ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 538.221:546.72

Комплексное использование минерального сырья. № 3. 2016.

Г. К. МЕНДЫХАНОВА, Н. К. ТУСУПБАЕВ, Н. С. УМИРБЕКОВА

АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, *naz lov@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ФЕРРОМАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОКИСЛЯЕМОСТЬ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Проведены исследования по окислению Fe(II) до Fe(III) в кислой среде в присутствии окислителей – пероксида водорода и воздуха с использованием ферромагнитных катализаторов различной крупности. Порошкообразный ферромагнитный материал (ФМ) получен путем смешения растворов солей двух- и трехвалентного железа при температуре 70 ° C в присутствии 15 % раствора аммиака. Получение высокодисперсных частиц достигалось интенсивным перемешиванием растворов. Использование аммиака способствовало образованию однородных частиц ФМ при соосаждении солей. Содержание железа в нем по результатам химического анализа составило 85 %. Показано, что порошковые парамагнитные катализаторы размером 5-20 мкм в отсутствии стабилизатора неэффективны для окисления двухвалентного железа. Проведенными экспериментами показана эффективность использования стабилизированного ферромагнитного катализатора (СФК). Установлено, что при pH-1,5 и продолжительности процесса 7200 сек при применении 0,5 мл пероксида водорода выход Fe (III) значительно ниже (18,1 %), чем при совместном применении СФК и пероксида водорода (38,2 %). Также показано, что скорость и степень окисления железа (II) зависит от изменения величии наноразмерного ферромагнитного катализатора (НФК) установлено, что при оптимальном количестве пероксида водорода окисление Fe²⁺ до Fe³⁺ протекает в 6-10 раз быстрее в присутствии НФК. Кроме того, оптимальный расход катализатора НФК в 200 раз меньше, чем СФК. Показано, что в присутствии оптимального стехиометрического количества пероксида водорода и НФК можно получить эффективный сернокислотный раствор для подземного выщелачивания урана (IV).

Ключевые слова: ферромагнитный материал, железный купорос, пероксид водорода, окислительно-восстановительный потенциал, наноразмерный катализатор, стабилизированный катализатор

Введение. В процессе подземного скважинного выщелачивания урана создается подвижное равновесие между Fe (II) и Fe (III), от соотношения которого зависит степень извлечения урана. Определяющую роль в данном процессе играет стабильное содержание Fe (III). Однако в процессе подземного выщелачивания равновесие быстро смещается в сторону Fe (II), и процесс выщелачивания урана замедляется. Окислительно-восстановительная реакция – составная часть процесса выщелачивания и для стабильного и направленного протекания процесса окисления-восстановления необходимо дополнительное введение окислителя [1]. Такой стабильный процесс, формирующий оптимальное количество Fe (III), могут обеспечивать ферромагнитные материалы.

В связи с этим в настоящей работе для проверки каталитической активности ферромагнитного материала (ФМ) проведены исследования по окислению Fe (II) до Fe (III) в кислой среде.

Экспериментальная часть. Методика проведения экспериментов. Для синтеза порошкового ФМ были использованы: железный купорос – FeSO₄·7H₂O, хлорное железо (III) – FeCI₃·6H₂O, аммиак водный 25 %-ый. Порошкообразный ФМ получен путем смешения растворов солей двухи трехвалентного железа, взятых в определенном соотношении, при температуре 70 ° С в присутствии 15 %-ого раствора аммиака. Для получения высокодисперсных частиц необходимо было ограничить рост частиц, что достигалось интенсивным перемешиванием растворов. Использование аммиака создает более мягкие условия соосаждения солей, что способствует образованию в ходе реакции однородных частиц ФМ. Несоблюдение определенных соотношений исходных компонентов ухудшает магнитные характеристики ФМ. Полученный в результате реакции ФМ имеет черный цвет. Содержание в нем железа по результатам химического анализа составило 85 %.

Опыты по изучению окисляемости двухвалентного железа до трехвалентного железа проводили в модельных растворах железного купороса, в присутствии пероксида водорода, при различном его расходе и совместном присутствии пероксида водорода и ФМ в сернокислой среде под контролем ОВП раствора в зависимости от продолжения процесса.

КИМС №3. 2016 -

Методы анализа. Для получения высокодисперсных частиц ФМ применяли метод химической конденсации.

Химический анализ общего содержания железа и ионов железа проведен методами перманганометрии и спектрофотометрии (Evolution 60 S).

Результаты и их обсуждение. В настоящее время вызывают большой интерес вопросы химической кинетики и катализа реакций окисления-восстановления урана. Предварительные результаты исследований показали, что порошковые парамагнитные катализаторы размером 5-20 мкм в отсутствии стабилизатора являются неэффективными катализаторами для окисления двухвалентного железа до трехвалентного. Это может быть связано с тем, что порошки этих катализаторов неустойчивы в водной среде и быстро седиментируют. С другой стороны, существенно уменьшается площадь соприкосновения отдельных частиц катализатора с реагирующими компонентами. Поэтому для увеличения удельной площади катализатора нами проведены опыты по стабилизации частиц парамагнитных катализаторов поверхностно-активными веществами.

Результаты экспериментальных данных (таблицы 1-5) по изучению окисляемости двухвалентного железа до трехвалентного железа показали эффективность использования СФК. Показано, что при применении пероксида водорода при малом его расходе скорость протекания реакции окисления значительно ниже, чем в присутствии СФК, что подтверждает высокое значение выхода трехвалентного железа. Окисление ионов железа (II) в кислых растворах протекает по реакции 2Fe²⁺ $+ 1/2O_2 + 2H^+ = 2Fe^{+3} + H_2O$. Скорость и степень окисления железа (II) зависит, при прочих равных условиях, от кислотности раствора или значения рН и от соотношения концентрации железа (III) и железа (II) в каждый момент протекания процесса окисления. Это является следствием изменения величин ОВП полуреакций восстановления кислорода и окисления железа, разность которых определяет электродвижущую силу (ЭДС) процесса.

Таблица 1 – Кинетика изменения соотношения железа (II) и железа (III) в присутствии 3 % раствора пероксида водорода при 283 K, pH 1,5

| Nº | т, сек. | ОВП, мВ | Fe ²+, г/л | Fe ³⁺, г/л | Выход, Fe ³⁺ , % | Суммарное содержание железа, г/л | | | |
|--------------------------------|---|------------|---------------|---------------|--------------------------------|--|--|--|--|
| 1 | 0 | 386 | 3,21 | 0,23 | 6,6 | 3,44 | | | |
| 2 | 1800 | 425 | 3,02 | 0,42 | 12,3 | 3,44 | | | |
| 3 | 3600 | 432 | 2,91 | 0,53 | 15,3 | 3,44 | | | |
| 4 | 5400 | 435 | 2,84 | 0,6 | 17,5 | 3,44 | | | |
| 5 7200 438 2,82 0,62 18,1 3,44 | | | | | | | | | |
| Обт Обт | Объем раствора – 50 мл Объем 3 % раствора Н ₂ O ₂ – 0,5 мл | | | | | | | | |

Таблица 2 – Кинетика изменения соотношения железа (II) и железа (III) в присутствии 3 % пероксида водорода при 283 К, pH 1.5.

| Nº | т, сек. | ОВП, мВ | Fe ²⁺ , г/л | Fe ^{з+} , г/л | Выход, Fe ³⁺ , % | Суммарное содержание железа, г/л | | | |
|------------------------|---|------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|--|--|--|--|
| 1 | 0 | 394 | 3,17 | 0,27 | 7,9 | 3,44 | | | |
| 2 | 1800 | 444 | 2,74 | 0,7 | 20,3 | 3,44 | | | |
| 3 | 3600 | 448 | 2,54 | 0,9 | 26,3 | 3,44 | | | |
| 4 | 5400 | 455 | 2,12 | 1,32 | 38,5 | 3,44 | | | |
| 5 | 5 7200 459 2,08 1,36 39,4 3,44 | | | | | | | | |
| Объем раствора – 50 мл | | | | | | | | | |
| Обт | Объем 3 % раствора H ₂ O ₂ – 1,5 мл | | | | | | | | |

Таблица 3 – Кинетика изменения соотношения железа (II) и железа (III) в присутствии 3 % пероксида водорода при 283 К, pH 1,5

| Nº | т, сек. | ОВП, мВ | Fe ²⁺ , г/л | Fe ^{з+} , г/л | Выход, Fe ³⁺, % | Суммарное содержание железа, г/л | | | |
|------------|---|------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|--|--|--|--|
| 1 | 0 | 402 | 3,09 | 0,35 | 10,1 | 3,44 | | | |
| 2 | 1800 | 470 | 2,50 | 0,94 | 27,3 | 3,44 | | | |
| 3 | 3600 | 475 | 2,19 | 1,25 | 36,3 | 3,44 | | | |
| 4 | 5400 | 478 | 2,02 | 1,42 | 41,2 | 3,44 | | | |
| 5 | 5 7200 481 1,95 1,49 43,4 3,44 | | | | | | | | |
| Обт Обт | Объем раствора – 50 мл Объем 3 % раствора Н О. – 25 мл | | | | | | | | |
| Обт | ьем 3 % | раствор | a H₂O₂ – 2 | 2,5 мл | | | | | |

Таблица 4 – Кинетика изменения соотношения железа (II) и железа (III) при совместном присутствии СФК и 3 % пероксида водорода при 283 К, рН 1,5

| Nº | т, сек. | ОВП, мВ | Fe ²⁺ , г/л | Fe ³+, г/л | Выход, Fe ^{з+} , % | Суммарное содержание железа, г/л | | | |
|------------------|---|------------|---------------------------|---------------|-----------------------------------|--|--|--|--|
| 1 | 0 | 405 | 3,06 | 0,38 | 11,2 | 3,44 | | | |
| 2 | 1800 | 468 | 2,81 | 0,63 | 18,3 | 3,44 | | | |
| 3 | 3600 | 474 | 2,57 | 0,87 | 25,2 | 3,44 | | | |
| 4 | 5400 | 476 | 2,18 | 1,26 | 36,5 | 3,44 | | | |
| 5 | 7200 | 479 | 2,15 | 1,29 | 37,4 | 3,44 | | | |
| Обт Обт Ма | Объем раствора – 50 мл Объем 3% раствора Н ₂ O ₂ – 0,5 мл Масса СФК – 1 г | | | | | | | | |

Таблица 5 – Кинетика изменения соотношения железа (II) и железа (III) при совместном присутствии СФК и 3 % пероксида водорода при 283 К, рН 1,5

| Nº | т, сек. | ОВП, мВ | Fe ²+, г/л | Fe ³+, г/л | Выход, Fe ³⁺, % | Суммарное содержание железа, г/л | | |
|---|--------------------------------|------------|---------------|------------|--------------------|--|--|--|
| 1 | 0 | 410 | 3,02 | 0,42 | 12,1 | 3,44 | | |
| 2 | 1800 | 471 | 2,77 | 0,67 | 19,6 | 3,44 | | |
| 3 | 3600 | 476 | 2,52 | 0,92 | 26,8 | 3,44 | | |
| 4 | 5400 | 479 | 2,16 | 1,28 | 37,1 | 3,44 | | |
| 5 | 5 7200 482 2,13 1,31 38,2 3,44 | | | | | | | |
| Объем раствора – 50 мл Объем 3 % раствора Н ₂ O ₂ – 0,5 мл Масса СФК –2 г | | | | | | | | |

Одновременно с процессом окисления железа (II) протекает гидролиз ионов железа (III) с образованием гидроксокомплексов по реакциям:

 $\begin{array}{l} \operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{H}_{2}O \leftrightarrow \operatorname{Fe}OH^{2+} + \operatorname{H}^{+}, \\ \operatorname{Fe}^{3+} + 2\operatorname{H}_{2}O \leftrightarrow \operatorname{Fe}(OH)_{2}^{+} + 2\operatorname{H}^{+}, \\ \operatorname{Fe}^{3+} + 3\operatorname{H}_{2}^{2}O \leftrightarrow \operatorname{Fe}(OH)_{3}^{+} + 3\operatorname{H}^{+}. \end{array}$

Суммарная реакция окисления железа (II) с учетом гидролиза ионов железа (III) протекает по уравнению:

 $2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 5H_2O = 2Fe(OH)_3 + 4H^+.$

Из последней реакции следует, что повышение кислотности или понижение значения рН раствора должно замедлять скорость окисления железа, что и подтверждается экспериментально. При заданных значениях рН и соотношении концентраций ионов железа (III) и железа (II) в исходном растворе с максимальной скоростью процесс окисления железа (II) может протекать только в начале процесса, замедляясь затем в тем большей мере, чем в большей степени окислено железо (II). Это связано с ростом ОВП системы железо (III)/(II) и, как следствие, с уменьшением ЭДС общей окислительно-восстановительной реакции. Рост ОВП системы железо (III)/(II) определяется, с одной стороны, уменьшением концентрации железа (II) в растворе, с другой стороны, повышением концентрации железа (III), то есть в итоге - увеличением соотношения концентраций железа (III)/(II) в растворе. Кроме того, как следует из приведенных реакций, с повышением степени окисления железа (II) увеличивается и кислотность, или уменьшается значение pH раствора. Уменьшение рН раствора приводит к повышению равновесной концентрации ионов железа (III), не связанных в гидроксокомплексы. А так как ОВП системы железо (III)/(II) определяют именно несвязанные ионы, то понижение рН раствора в ходе окисления в еще большей мере повысит ОВП системы железо (III)/(II), уменьшит ЭДС реакции окисления и снизит скорость и степень окисления железа (II). Если же значение pH в растворе поддерживать постоянным, то в ходе окисления железа (II) равновесная концентрация ионов железа (III), не связанных в гидроксокомплексы, уменьшится в каждый конкретный момент протекания процесса и ЭДС, а значит, скорость и степень окисления железа (II) увеличатся.

Для значительного увеличения удельной площади и резкого уменьшения расхода парамагнитного катализатора проведен синтез наноразмерных ферромагнитных катализаторов, стабилизированных поверхностно-активными веществами серии НФК.

Обогащение полезных ископаемых

Установлена каталитическая окислительная активность наноразмерных стабилизированных ферромагнитных катализаторов НФК на примере окисления двухвалентного железа до трехвалентного в сернокислой среде под контролем ОВП раствора в зависимости от продолжительности процесса. Полученные данные представлены в таблицах 6, 7.

Таблица 6 – Кинетика изменения соотношения железа (II) и железа (III) в присутствии 3 % раствора пероксида водорода при 283 K, pH 1,5

| Nº | т, МИН. | ОВП, мВ | Fe ²⁺, г/л | Fe ³⁺, г/л | Выход, Fe ³⁺ , % | Суммарное содержание железа, г/л | | | |
|--|------------|------------|---------------|---------------|--------------------------------|--|--|--|--|
| 1 | 0 | 394 | 3,1 | 0,34 | 9,9 | 3,44 | | | |
| 2 | 10 | 435 | 2,78 | 0,66 | 19,2 | 3,44 | | | |
| 3 | 20 | 448 | 2,64 | 0,80 | 23,2 | 3,44 | | | |
| 4 | 30 | 462 | 2,51 | 0,93 | 27,0 | 3,44 | | | |
| 5 60 438 2,46 0,98 28,5 3,44 | | | | | | | | | |
| Объем раствора –50 мл Объем 3 % раствора Н ₂ О ₂ – 1 мл | | | | | | | | | |

Таблица 7 – Кинетика изменения соотношения железа (II) и железа (III) при совместном присутствии НФК и 3 % пероксида водорода при 283 К, рН 1,5

| Nº | Т, | ОВП, | Fe ²⁺ , | Fe ³⁺ , | Выход, | Суммарное | | | |
|---|-------------------------------|-------|--------------------|--------------------|----------|-------------|--|--|--|
| | мин. | мВ | г/л | г/л | Fe ³⁺, % | содержание | | | |
| | | | | | | железа, г/л | | | |
| 1 | 0 | 415 | 3,0 | 0,44 | 12,8 | 3,44 | | | |
| 2 | 1 | 475 | 2,32 | 1,12 | 32,6 | 3,44 | | | |
| 3 | 3 | 488 | 2,01 | 1,43 | 41,6 | 3,44 | | | |
| 4 | 5 | 494 | 1,93 | 1,51 | 43,8 | 3,44 | | | |
| 5 | 5 10 496 1,89 1,55 45,05 3,44 | | | | | | | | |
| Объем раствора – 50 мл | | | | | | | | | |
| Объем 3 % раствора H ₂ O ₂ – 1 мл | | | | | | | | | |
| Mac | ca HØI | ≺—5 г | | | | | | | |

Результаты экспериментальных данных показали эффективность использования НФК в процессе окисления двухвалентного железа до трехвалентного. Показано, что при применении оптимальной дозы пероксида водорода скорость протекания реакции окисления значительно ниже, чем в присутствии НФК, что подтверждается высоким выходом трехвалентного железа, что видно при сравнении таблиц 6 и 7.

Также проведены экспериментальные работы по установлению каталитической окислительной активности наноразмерных стабилизированных ферромагнитных катализаторов НФК на примере окисления двухвалентного железа до трехвалентного в сернокислой среде под контролем ОВП раствора в зависимости от продолжительности в условиях барботирования воздуха. Результаты представлены в таблицах 8 и 9. Таблица 8 – Кинетика изменения соотношения железа (II) и железа (III) в присутствии кислорода воздуха при 283 К, рН 1,5

| Nº | Вре-мя, мин | ОВП, мВ | Fe ²⁺ , г/л | Fe ³⁺ , г/л | Выход, Fe ³⁺ , % | Суммарное содержание железа, г/л | | | |
|------------------------------|-----------------------------------|------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|--|--|--|--|
| 1 | 0 | 335 | 3,32 | 0,12 | 3,5 | 3,44 | | | |
| 2 | 10 | 385 | 3,18 | 0,26 | 7,6 | 3,44 | | | |
| 3 | 20 | 410 | 3,16 | 0,28 | 8,2 | 3,44 | | | |
| 4 | 30 | 425 | 3,13 | 0,31 | 9,1 | 3,44 | | | |
| 5 60 431 3,08 0,36 10,4 3,44 | | | | | | | | | |
| Объем раствора – 50 мл | | | | | | | | | |
| Скор | Скорость подачи воздуха – 3 л/мин | | | | | | | | |

Показано, что при сравнении случаев использования воздуха и пероксида водорода в присутствии НФК окисление двухвалентного железа до трехвалентного протекает более продолжительно, например, с оптимальным количеством пероксида водорода и НФК время окисления составляет 3 мин, а воздухом – 30 мин.

Таблица 9 – Кинетика изменения соотношения железа (II) и железа (III) в присутствии кислорода воздуха и катализатора НФК при 283 К, pH 1,5

| Nº | Время, мин. | ОВП, мВ | Fe ²⁺ , г/л | Fe ^{3⁺} , г/л | Выход, Fe ³⁺ , % | Суммарное содержание железа, г/л | | |
|------------------------|---|------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|--|--|--|
| 1 | 0 | 390 | 3,27 | 0,165 | 4,8 | 3,44 | | |
| 2 | 10 | 425 | 3,11 | 0,33 | 9,6 | 3,44 | | |
| 3 | 20 | 436 | 3,01 | 0,43 | 12,6 | 3,44 | | |
| 4 | 30 | 452 | 2,62 | 0,82 | 23,8 | 3,44 | | |
| 5 | 5 60 455 2,61 0,83 24,1 3,44 | | | | | | | |
| Объем раствора – 50 мл | | | | | | | | |
| Ско Мас | Скорость подачи воздуха – 3 л/мин Масса НФК – 5 мг | | | | | | | |

Проведены исследования по изучению влияния НФК на степень разложения пероксида водорода в сернокислой среде (рисунок).



Рисунок – Кинетические кривые разложения пероксида водорода в присутствии НФК. pH = 1,5

Показано, что наилучшее разложение пероксида водорода происходит при агитационном режиме обработки в присутствии НФК массой 5 мг, в течение 5-7 мин.

Выводы. Таким образом, эффективный сернокислотный раствор для подземного выщелачивания урана (IV) можно получить в присутствии оптимального стехиометрического количества пероксида водорода и НФК.

В результате проведенных исследований определено, что катализатор НФК существенно улучшает процесс окисления двухвалентного железа до трехвалентного в присутствии оптимального количества пероксида водорода, а также кислорода воздуха.

Также установлено, что при оптимальном количестве пероксида водорода скорость окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в 6-10 раз меньше, чем при совместном присутствии НФК и пероксида водорода. Кроме того, расход катализатора НФК в 200 раз меньше, чем катализатор СФК.

Найдено, что при минимальном расходе пероксида водорода, равном 0,5 мл, при рН 1,5 и продолжительности процесса 7200 сек выход железа трехвалентного значительно ниже (18,1 %), чем при совместном присутствии СФК и пероксида водорода (38,2 %). Также показано, что скорость и степень окисления железа (II) зависит от изменения величин ОВП полуреакций восстановления кислорода и окисления железа.

Порошкообразный ФМ получен путем смешения растворов солей двух- и трехвалентного железа, взятых в определенном соотношении, при температуре 70 °C в присутствии 15 %-ного раствора аммиака. Полученный в результате реакции ФМ имеет черный цвет. Содержание железа в ФМ по результатам химического анализа составило 85 %.

ЛИТЕРАТУРА

1 Бровин К.Г., Грабовников В.А., Шумилин М.В., Язиков В.Г. Прогноз, поиски, разведка и промышленная оценка месторождений урана для отработки подземным выщелачиванием. – Алматы: Гылым, 1997. – 384 с.

2 Веселов Л.Н., Садонин В.Г. Физико-химические основы и гидродинамика процесса подземного выщелачивания. – М.: ЦНИИ информации и технико-экономических исследований по атомной науке и технике, 1981.– 85 с.

3 Килабин А.М. Добыча полезных ископаемых. – М.: Недра, 1968. – 306 с.

4 Аренс В.Ж. Геотехнология. – М.: МГГУ, 2002. – 726 с.

5 Забазнов В.Л. Особенности эксплуатации методом подземного выщелачивания глубокозалегающих эпигенетических месторождений урана «песчаникового типа». // Совещание Технического комитета МАГАТЭ: докл. на совещ. – Алматы, Казахстан, 1996. – С. 21.

6 Айбасов Е.Ж., Байгужин А.А., Тусупбаев Н.К., Кенжалиев Б. К. Химическая термодинамика неорганических соединений урана. – Алматы: СНИЦ ПБ и ГО МЧС РК, 2013 – 202 с.

7 Айбасов Е.Ж., Аралов А.А., Айбасова С.М., Замзин Н.Н. Методика проведения качественного и количественного анализа отравляющих веществ и способы их обезвреживания. – Алматы: СНИЦ ПБ и ГО МЧС РК, 2008. – 172 с.

8 Wang Li, Lu Shuxiang, Wang Yaquan, MiZhentao. Multistage extractive reaction for hydrogen peroxide production by anthraquinone process // Trans. Tianjin Univ-2005. – Vol.11, № 4. – P. 245-249.

9 Айбасов Е.Ж., Айбасова С.М. Прикладная экология: очистка почвы, сточных вод и газов от токсичных веществ катализатором «Мухамеджан-1». – Алматы: СНИЦ ПБ и ГО МЧС РК, 2010. – 248 с.

10 Тарханов А.В., Шаталов В.В. Состояние мировой урановой промышленности и тенденции ее развития на рубеже веков. Всероссийский НИИ мин. сырья. // Минеральное сырье. – 2002. – № 12 – 13 с.

REFERENCES

1 Brovin K.G., Grabovnikov V.A., Shumilin M.V., Yazikov V.G. *Prognoz, poiski, razvedka i promyshlennaya otsenka mestorozhdenij urana dlya otrabotki podzemnym vyshchelachivaniem* (Forecast, prospecting, exploration and commercial evaluation of uranium deposits to practice underground leaching). Almaty: Gylym, **1997.** 384 (in Russ.)

2 Veselova L.N., Sadonin V.G. Fiziko – khimicheskie osnovy i gidrodinamika protsessa podzemnogo vyshchelachivaniya. TSNII informatsii i tekhniko-ehonomicheskix isslodovanij po atomnoi nauke i tekhnike (Physical and chemical bases of the process fluid dynamics and of underground leaching. Central Research Institute of Information and Technical and Economic Studies on Nuclear Science and Technology) **1981.** 85 (in Russ.).

3 Kilabin A.M. Dobycha poleznyx iskopaemykh (Extraction of mineral resources). Moscow: Nedra. **1968.** 306 (in Russ.).

4 Arence V. Zh. *Geotekhnologiya* (Geotechnology). Moscow: MGTU. **2002.** 726 (in Russ.)

5 Zabaznov V.L. Osobennosti ehkspluatatsii metodom podzemnogo vyshchelachivaniya glubokozalegayushchikh ehpigeneticheskikh mestorozhdenij urana "peschanikovogo tipa" (Features of operation of the method of underground leaching of deep epigenetic uranium deposits "sandstone-type"). Doklad na soveshchanii Tekhnicheskogo komiteta MAGATEh (The report of the meeting of the IAEA Technical Committee). Almaty, Kazakhstan. **1996**. 21 (in Russ.).

6 Aibasov E.Zh., Baiguzhin A.A., Tusupbaev N.K., Kenzhakiev B.K. *Khimicheskaya termodinamika neorganicheskikh soedinenij urana* (Chemical thermodynamics of inorganic compounds of uranium). Almaty: SNITS PB i GO"MChS RK, **2013.** 202 (in Russ.).

7 Aibasov E.Zh., Aralov A.A., Aibasova S.M., Zamzin N.N. Metodika provedeniya kachestvennogo i kolichestvennogo analiza otravlyayushchikh veshchestv i sposoby ikh obezvrezhivaniya "SNITS PB i GO"MChS RK (Methodology for qualitative and quantitative analysis of toxic substances and methods for neutralizing them) MES RK. Almaty: SNITS PB i GO"MChS RK. **2008.** 172 (in Russ.).

8 Wang Li, Shuxiang Lu, Yaquan Wang, Zhentao Mi. Multistage extractive reaction for hydrogen peroxide production by anthraquinone process // Trans. Tianjin Univ-2005, 11. *4.* 245-249 (in Eng.).

9 Aibasov E.Zh., Aibasova S.M. *Prikladnaya ehologiya: ochistka pochvy, stochnykh vod i gazov ot toksicheskikh veshchestv katalizatorom "Mukhamedzhan – 1*" (Applied Ecology: cleaning soil, wastewater and the gases from toxic substances catalyst "Mukhamedzhan – 1") MES RK. Almaty: SNITs PB i GO MChS RK. **2010.** 248 (in Russ.).

10 Tarkhanov A.V., Shatalov V.V. Sostoyanie mirovoj uranovoj promyshlennosti i tendentsii ee razvitiya na rubezhe vekov. Vserossijskij NII Mineral'nogo syr'ya (State of the world uranium industry and its development trends at the turn of the centuries) All-Russian Research Institute of Mineral Raw Materials. Moscow. **2002**, *12*. 13 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Қышқылды ортада ауа және сутектің асқын тотығымен қоса түрлі мөлшердегі ферромагнитті катализаторды қолдана отырып, екі валентті темірдің үш валентті темірге тотығуы бойынша зерттеулер жүргізілді. Оңтайлы мөлшерде сутек асқын тотығын қолданатын болсақ, Fe2+ Fe3+ дейін тотығу ұзақтығы, наноразмерді ферромагнитті катализаторға қарағанда 6-10 есе аз. Сонымен қатар, тұрақты ферромагнитті катализаторға қарағанда, НФК катализаторын 200 есе аз тұтынамыз. Жер асты қойнауындағы (IV) уранды шаймалау үшін, оңтайлы стехиометриялық мөлшердегі сутек асқын тотығы мен НФК-ны қосып тиімді күкіртқышқылды шаймалау ерітіндісін алуға болады. Аз мөлшердегі ерітіндінің pH-1,5 болатын сутекті асқын тотығуына қарағанда, ТФК-ның қатысуымен алынатын (III) валентті темірдің шығу мөлшері жоғары екендігі анықталды. Процесс ұзақтығы 7200 сек. (III) валентті темірдің шығу мәні 38.2 %. Сонымен қатар, темірдің (II) тотығу дәрежесі мен жылдамдығы, оттектің тотықсыздануы мен темірдің тотығуының жартлай реакциясының ТТП көрсеткішінің өзгеруіне тәуелді.

Түйін сөздер: ферромагниттік материал, темір купоросы, сутегі асқын тотығы, тотығу-тотықсыздану потенциалы (ТТП)

SUMMARY

Studies on oxidation of Fe(II) to Fe(III) in acidic medium in the presence of oxidizers – hydrogen peroxide and air with using ferromagnetic catalyst of different sizes were led. Powdered ferromagnetic was obtained by mixing solutions of salts of two- and trivalent iron at temperature 70 °C in the presence of 15 % ammonia solution. Solutions were intensive stirred for superfine particles obtaining. Ammonia using promotes the formation of homogeneous ferromagnetic particles at salts coprecipitation. The iron content in the material was 85 % by result of the chemical analysis. It is shown that the powdered paramagnetic catalysts with size 5–20 microns without a stabilizer are not effective for the oxidation of divalent iron to trivalent. The experimental data of the study of oxidation of ferrous iron to ferric showed efficiency of stabilized ferromagnetic catalyst (SFC). It is shown that at pH-1.5, process time of 7200 seconds and using 0.5 ml of hydrogen peroxide output of Fe(III) considerably lower (18.1 %), than at partnering SFC and hydrogen peroxide (38.2 %). Also the rate and the degree of ferrous iron oxidation to ferric depends on change of values of oxidation-reduction potential (ORP) of half-reactions of oxygen reduction and iron oxidation. Nanoscale ferromagnetic catalyst (NFC) influence was investigated. It is shown that time of oxidation Fe²⁺ to Fe³⁺ was 6-10 times shorter in the presence of NFC at the optimum amount of hydrogen peroxide. Furthermore, the catalyst NFC consumption 200 times smaller than catalyst SFC. In the presence of optimal stoichiometric amount of hydrogen peroxide and nanoscale ferromagnetic catalyst it is available to obtaining efficient sulfuric acid solution for uranium underground leaching.

Keywords: ferromagnetic material, iron sulfate, hydrogen peroxide, oxidation-reduction potential, nanoscale ferromagnetic catalyst, stabilized ferromagnetic catalyst.

Поступила 26.04.2016