессе его промышленной реализации выявляются определённые технологические и геохимические ограничения, негативно влияющие на извлечение урана из рудного материала.

Настоящее исследование направлено на изучение термодинамических и кинетических условий восстановления шестивалентного урана (U(VI)) до четырёхвалентного (U(IV)) под воздействием сероводорода (H_2S), образующегося в результате растворения сульфидных минералов в продуктивном горизонте. Основной задачей является установление pH-зависимого поведения урана в присутствии H_2S , определение условий осаждения $\text{U}(\text{OH})_4$ и разработка мер по нейтрализации восстановительных процессов с целью повышения эффективности подземного выщелачивания (ПВ).

Одной из таких проблем является присутствие сульфидных минералов в ураносодержащих пластах, особенно пирита (FeS_2), который существенно снижает эффективность выщелачивания. Сульфиды препятствуют окислению урана и его переходу в подвижное шестивалентное состояние (U^{6+}), необходимое для растворения в кислотной или бикарбонатной среде. При взаимодействии кислотных выщелачивающих растворов с пиритом и другими сульфидами происходит образование сероводорода (H_2S) — токсичного, химически активного газа, дестабилизирующего ход технологического процесса [1].

H_2S проявляет выраженные восстановительные свойства, переводя уран из шестивалентного (U^{6+}) в четырёхвалентное (U^{4+}) состояние, в результате чего последний выпадает в виде нерастворимых соединений, снижая общее извлечение металла. Кроме того, сероводород вступает в реакции с кальцием, железом и другими компонентами раствора, что приводит к образованию нерастворимых осадков. Это способствует коагуляции фильтров, снижению проницаемости продуктивного горизонта и дебита

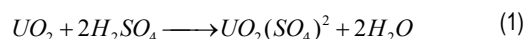
скважин. H_2S также оказывает выраженное коррозионное воздействие на технологическое оборудование и трубопроводы, значительно увеличивая эксплуатационные расходы. С экологической точки зрения, утечка сероводорода в атмосферу представляет серьёзную опасность как для здоровья персонала, так и для окружающей среды [2].

Особое внимание заслуживают карбонатно-сульфидные урановые руды, распространённые на отдельных участках месторождений. Эти руды представляют собой тип ураносодержащих минерализованных комплексов, в которых уран связан как с карбонатными, так и с сульфидными минералами. Переработка карбонатно-сульфидных руд требует особого подхода, поскольку взаимодействие компонентов руд с реагентами выщелачивания сопровождается сложными физико-химическими процессами, влияющими на эффективность перевода урана в растворимую форму и его последующее извлечение.

Таким образом, присутствие сульфидных компонентов, особенно пирита и продуктов его взаимодействия, в карбонатно-сульфидных урановых рудах требует комплексного изучения, оптимизации химического состава выщелачивающих растворов и разработки специальных технологических решений, направленных на снижение негативного влияния сероводорода и повышение эффективности подземного выщелачивания [3].

Особое внимание требуют карбонатно-сульфидные урановые руды, которые включают как карбонатные минералы (например, кальцит CaCO_3), так и сульфиды (FeS_2 , FeS). Уран в таких рудах может присутствовать в виде первичных минералов (уранопилит, карнотит и др.) или сорбированных форм. При взаимодействии с кислотой или карбонатными растворами уран может переходить в раствор в виде комплексных ионов, таких как:

В кислотной среде:



В карбонатной среде:



Однако сульфидные минералы, особенно в сочетании с карбонатами, рудами и снижением окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и нарушающие баланс реакций выщелачивания. Поэтому выщелачивание таких руд требует специфических подходов: подбор реагентов, стабилизаторов, применение окислителей (например, H_2O_2 , MnO_4^-) и, возможно, биохимических методов управления геохимической обстановкой [3].

Материалы и методы

Экспериментальные исследования. Для изучения монолитного образца и определения входящих в его состав минералов были проведены следующие исследования:

Из измельчённого монолитного образца при помощи эпоксидного клея были изготовлены искусственные брикеты.

Брикеты были отполированы, подготовлены полированные и прозрачные шлифы.

С помощью микроскопа Nikon ECLIPSE LV 100N POL при увеличении от 40 до 1000 раз были изучены породообразующие и рудные минералы.

Проведены химические анализы (масс-спектральный, силикатный и рентгеновская дифрактограмма).

По результатам проведённых исследований в составе образца Монолит были выявлены следующие минералы: пирит, колумбит, монацит, уранинит, апатит, рутил, яразит, кварц, плагиоклаз, ортоклаз, гидромусковит, хлорит, каолинит, монтмориллонит-сметит и клиноптилолит (Рис. 1).

Пирит (FeS_2) встречается в виде мелких зёрен, с ксеноморфной структурой (а).

Форма — овальная, тонковенозная и неправильная (рис. 1). Цвет — светло-жёлтый (b). Размер — от 0,001 до 0,02 мм. Минерал изотропный.

Колумбит $((Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6)$ — мелкозернистый минерал (с), встречается очень редко. Формы зёрен — таблитчатая, овальная, призматическая и неопределённая; иногда зерна раскалываются, образуя трещины (рис. 2–3). Цвет — серый, внутренний рефлекс — буро-красный. Минерал слабый анизотроп. Размер — от 0,002 до 0,04 мм.

Уранинит (UO_2) встречается очень редко, мелкозернистый. Границы минеральных зёрен разрушены. Встречается в различных формах: короткопризматическая, столбчатая, тонковенозная. Размер — от 0,002 до 0,05 мм.

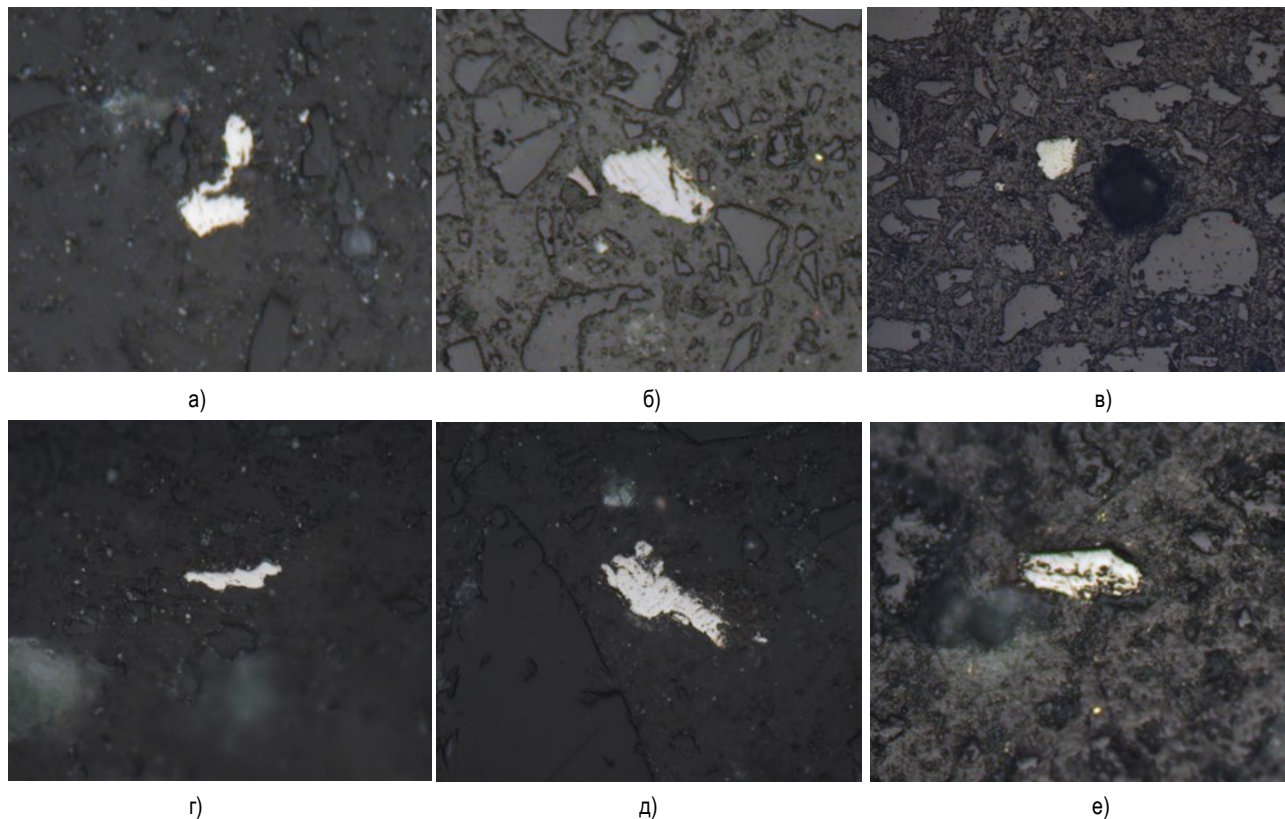


Рис. 1. Уранинит в шлифе под микроскопом

Минерал уранинит в шлифе под полированным микроскопом (увеличение 400х, отражённый свет). Минерал представлен в виде небольшого зерна неправильной формы, частично изометричного очертания. Цвет в отражённом свете — беловато-серый, с относительно высокой отражательной способностью. Размер зерна составляет около 0,01–0,02 мм. Границы минерала местами размытые, что указывает на процессы коррозии и частичного разрушения.

Минералогические особенности. Кварц — основной породообразующий минерал ($\approx 60,86\%$), что подтверждается рентгено-

дифрактометрическим анализом (63,9%). Форма — овальная, облаковидная. В никеле без анализатора — бесцветный, в скрещённых николях-белый и серый. Обычно встречается совместно с ортоклазом, серицитом и хлоритом.

Плагиоклаз — относительно редкий минерал ($\approx 4,78\%$). Рентгено-дифрактометрический анализ показал содержание альбита 6,7%. Ассоциирует с серицитом и хлоритом.

Монтмориллонит — встречается совместно с каолинитом, его содержание составляет 5,2%. По данным рентгено-дифрактометрии также выявлен смектит (10,1%).

Масспектральный анализ

По данным масс-спектрального анализа в образцах установлены:

Литофильные и сидерофильные элементы — в высоких концентрациях.

Халькофильные элементы — в средних количествах.

Редкоземельные и рассеянные элементы — в малых количествах.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС):

Для получения изображений микроструктуры образцов с высоким разрешением и проведения элементного анализа отдельных

минеральных фаз, включая определение содержания урана, был использован сканирующий электронный микроскоп Argeo 2 SEM FEI (Thermo Fisher Scientific) - сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения, (рис 2.)

Argeo 2 SEM отличается высокой производительностью, гибкостью и широким набором функций, что делает его подходящим инструментом для различных научных и промышленных приложений.

На предоставленном спектре 24 представлены элементы, которые могут быть связаны с определёнными минералами (таб 2). Анализ концентраций (Wt%) и типичных минералов, содержащих данные элементы

Таблица 1

Химический состав и минеральные фазы образца

№	Элемент	Химический символ	Содержание, wt%	Минеральная фаза
1	Мышьяк	As	24,8	Арсенопирит (FeAsS), кобальтин (CoAsS)
2	Кислород	O	19,2	Уранинит (UO ₂), кварц (SiO ₂), оксидные фазы
3	Кремний	Si	17,8	Кварц (SiO ₂), алюмосиликаты
4	Железо	Fe	14,7	Пирит (FeS ₂), арсенопирит
5	Сера	S	10,5	Сульфидные фазы (FeS ₂ , FeAsS, Sb ₂ S ₃)
6	Уран	U	9,4	Уранинит (UO ₂)
7	Кобальт	Co	1,5	Кобальтин (CoAsS)
8	Никель	Ni	1,4	Никельсодержащие сульфиды
9	Сурьма	Sb	0,5	Стибнит (Sb ₂ S ₃)
10	Кальций	Ca	0,2	Кальцит (CaCO ₃), силикатные фазы

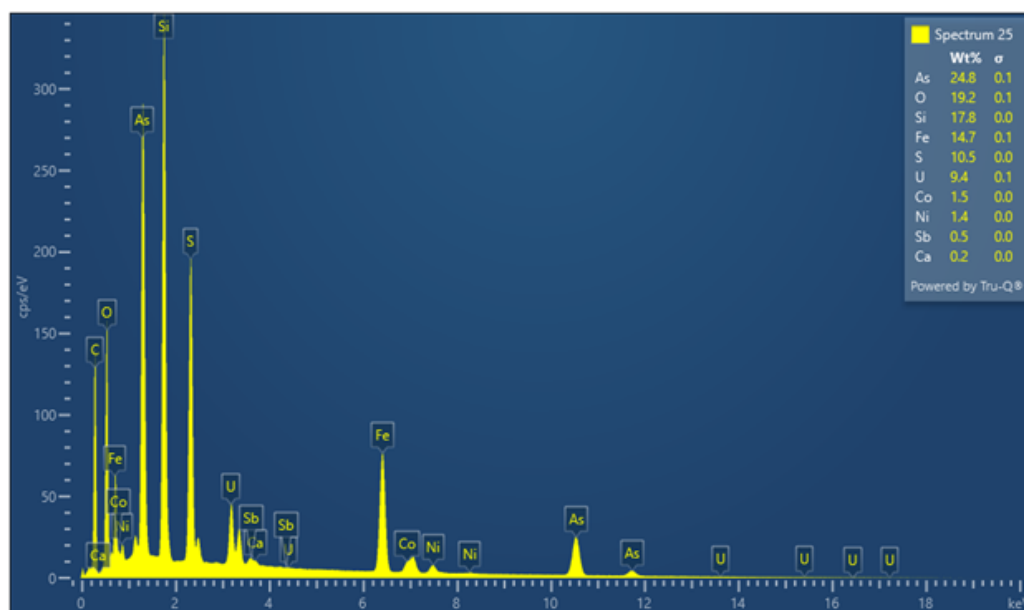


Рис.2 Спектральный анализ химического элемента уранового образца

Без учёта сульфидов - показывает две основные зоны высокой растворимости: кислая (pH ≈ 3, Eh ≈ +300 мВ) и карбонатная (pH ≈ 8, Eh ≈ +200 мВ).

С учётом сульфидов - модель учитывает смещение и расширение восстановительной зоны (эффект сульфидов), в результате чего общая растворимость урана снижается в областях с низким Eh и карбонатная зона частично подавлена.

На изолиниях показана теоретическая растворимость урана в карбонатно-сульфидных рудах в координатах pH-Eh. Выделяются две области повышенной растворимости: кислая зона (pH 3–4, Eh +250...+350 мВ) и карбонатная зона (pH 7,5–8,5, Eh +150...+250 мВ). При наличии сульфидов наблюдается смещение границ и снижение растворимости в восстановительных условиях (Eh < 0

мВ), что объясняет уменьшение эффективности подземного выщелачивания в сульфидсодержащих рудных телах (рис. 3).

Процесс подземного выщелачивания урана из карбонатно-сульфидных руд напрямую зависит от их геологических особенностей. В первую очередь важен литологический состав: наличие карбонатов (кальцита, доломита, сидерита) приводит к значитель-

ной нейтрализации серной кислоты и увеличивает расход реагента. Сульфидные минералы (пирит, арсенопирит) при окислении могут создавать кислую среду и способствовать растворению урана за счёт образования окислителей железа, однако одновременно они способны образовывать вторичные сульфаты (ярозит, гипс), которые забивают поры и снижают проницаемость [3,4].

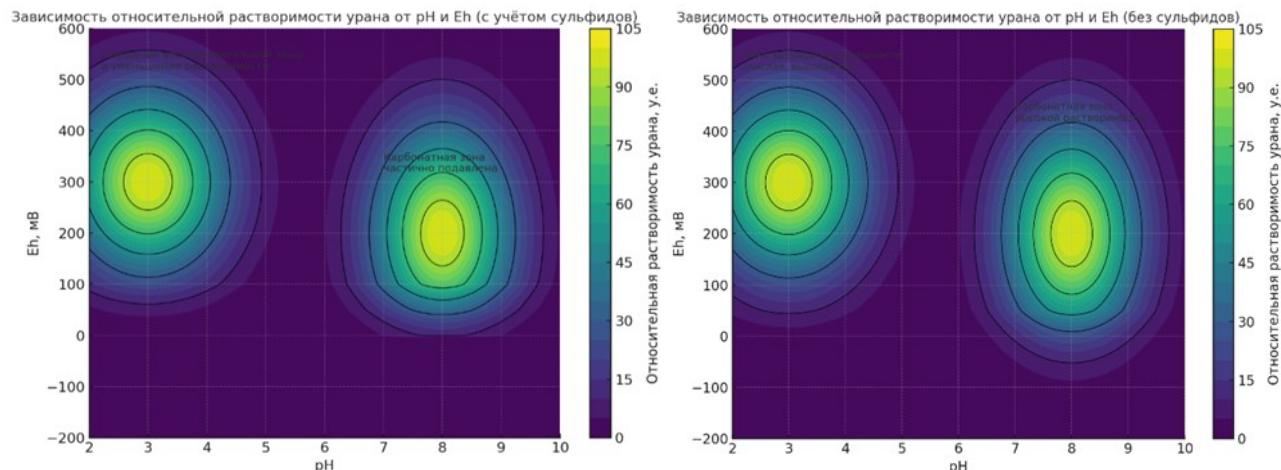


Рис. 3. (изолиний) относительной растворимости урана в координатах pH — Eh:

Минералогический состав урана также играет определяющую роль: уранинит (UO_2) и коффинит (USiO_4) растворяются только при наличии сильных окислителей, поэтому эффективность выщелачивания зависит от Eh-условий. Присутствие пирита и других сульфидов облегчает процесс за счёт генерации Fe^{3+} , но при восстановительных условиях может происходить обратное осаждение урана.

Гидрогеологические параметры контролируют фильтрацию растворов. В слабопроницаемых карбонатно-глинистых толщах коэффициент фильтрации низкий, что замедляет процесс. Глинистые минералы (сметит, монтмориллонит, каолинит) при взаимодействии с раствором склонны к набуханию и дополнительно снижают проницаемость. Состав подземных вод (pH, окислительно-восстановительный потенциал, наличие гидрокарбонатов и сульфатов) также влияет на стабильность и подвижность урана в растворах.

Тектонические условия и трещиноватость могут как улучшать фильтрацию, обеспечивая движение раствора, так и вызывать потери реагента при чрезмерной открытости трещин. Геохимические барьеры, формирующиеся при взаимодействии кислых растворов с карбонатами и сульфидами, способны осаждать уран в виде вторичных минералов, что снижает коэффициент извлечения.

Таким образом, эффективность подземного выщелачивания в карбонатно-сульфидных рудах определяется сочетанием минералогического состава, гидрогеологических условий и тектоники. Карбонаты повышают расход реагентов, сульфиды одновременно создают окислительные условия и барьеры, глинистые прослои уменьшают фильтрацию, а трещиноватость регулирует как доступность руды для раствора, так и потери. Для успешной реализации процесса необходимо учитывать эти факторы и адаптировать технологию, подбирая оптимальные окислители и режимы закисления.

Учитывая вышеизложенное, актуальной задачей является комплексное исследование влияния сероводорода (H_2S) на эффективность подземного выщелачивания урана, особенно в усло-

виях карбонатно-сульфидных руд, а также разработка эффективных методов его нейтрализации и минимизации негативного воздействия на технологический процесс и оборудование.

Решение данной задачи позволит повысить степень извлечения урана, сократить кольматацию фильтрующего оборудования, снизить уровень коррозионного износа и обеспечить экологическую безопасность при эксплуатации месторождений. Особое внимание должно быть уделено подбору окислителей, устойчивых к восстановлению H_2S , химическим и биохимическим методам его связывания, а также мониторингу геохимических условий, способствующих образованию и миграции сероводорода в пластовых системах [5].

Производственные исследования на месторождении ГП «Навоиуран». На геотехнологическом участке ГТР-2 ГП «Навоиуран» в процессе эксплуатации откачных скважин зафиксировано выделение сероводорода (H_2S). Учитывая потенциальное негативное воздействие H_2S на устойчивость и эффективность технологического процесса подземного выщелачивания (ПВ), были проведены исследования, направленные на разработку мероприятий по его нейтрализации.

Настоящая работа включает два взаимосвязанных направления:

В первом разделе изложена методика количественного определения концентрации H_2S , образующегося в продуктивных растворах в процессе ПВ. В лабораторных условиях, с использованием проб, отобранных из действующих технологических скважин, проводятся измерения содержания H_2S , значений pH, температуры и окислительно-восстановительного потенциала (Eh), что позволяет оценить химико-технологическое состояние системы в динамике [6].

Во втором разделе представлены экспериментальные исследования по нейтрализации сероводорода путём его пассивации с использованием раствора перекиси водорода (H_2O_2). Реакция между H_2S и H_2O_2 протекает с образованием серной кислоты (H_2SO_4) и воды, что снижает концентрацию токсичного газа и минимизирует его негативное влияние на процесс выщелачива-

ния. Эффективность данной реакции оценивалась по остаточному содержанию H_2S , изменениям pH и Eh, а также по динамике образования конечных продуктов.

Для оценки содержания сероводорода (H_2S) в продуктивных растворах были отобраны пробы из семи откачных скважин, обслуживаемых локальными сорбционными установками ЛСУ-6 и ЛСУ-13, расположенных на территории второго геотехнологического участка ГП «Навоийуран».

Отбор проб осуществлялся непосредственно из действующих скважин, после чего образцы были доставлены в лабораторию

для проведения аналитических исследований. Определение концентрации H_2S проводилось титриметрическим методом, обеспечивающим достаточную точность и воспроизводимость результатов при работе с сульфид-содержащими растворами.

Результаты количественного анализа содержания H_2S по всем пробам приведены в (таб 2). Для наглядного представления данных дополнительно построен график, иллюстрирующий сравнительный уровень концентрации сероводорода в откачных скважинах различных участков.

Таблица 2

Анализ содержания сероводорода (H_2S) и pH в продуктивных растворах скважин ЛСУ-6 и ЛСУ-13

№	Номер скважины	Номер ЛСУ	Содержание H_2S в продуктивном растворе (мг/л)	Начальный показатель pH
1	45-7-6	ЛСУ-6	0	6.4
2	45-7-12	ЛСУ-6	0	6.4
3	45-7-21y	ЛСУ-6	160.3	6.7
4	45-7-26	ЛСУ-6	320.6	6.9
5	РПУ	ЛСУ-6	0	6.6
6	1-34-12	ЛСУ-13	0	6.1
7	1-34-14	ЛСУ-13	160.3	6.1
8	1-34-16	ЛСУ-13	0	6.4
9	РПУ	ЛСУ-13	0	6.6

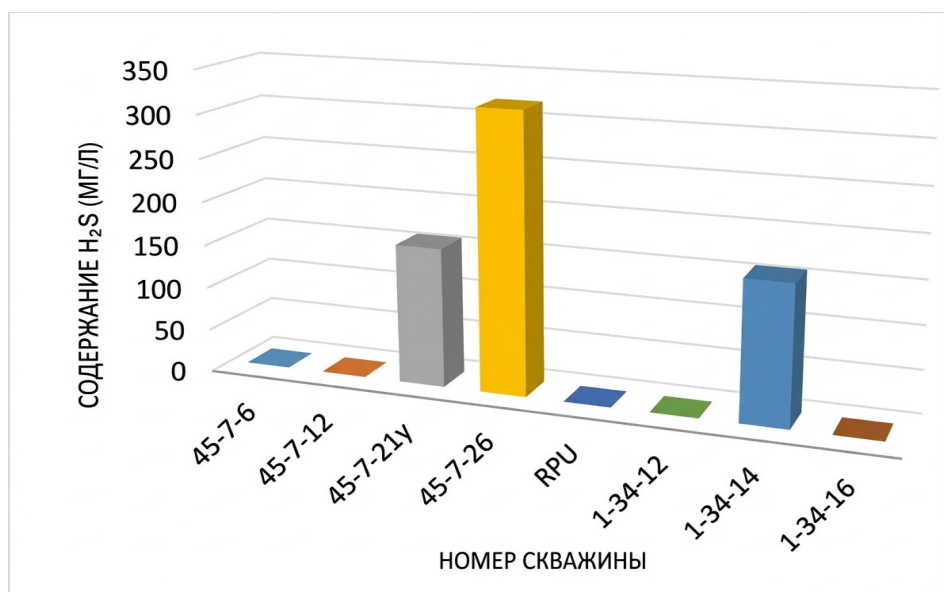


Рис.4. Содержание H_2S в продуктивных растворах скважин

На графике представлены данные по содержанию сероводорода (H_2S) и уровню pH в продуктивных растворах, отобранных из скважин ЛСУ-6 и ЛСУ-13. Видно, что H_2S присутствует лишь в некоторых скважинах (например, 45-7-21y, 45-7-26 и 1-34-14), при этом значения pH в этих точках немного выше по сравнению с остальными. Это может указывать на возможную связь между повышенным содержанием H_2S .

Результаты и обсуждение

Для предотвращения негативного воздействия сероводорода

(H_2S) на устойчивость технологического процесса подземного выщелачивания, на территории геотехнологического рудника были проведены химико-аналитические исследования, выполненные в условиях Центральной физико-химической лаборатории (ЦФХЛ).

С целью количественного определения содержания H_2S в продуктивных растворах, отобранные пробы анализировались по следующей методике: в коническую колбу объемом 250 см³ с помощью пипетки вносили от 10 до 100 см³ продуктивного раство-

ра (в зависимости от предполагаемой концентрации H_2S). К каждой пробе добавляли 10–30 см³ 10%-ного водного раствора ацетата цинка $[(CH_3COO)_2Zn]$. Полученную смесь тщательно перемешивали и оставляли для осаждения сульфидов.

В результате реакции между ионами сероводорода и ацетатом цинка образовывался нерастворимый осадок сульфида цинка (ZnS), визуально определяемый как серовато-белый осадок. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием через бумажный фильтр типа «синяя лента» и промывали тёплой дистиллированной водой до достижения полной очистки.

Затем фильтр с осадком сульфида цинка (ZnS), полученным в результате предварительной обработки продуктивного раствора ацетатом цинка, помещали в чистую коническую колбу объёмом 250 см³. В колбу добавляли от 10 до 50 см³ стандартного раствора йода с концентрацией 0,1 моль/дм³ либо раствора уксусной кислоты с растворённым в ней йодом той же молярности. Полученную смесь выдерживали в тёмном месте в течение 2–5 минут для обеспечения полного протекания реакции окисления сульфидов [6]:



После завершения реакции избыток йода титровали раствором тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) с концентрацией 0,01 моль/дм³ до появления жёлтого окрашивания. Далее в колбу добавляли 1–2 см³ 1%-ного раствора крахмала, использовавшегося в качестве индикатора. титрование продолжали до полного исчезновения синего цвета, что указывало на завершение реакции (3).

Для повышения достоверности полученных результатов и исключения влияния негативных факторов (таких как загрязнение реагентов, побочные реакции и фоновое потребление титранта), параллельно с основным анализом проводился контрольный эксперимент («холодный» опыт) без добавления исследуемого образца. Это позволило откорректировать результаты с учётом фоновых значений и повысить точность определения концентрации сероводорода.

Содержание сероводорода (H_2S) во всех отобранных пробах было определено по вышеуказанной методике. Ниже приведены примеры расчетов по определению концентрации H_2S .

Пример расчётов. На основе пробы, отобранной из скважины 45-7-26.

$$X = \frac{(V_x - V_2) \cdot K \cdot C \cdot 16.032 \cdot 1000}{V_1} = \frac{(0.1 - 0.3) \cdot 16.032 \cdot 1000}{10} = 320,64 \text{ мг/дм}^3 \quad (4)$$

Где: $V_{хол.}$ = 0,1 мл — объём раствора тиосульфата натрия, затраченный на «холостой» опыт;

V_2 = 0,3 мл — объём раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование пробы;

K — коэффициент пересчёта (для $Na_2S_2O_3$ коэффициент не

применяется);

C = 16,032 — молярная масса сульфид-ионов, г/моль;

V_1 = 10 мл — объём пробы, взятый для анализа.

Результат: концентрация сероводорода составляет 320,64 мг/дм³.

В технологии подземного выщелачивания (ПВ) появление сероводорода (H_2S) в продуктивных растворах оказывает отрицательное влияние на технологические процессы. H_2S способен восстанавливать ионы урана, вызывая их выпадение из раствора, способствует коррозии оборудования и трубопроводов, а также ухудшает фильтрационные свойства пластов. Поэтому обезвреживание H_2S в продуктивных растворах имеет важное значение для обеспечения технологической стабильности.

В рамках проведённого научного исследования в качестве одного из наиболее эффективных способов обезвреживания H_2S была использована перекись водорода (H_2O_2). Сероводород вступает в реакцию с окислителями, в результате чего образуются нетоксичные соединения. На основании лабораторных экспериментов была подтверждена следующая химическая реакция:



В данной реакции сероводород взаимодействует с сильным окислителем — перекисью водорода, в результате чего образуются серная кислота (H_2SO_4) и вода. (5) Таким образом, токсичный и коррозионно-активный H_2S переходит в безопасную форму. Применение 60%-го раствора H_2O_2 обеспечивает высокую реакционную активность и позволяет эффективно пассивировать H_2S .

В первой части работы концентрация сероводорода (H_2S) была определена в трёх скважинах: 45-7-21у, 45-7-26 и 1-34-14. Ниже приведены примерные расчёты на основании полученных данных.

Пример расчётов. Определения концентрации H_2S на примере продуктивного раствора из скважины 45-7-26.

Определённое количество H_2S : 320,64 мг/дм³ (0,32064 г)

Объём пробы продуктивного раствора составляет 1 дм³. Молярные массы: H_2S = 34,08 г/моль, H_2O_2 = 34,01 г/моль. Стехиометрическое соотношение: на 1 моль H_2S требуется 4 моля H_2O_2

Масса H_2S : 0,32064 г

Необходимое количество H_2O_2 (в граммах): $0,32064 \times 4 \times (34,01 / 34,08) \approx 1,28$ г

В 60%-ном растворе H_2O_2 содержится примерно 0,6 г действующего вещества на 1 мл

Необходимый объём H_2O_2 (в мл): $1,28 / 0,6 \approx 2,13$ мл

На основе анализа образца из скважины 45-7-26 для полной пассивации 320,64 мг/дм³ сероводорода (H_2S) требуется приблизительно 2,13 мл 60%-ного раствора перекиси водорода (H_2O_2). Растворы, полученные из оставшихся двух скважин, были подвергнуты пассивации, а результаты приведены в (табл. 3).

Таблица 3

Результаты пассивации H_2S в продуктивных растворах

№ скважины	Объём пробы продуктивного раствора	Содержание H_2S до реакции (мг/дм ³)	Количество расхода H_2O_2 (мл)	Содержание H_2S после реакции (мг/дм ³)	pH до реакции	pH после реакции
45-7-21у	1 дм ³	160.3	1.07	0	6.7	5.6
45-7-26	1 дм ³	320.6	2.13	0	6.9	5.3
1-34-14	1 дм ³	160.3	1.07	0	6.1	5.5

Содержание H_2S до реакции варьировалось от 160.3 до 320.6 мг/дм³. Наибольшее значение было зафиксировано в скважине 45-7-26 — 320.6 мг/дм³, тогда как в скважинах 45-7-21 и 1-34-14 оно составляло 160.3 мг/дм³. После обработки растворов перекисью водорода (H_2O_2) содержание H_2S во всех случаях снизилось до 0 мг/дм³, что свидетельствует о полном протекании реакции и достаточном количестве реагента.

Расход H_2O_2 прямо коррелирует с исходной концентрацией H_2S :

Для нейтрализации 160.3 мг/дм³ потребовалось 1.07 мл H_2O_2 ;

Для 320.6 мг/дм³ — 2.13 мл H_2O_2 .

Эти данные демонстрируют пропорциональную зависимость между концентрацией H_2S и объёмом требуемого окислителя.

Значения pH до реакции находились в диапазоне 6.1–6.9, что соответствует слабокислой среде. После реакции наблюдалось понижение pH — например, с 6.7 до 5.6, что указывает на усиление кислотности в результате образования кислых продуктов окисления (Рис 5).

Заключение.

Сероводород (H_2S), содержащийся в продуктивных растворах при подземном выщелачивании урана, оказывает негативное влияние на технологический процесс. Его присутствие приводит к восстановлению урана, образованию нерастворимых осадков, коррозии оборудования и снижению фильтрационных свойств рудного массива.

Лабораторные эксперименты показали высокую эффективность использования перекиси водорода (H_2O_2) для полного окисления и нейтрализации H_2S . Расход реагента составил от 1,07 до 2,13 мл на 1 дм³ раствора в зависимости от исходной концентрации H_2S , что позволяет точно рассчитывать дозировку

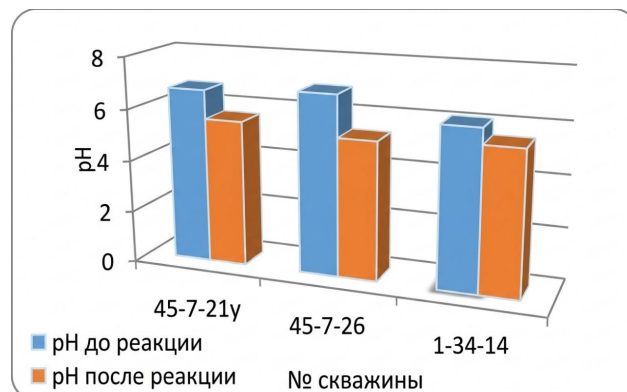


Рис 5. Динамика изменения pH в продуктивных растворах до и после обработки H_2O_2

для практического применения.

Процесс окисления H_2S перекисью водорода сопровождается образованием серной кислоты и снижением pH среды, что подтверждает завершённость реакции. Образующиеся вещества являются безопасными и могут быть использованы в последующих технологических стадиях, а сама методика отличается простотой, экологичностью и высокой пригодностью для промышленного внедрения в условиях ПВ-метода.

На основе полученных результатов планируется проведение полумасштабных полевых испытаний по нейтрализации сероводорода в продуктивных растворах, извлекаемых из откачных скважин при подземном выщелачивании урана

Библиографический список:

1. Пастухов, А. М., Скрипченко, С. Ю. (2019). Восстановление соединений шестивалентного урана сероводородом в условиях подземного выщелачивания. Екатеринбург: Уральский федеральный университет. 249 с.
2. Venter, R., & Boylett, M. (2009). The evaluation of various oxidants used in the acid leaching of uranium. In Proceedings of the SAIMM Hydrometallurgy Conference (pp. 445–455). Johannesburg, South Africa.
3. Аренс, В. Ж. (2001). Физико-химическая геотехнология. Москва: Московский государственный горный университет. 656 с.
4. Gupta, A., & Singh, H. (2003). Uranium resource processing: Secondary resources. Berlin: Springer-Verlag, pp. 83–130.
5. Duret-Thual, C. (2014). The effect of H_2S on the corrosion of steels. In Understanding Biocorrosion (pp. 385–407). Elsevier.
6. ГП «Навоиуран». Рудоуправление «Зафарабад». (2025). Методика выполнения измерений массовой концентрации сероводорода в технологических растворах титриметрическим методом (МВИ Z-002:2025). Зафарабад. Официальный методический документ.
7. Агентство «Узстандарт». (2006). Методика выполнения измерений массовой концентрации урана в технологических растворах титриметрическим методом. Ташкент. 13 с.
8. ГП «Навоиуран». (2025). Официальный веб-сайт. URL: <https://info.navoiyuran.uz>