



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

✓ CS 8110515

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

184945
(11) (B1)

[51] Int. Cl.²
E 21 B 43/27

[22] Přihlášeno 14 05 75
[21] (PV 3320-75)

[40] Zveřejněno 30 12 77

[45] Vydáno 15 08 80

[53] MDT
662.613

(75)
Autor vynálezu

RNDr. JOSEF KRÍŽEK, ing. KAREL DĚDIČ, ing. JAROMÍR JOHANN,
ing. FRANTIŠEK HAAS, LIBEREC
a RNDr. KAREL SOKOLA, CSc., ČESKÁ LÍPA

(54) Způsob zneškodňování nežádoucích plyných zplodin vznikajících při podzemním loužení uranových rud

1

Předmětem vynálezu je způsob zneškodňování nežádoucích plyných zplodin, jako je sirovodík, kysličník siřičitý a kysličníky dusíku, které vznikají při podzemním loužení rud, zejména uranových, pomocí kyselých roztoků při jejich kontaktu s rudními partlemi obsahujícími sloučeniny síry nebo obecně redukující látky, např. organické.

Při podzemním loužení uranových rud se zpravidla používá roztoků obsahujících kyseliny sírovou v koncentracích jednotek až desítek g/l. Jestliže loužící roztok při svém prostupu zájmovou vrstvou narazí na strukturu obsahující např. pyrit nebo jinou sloučeninu síry, dochází k jejich rozkladu za vzniku sirovodíku. Protože ložiskový tlak dosahuje — podle hloubky uložení rudního tělesa — řádu 10^{-1} až 10^0 MPa (10^0 — 10^1 kp/cm²), rozpouští se sirovodík téměř kvantitativně v loužícím roztoku a uvolňuje se teprve při jeho vyčerpání na povrch.

Loužící roztok obsahuje — při uzavřeném cyklu loužení — též určité množství dusičnanů, které do něho vstupují prostřednictvím nadbilančních roztoků z úseku separace uranu; při kontaktu takovýchto roztoků s jemně vtroušenými organickými látkami v rudním tělese dochází k redukтивnímu rozkladu dusičnanů za vzniku kysličníku dusnatého, který se zčásti rovněž rozpouští v lou-

2

žícím roztoku, zčásti však může kolmatovat póry rudní vrstvy a zhoršovat tak kontakt loužícího roztoku s horninou. Za určitých okolností vzniká redukтивním rozkladem i kysličník siřičitý.

Při vytěžení a povrchovém zpracování roztoků se tedy uvolňují nežádoucí plyné zplodiny, jejichž společnou vlastností jsou korozivní účinky, a to i vůči ušlechtilým materiálům, jako je nerezavějící ocel, navíc jsou všechny silně toxické, přičemž možnosti jejich dodatečného zneškodňování, např. absorpčními nebo katalytickými metodami, jsou krajně omezené pro technickou náročnost a nákladnost.

Z praxe je známo, že uvolňování nežádoucích plyných zplodin je maximální v počátečních stadiích loužícího cyklu, kdy se loužící roztok obohacuje, kromě užité složky, především balastními sloučeninami na bázi solí dvojmocného železa. Oxidačně-redukční potenciál takovýchto roztoků je nízký a zpravidla nepřekračuje hodnotu 300 mV. V průběhu povrchových operací se sice část dvojmocného železa zoxiduje na trojmocnou formu, avšak vzhledem k relativně nízkým celkovým koncentracím železa je zvýšení oxidačně-redukčního potenciálu nedostatečné pro uspokojivou oxidaci rozpouštěných plynů. Umělý přírůstek solí trojmocného železa

není rovněž plně vyhovující, protože k dosažení dostatečného efektu je třeba relativně vysokých koncentrací; totéž platí i o jiném systému, jaký představuje směs jednoduchých a dvojmocných kationtů mědi, které přes svůj nízký standardní oxidačně-redukční potenciál v některých případech velmi účinně plní funkci přenášeců kyslíku.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob zneškodňování nežádoucích plyných zplodin vznikajících při podzemním loužení uranových rud, založení na zjištění, že funkci systémů Fe^{2+}/Fe^{3+} nebo Cu^+/Cu^{2+} , jakožto přenášeců vzdušného kyslíku, lze potencovat vhodným irreversibilním oxidačně-redukčním systémem, jehož standardní redox-potenciál je vyšší než $+1,0$ V a který při příslušné reakci neposkytuje plyné produkty nebo sraženiny. Sradno dostupným oxidačním činidlem vyhovujícím těmto podmínkám je např. chlornan sodný ($+1,50$ V), chlореčnany ($+1,44$) nebo dvojchromany ($+1,33$ V); u posledně uvedených sloučenin je ovšem třeba mít na paměti jejich značnou toxicitu. Z mohutných oxidantů je nevhodný manganistan ($+1,52$ V) a kysličník manganitý ($+1,23$) pro možnost kolmatace póru horniny pevnými částicemi, dále dusitaný ($+1,00$ V) a dusičnany ($+0,95$ V), u nichž hrozí nebezpečí kolmatace plynými zplodinami.

Navržené kombinované redox-systémy mohou trvale udržovat oxidačně redukční potenciál loužicího roztoku, resp. výluhu, na hodnotách nad 400 mV, využívajíce současně vzdušného kyslíku, jímž jsou roztoky provzdušňovány při těžbě nebo v jiné fázi procesu, a zajišťovat tak oxidaci rozpuštěných nebo vznikajících plynů na indiferentní sloučeniny, resp. ionty, jež jsou běžnou součástí uvedených roztoků. Sirovodík je takto oxidován na síranový nebo thiosíranový aniont a kysličníky dusíku na aniont dusičnanový.

Vedle hlavního účelu, tj. potlačení nežádoucích zplodin, jejichž nepřímé účinky by se projevovaly jak na povrchu, tak v podzemí, napomáhá vynález i ke zvýšení výtěžnosti procesu loužení v důsledku zvýšení redox potenciálu nad hodnotu, pod níž proces loužení probíhá velmi pomalu.

Praktická realizace způsobu podle vynálezu má dvě verze. Podle první jsou přídatná činidla dávkována do vytěženého výluhu před jeho zpracováním, čímž jsou odstraněny zejména potíže spojené s korozi, se zdravotně-hygienickými aspekty a se ztíženou separací uranu na ionexech. Druhá varianta

je charakterizována kausálním přístupem, tj. aditiva jsou dávkována již do loužicího roztoku před jeho vstupem do podzemí. Účinky jsou v daném případě komplexnější a univerzálnější, je však třeba počítat se zvýšenou spotřebou činidel vzhledem k tzv. zřetovaci-
mu faktoru roztoků cirkulujících ve zvodnělém horizontu.

Příklad 1

V tlakové aparatuře byl umístěn vzorek rudy obsahující pyritové konkrece a jemně vtroušenou organickou hmotu. Vzorek byl podroben loužení při tlaku 2 MPa (tj. cca 20 kp/cm²), loužicí roztok obsahoval v 1 litru 50 g kyseliny sírové, 1 g kyseliny dusičné a $0,1$ g Fe^{2+} . Z výluhu, jehož oxidačně-redukční potenciál činil 290 mV, se při snížení tlaku na hodnotu atmosférickou uvolňoval sirovodík a v menší míře kysličník siřičitý a slabě žluté dýmy kysličníků dusíku.

V druhé části pokusu ve stejných podmínkách byl loužicí roztok obohacen o $0,04$ g chlореčnanu draselného/l. Ze získaného výluhu se neuvolňovaly prakticky žádné plyny. Výtěžnost uranu se zvýšila o 10 % rel.

Příklad 2

Výluh z provozu chemické těžby uranu, obsahující v 1 litru 15 g kyseliny sírové a $0,05$ g Fe^{+2} a jehož oxidačně-redukční potenciál měl hodnotu 295 mV, obsahoval rozpuštěný sirovodík, který se při zpracování výluhu uvolňoval, vyvolával korozi nerezových částí aparatur a čerpadel, znemožňoval efektivní zpracování výluhu na ionexech a zhoršoval pracovní prostředí.

Přídavkem 10 mg Fe^{3+} ve formě roztoku chloridu železitého, 20 mg akt. chloru ve formě roztoku chlorhanu sodného a 8 mg Cu^{2+} ve formě roztoku síranu měďnatého na 1 litr roztoku se oxidačně-redukční potenciál zvýšil na 450 mV a veškerý rozpuštěný sirovodík byl zoxidován na iont SO_4^{2-} .

Příklad 3

Výluh z předchozího příkladu (vč. přídavných oxidantů) byl okyselen na hodnotu 50 g kyseliny sírové/l a použit k loužení vzorku rudy v aparatuře a způsobem podle příkladu 1. Takto získaný výluh měl hodnotu redox-potenciálu 415 mV a neobsahoval žádné rozpuštěné plyny. Výtěžnost uranu se proti referentnímu pokusu zvýšila o 12 % rel.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zneškodňování nežádoucích plyných zplodin vznikajících při podzemním loužení uranových rud, vyznačený tím, že vznikající nebo již rozpuštěné plyny se zoxidují kombinovaným oxidačně-redukčním

systémem, sestávajícím ze vzdušného kyslíku, přenášeců kyslíku a silného irreversibilního oxidantu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že vzdušný kyslík se zavádí do procesu pro-

vzdušňováním roztoků při jejich těžbě pomocí airliftů nebo umělou areací ve vhodném zařízení.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že systém přenášeců kyslíku tvoří směs kationtů Fe^{2+} a Fe^{3+} , přičemž kationty Fe^{3+} se do roztoku vnášejí ve formě železitých solí, například chloridu železitého nebo síranu železitého, v koncentracích 0,0001 až 0,003 M.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že

system přenášeců kyslíku tvoří směs kationtů Cu^+ a Cu^{2+} , které se vnášejí do roztoků ve formě měďnatých solí, s výhodou modré skalice, v koncentraci nejvýše 0,0003 M.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že silné irreversibilní oxidans má standardní oxidačně-redukční potenciál nejméně $+1,0$ V a je například představováno chlornanem nebo chlorečnanem alkalickým v koncentraci 0,0001—0,002 M.