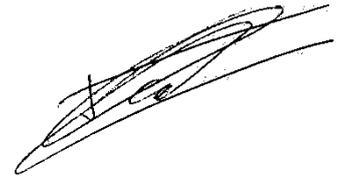


На правах рукописи



ОСОКИН ГЕОРГИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**АКТИВАЦИЯ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА
ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ РАЗРЯДАМИ**

Специальность 05.14.12 – Техника высоких напряжений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в **Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»**

Научный руководитель:

Ушаков Василий Яковлевич
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Софронов Владимир Леонидович
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Национальный
исследовательский ядерный университет
«МИФИ», профессор кафедры «Химия и
технология материалов современной энергетики»

Курец Валерий Исаакович

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский политехнический
университет», профессор кафедры
электрических сетей и электротехники

Ведущая организация:

Открытое акционерное общество
**«Приаргунское производственное горно–
химическое объединение»**, г. Краснокаменск,
Забайкальский край

Защита состоится «29» мая 2013 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.10 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «19» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
Д 212.269.10, д.т.н., с.н.с.



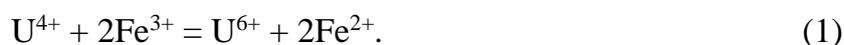
Кабышев А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Атомные электростанции (АЭС) на сегодняшний день относятся к числу основных источников электрической энергии в России: на АЭС вырабатывается около 16% электрической энергии. Согласно Постановления Правительства РФ № 215–р от 22.02.2008 г., к 2015 г. планируется увеличить суммарную мощность АЭС на 1,5 ГВт. По данным на август 2012 года Россия к 2017 году планирует увеличить суммарную мощность АЭС на 9,2 ГВт за счет введения 10 новых реакторов, что к 2020 году увеличит текущую генерацию электроэнергии на АЭС на 50%. Выполнение этой задачи потребует увеличения объемов добываемого ядерного топлива, что влечет за собой, помимо организации новых предприятий по добыче и переработке уранового сырья, создание новых методов повышения эффективности извлечения урана. Особенно актуальной эта задача выглядит на фоне низкого содержания урана на российских месторождениях (от 0,072 до 0,146%). В качестве сравнения можно привести Канаду, чьи месторождения в среднем содержат от 0,67 до 18% урана.

Основным процессом при извлечении урана является сернокислородное выщелачивание, в ходе которого уран переходит из твердого состояния в раствор. Уран в минералах преимущественно представлен формами U (IV) и U (VI). При этом четырехвалентный уран является нерастворимой формой, и для его извлечения требуется применение окислителей, в качестве которого преимущественно выступает сопутствующее ему железо в трехвалентном состоянии, в ходе выщелачивания восстанавливаемое в железо (II) в соответствии с реакцией:



При накоплении в растворе ионов железа (II) процесс замедляется. Для регенерации железа (III) требуется применение окислителей, в качестве которых традиционно применяются кислород, азотная и азотистая кислоты и соединения марганца (пирролюзит). Такая технологическая схема повышает стоимость конечного продукта как за счет стоимости химических веществ, так и из-за эксплуатационных расходов – доставки, хранения и дозирования химических веществ. Поэтому работы, направленные на создание способа окислительной активации растворов выщелачивания урана без применения химических реагентов, являются экономически мотивированными и актуальными.

В Институте физики высоких технологий Томского политехнического университета (ИФВТ ТПУ) ведутся исследования способа электроразрядной обработки водных растворов. При этом электрический импульсный разряд в двухфазном водо–воздушном потоке используется для генерации активных окислителей: озона, короткоживущих радикалов и азотных соединений. Показана высокая эффективность электроразрядного метода в процессах очистки питьевых и промышленных сточных вод. Настоящая работа посвящена изучению возможностей применения импульсных электрических разрядов для инициирования окислительно–восстановительных процессов в сернокислых растворах выщелачивания урана. Следует отметить, что до исследований, проведенных в рамках данной диссертационной работы, подобный подход к решению проблемы регенерации выщелачивающих растворов практически не был апробирован.

Цель работы: изучение процесса активации серноокислых растворов выщелачивания урана с помощью импульсных электрических разрядов в двухфазной среде «газ–жидкость».

Для достижения цели потребовалось решить ряд задач:

- исследовать основные характеристики и продукты импульсных электрических разрядов в двухфазной среде при обработке технологических растворов с высокой электропроводностью;
- определить эффективность окисления ионов железа импульсными разрядами. Установить вид и параметры электрического разряда, при которых эффективность окисления максимальна;
- изучить механизм электроразрядной активации растворов выщелачивания и определить продукты разряда, отвечающие за окисление ионов двухвалентного железа;
- провести сравнительное выщелачивание урана с использованием растворов, традиционно используемых в промышленности, и растворов, обработанных электрическим разрядом, для определения эффективности электроразрядной обработки.

Идеей данной работы является применение импульсных электрических разрядов для активации серноокислых растворов выщелачивания урана.

Методы исследования

В диссертационной работе применялись математические методы анализа и расчета электрических характеристик разряда с помощью программного продукта MathCAD 14, метод абсорбции УФ–излучения для определения содержания озона в газовой смеси реактора, потенциометрические и химические методы анализа характеристик и состава обрабатываемых растворов.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- установлено, что обработка серноокислых растворов выщелачивания импульсным электрическим разрядом в водо–воздушном потоке приводит к изменению состава раствора: накоплению азотсодержащих ионов и окислению содержащегося в растворе железа (II) вследствие протекания химических реакций между продуктами разряда и составляющими раствора;
- наибольшей эффективностью окисления железа (96,8 г/кВт·ч) обладает искровая форма разряда (в сравнении с импульсным коронным и барьерным разрядами). Скорость окисления железа в искровом разряде возрастает с увеличением амплитуды тока разряда и количества разрядных промежутков, что объясняется повышением эффективности генерации оксидов азота в электрическом разряде;
- дано объяснение наблюдаемым эффектам и предложен механизм окисления железа под действием электрических разрядов, в основе которого – взаимодействие железа с продуктами электрического разряда (азотсодержащими частицами).

Практическая значимость работы заключается в том, что

- показана возможность использования импульсных электрических разрядов в двухфазной среде для активации серноокислых растворов выщелачивания урана. Предложен способ регенерации растворов выщелачивания урана, позволяющий увеличить скорость извлечения урана в 1,5–2 раза и конечную степень

извлечения на 4% по сравнению с необработанными растворами;

- полученные результаты могут быть использованы для разработки промышленной технологии активации сернокислых растворов выщелачивания урана.

На защиту выносятся:

- электроразрядный способ активации растворов выщелачивания урана, включающий окисление содержащегося двухвалентного железа в трехвалентную форму;

- механизм активации растворов выщелачивания в импульсных разрядах, основанный на взаимодействии содержащегося в растворе железа (II) с азотсодержащими продуктами импульсных электрических разрядов;

- способ извлечения урана из руд методом перколяционного выщелачивания растворами, обработанными импульсным электрическим разрядом.

Личный вклад автора

Автор лично участвовал в планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, формулировании выводов, подаче заявки на изобретение, а также подготовке к публикации докладов и статей.

Апробация работы

Материалы работы докладывались на VI-ой Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2009 г.), V-ом Российско-германском семинаре «КарлсТом 2010» (Томск, 2010 г.), VII-ой Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2010 г.), VIII-ой Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2011 г.), I-ой Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск, 2011 г.), XVII-ой Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» СТТ- 2011 (Томск, 2011 г.), Отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности» (Северск, 2012 г.), XVIII-ой Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» СТТ- 2012 (Томск, 2012 г.).

Основное содержание диссертации опубликовано в материалах Международной конференции по химической технологии ХТ'12 (Москва, 2012), 8-ой Международной конференции "Technical and Physical Problems of Power Engineering" (Фредриксстад, Норвегия, 2012 г.), VIII Международного симпозиума "International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy" (Камаре-сюр-Мер, Франция, 2012 г.). По результатам выполненных исследований опубликовано 4 печатных работы в изданиях из перечня ВАК. Получено положительное решение по заявке № 2012110748 от 11.12.2012 г. на получение патента РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 112 страницах, включает 12 таблиц, 42 рисунка и 24 формулы. Список литературы включает 103 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы, показана ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В главе 1 проведен анализ существующих и перспективных методов активации гидрометаллургических процессов. Описан основной процесс в гидрометаллургии урана – сернокислое выщелачивание – и методы повышения его эффективности, как с помощью традиционных химических, а также перспективных физических и электрофизических методов.

Использование традиционных окислительных методов требует доставки, хранения и дозирования соответствующих химических реагентов, что приводит к увеличению себестоимости продукта. Использование реагентов можно избежать путем применения физических и электрофизических методов (облучения раствора пучком ускоренных электронов, озонирования, воздействия ультразвуком). Однако известные «безреагентные» методы отличаются высокими капитальными и эксплуатационными затратами из-за необходимости использования дорогостоящего оборудования и организации сложного технологического процесса.

Одним из перспективных направлений инициирования окислительно-восстановительных процессов в жидких и газовых средах является применение импульсных электрических разрядов. В лаборатории №12 ИФВТ ТПУ в течение ряда лет ведутся исследования возможностей применения импульсных разрядов в процессах очистки воды.

Один из наиболее эффективных методов электроразрядной обработки жидких сред реализуется при использовании импульсного барьерного и стримерного коронного разрядов в двухфазной среде – диспергированных в газе капель жидкости. При этом активация процессов окисления достигается за счет образования в электрическом разряде активных кислородсодержащих частиц, основными из которых являются короткоживущие гидроксильные радикалы ($\cdot\text{OH}$), атомарный кислород (O) и озон (O_3). Электрический разряд используется для деструкции растворенных в воде органических веществ и окисления неорганических примесей до форм, легко удаляемых последующей фильтрацией.

Импульсный разряд в водо-воздушной среде использован при создании водоочистного комплекса "Импульс", предназначенного для подготовки питьевой воды из подземных источников. Установки «Импульс» успешно эксплуатируются в России и за рубежом, технология удостоена многочисленных российских и международных наград. Ведутся исследования возможностей применения разряда в двухфазной среде в системах очистки питьевых и сточных вод для эффективного разложения органических примесей, удаления из воды железа и марганца и обеззараживания воды.

Не смотря на высокую эффективность окисления примесей в питьевых и сточных водах импульсными разрядами в двухфазной среде, отсутствуют работы по электроразрядной активации технологических растворов выщелачивания. На основе проведенного анализа была поставлена цель и задачи работы, сформулированные выше.

В главе 2 приведены результаты исследования электрических характеристик и продуктов электрического разряда в двухфазной среде "газ-жидкость". Растворы выщелачивания содержат значительное количество примесных ионов, способных

оказывать влияние на электрическую проводимость растворов и, как следствие, на электрические параметры разряда. В связи с этим в качестве модельных были выбраны растворы с различными концентрациями примесных веществ, обеспечивающих различную электропроводность (от 0,01 до 10 мСм/см) и кислотность растворов (рН = 1,5–12). Параметры модельных растворов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав и свойства модельных растворов

Показатель	Примесное вещество			
	— (дистиллированная вода)	Na ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄
Концентрация, г/л	—	8	3,6	2
рН	6,5	6,5–6,8	12	1,5
Электропроводность, мСм/см	0,01	1–10	10	10

Обработка растворов осуществлялась в установке, схема которой представлена на рисунке 1. Основными элементами установки являются реактор, выполненный из нержавеющей стали, с размещенной в нем системой электродов, и генератор высоковольтных импульсов. Габаритные размеры реактора 200x200x1000 мм. Реактор установлен на бак–накопителе емкостью 60 л с размерами 300x400x500 мм (высота, ширина и длина, соответственно).

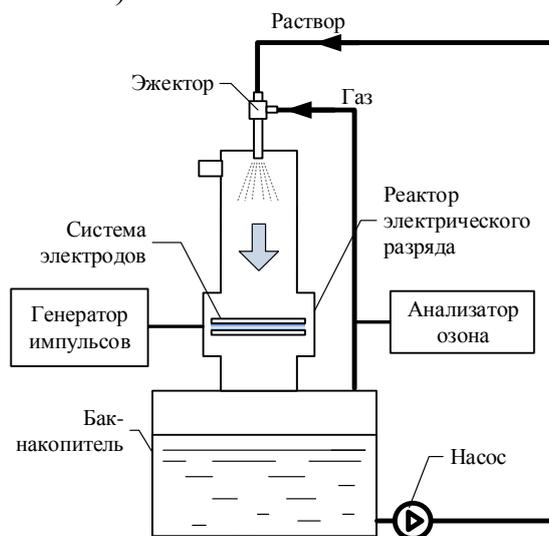


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Обработка велась следующим образом. Растворы объемом 25 л помещались в бак–накопитель, откуда насосом с постоянным объемным расходом 0,9 м³/ч подавались в верхнюю часть реактора, где с помощью эжектора диспергировались на капли диаметром от 0,1 до 5 мм. Капли жидкости поступали в межэлектродное пространство реактора, после чего раствор возвращался в бак–накопитель. Обработка растворов проводилась от 10 до 90 мин (за это время жидкость проходила через электродную систему от 7 до 64 раз).

Для обработки сернокислых растворов были выбраны импульсный коронный, барьерный и искровой разряды. Импульсный барьерный и стримерный коронный разряды ранее были хорошо изучены применительно к процессам очистки питьевых и

сточных вод, установлены параметры этих разрядов, оптимальные с точки зрения окисления органических и неорганических примесей. Искровой разряд был выбран вследствие высокой температуры и плотности заряженных частиц в канале разряда, что обуславливает значительное отличие генерируемых им продуктов от генерируемых квазиобъемными разрядами.

Импульсный барьерный разряд (БР) происходил в системе электродов, состоящей из чередующихся заземленных и высоковольтных электродов (рисунок 2, а). Электроды выполнены в виде стержней из нержавеющей стали диаметром 2 мм и изолированы друг от друга при помощи диэлектрических барьеров, в качестве которых использовались трубки из кварцевого стекла внешним диаметром 5 мм с толщиной стенок 1 мм. Расстояние между изолированными электродами (ширина воздушного промежутка) – 3 мм, число электродов – 132.

Для получения импульсного коронного разряда (ИКР) использована система электродов «провод–плоскость» (рисунок 2, б). Диаметр высоковольтных (коронирующих) электродов, на которые подавалось напряжение положительной полярности, составлял 0,4 мм; расстояние между заземленной плоскостью и коронирующим электродом – 20 мм.

Искровой разряд (ИР) (рисунок 2, в) формировался между электродами прямоугольного сечения (30x10 мм для высоковольтного электрода и 80x10 мм для заземленного электрода), расстояние между которыми составляло 10 мм. Частота следования импульсов для всех видов разряда изменялась от 200 до 900 имп/с.

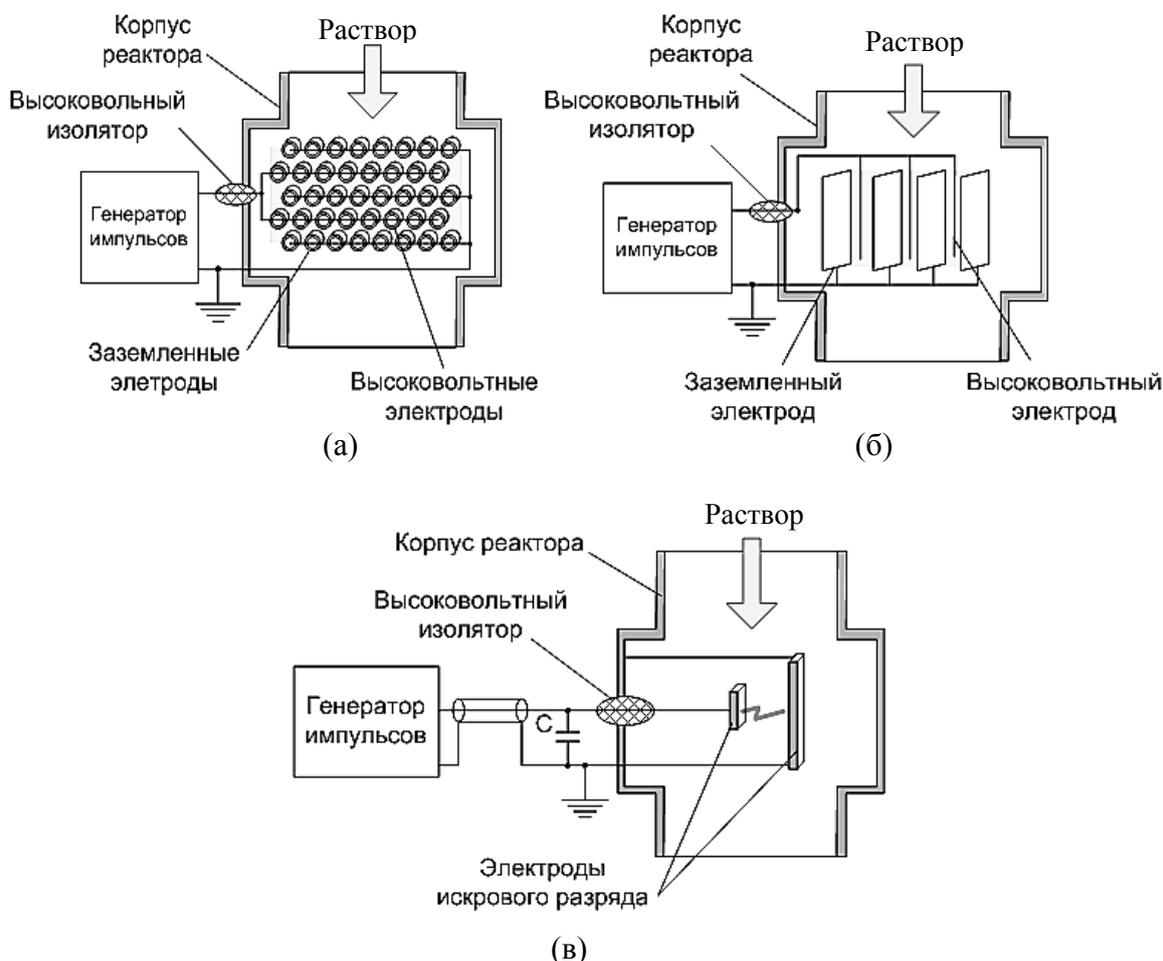
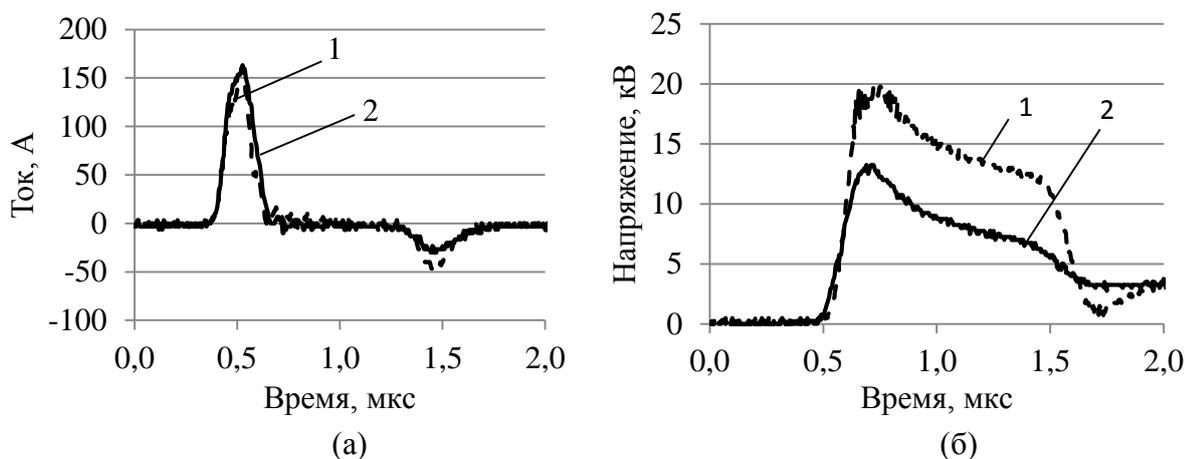


Рисунок 2 – Системы электродов: (а) – БР, (б) – ИКР, (в) – ИР

Осциллограммы тока и напряжения разряда регистрировали с помощью осциллографа Tektronix TDS2014 с шириной полосы пропускания 100 МГц, низкоиндуктивного токового шунта и высоковольтного делителя Tektronix P6015. Энергия, выделившаяся в разряде, рассчитывалась по известной формуле

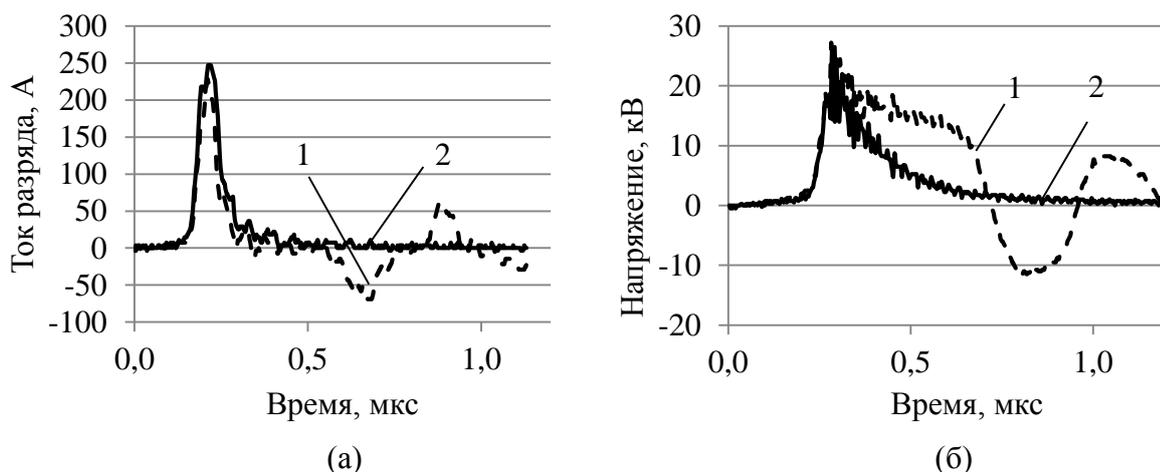
$$W = \int_0^T U I dt . \quad (2)$$

Электрические характеристики разрядов в водо–воздушной среде существенно изменяются с ростом начальной электропроводности растворов. Типичные осциллограммы тока и напряжения при обработке дистиллированной воды БР и ИКР приведены на рисунках 3 и 4. Электрическая проводимость дистиллированной воды составляла 0,01 мСм/см, растворов серной кислоты – 10 мСм/см.



1 – проводимость раствора 0,01 мСм/см, 2 – проводимость раствора 10 мСм/см

Рисунок 3 – Осциллограммы тока (а), напряжения (б) при обработке в БР растворов с различной электропроводностью. Выходная энергия генератора импульсов 0,32 Дж

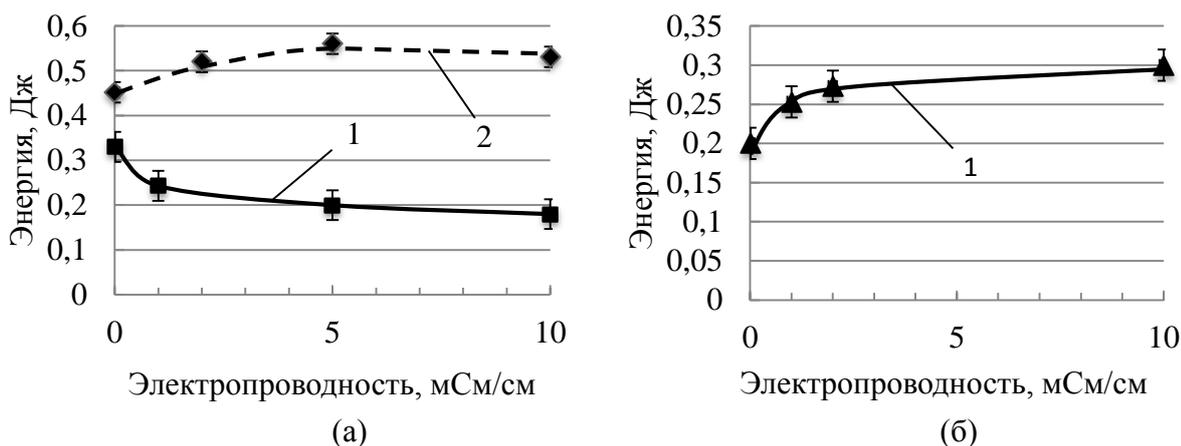


1 – проводимость раствора 0,01 мСм/см, 2 – проводимость раствора 10 мСм/см

Рисунок 4 – Осциллограммы тока (а), напряжения (б) разряда при обработке в ИКР растворов с различной электропроводностью. Выходная энергия генератора импульсов 0,32 Дж

Видно, что в БР и ИКР с ростом электропроводности существенно изменяется вид осциллограмм и, следовательно, энергия, выделенная в разряде. Зависимости энергосодержания в разряде от начальной проводимости обрабатываемых растворов для ИКР и БР представлены на рисунке 5.

В БР при запасаемой энергии генератора 0,32 Дж с ростом электропроводности с 0,01 до 10 мСм/см приложенное к электродам напряжение снижается от 18 до 13 кВ, введенная в реактор энергия уменьшается от 0,32 до 0,18 Дж. Значительное влияние проводимости растворов на характеристики барьерного разряда имеет место за счет малого межэлектродного расстояния и относительно большой площади электродов барьерного разряда, что приводит к шунтированию части межэлектродного промежутка каплями раствора и росту омических потерь в реакторе. Увеличение выходной энергии генератора с 0,32 до 0,65 Дж приводит к росту амплитуды импульса напряжения на электродах, при этом разряд горит более устойчиво. Амплитуда приложенного к электродам импульса напряжения при электропроводности растворов 0,01 мСм/см составляла 24 кВ, максимальный ток разряда – 160 А, введенная в реактор энергия – 0,45 Дж. С повышением электропроводности до 10 мСм/см напряжение снижалось до 17 кВ, максимальный ток разряда возрастал до 210 А, а значение введенной в реактор энергии составляло 0,55 Дж.



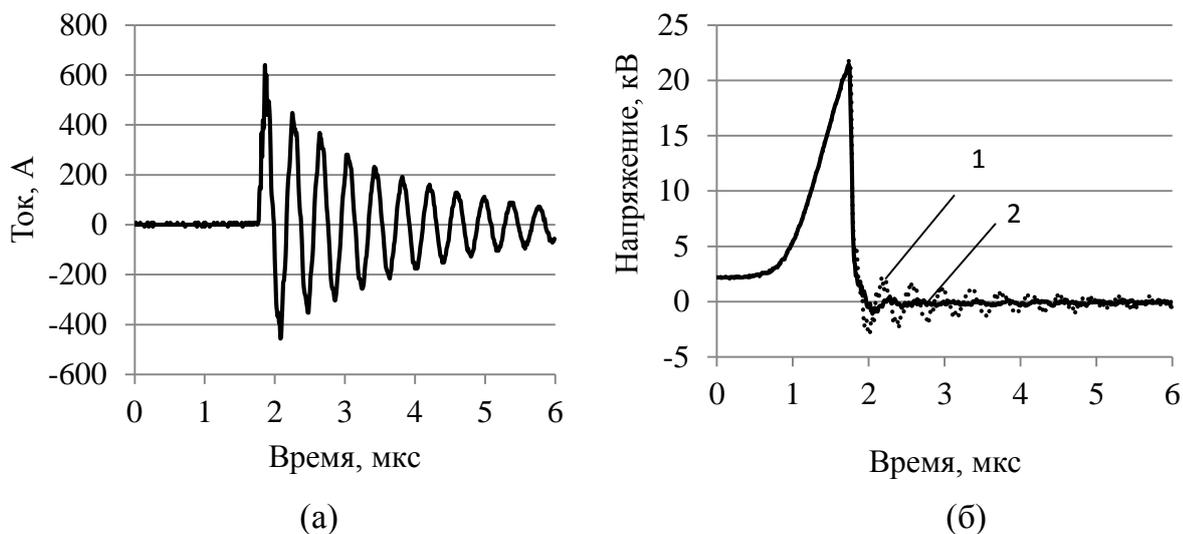
1 – выходная энергия генератора 0,32 Дж, 2 – выходная энергия генератора 0,65 Дж

Рисунок 5 – Зависимость энергосодержания в реакторе от начальной электропроводности растворов: (а) – БР, (б) – ИКР

Подобная картина наблюдается и в ИКР: с ростом электропроводности раствора энергия, введенная в реактор, возрастает от 0,20 до 0,30 Дж, что связано с улучшением условий передачи энергии из генератора импульсов в результате снижения полного сопротивления реактора.

Электрические характеристики искрового разряда наименее чувствительны к изменению параметров раствора. Малая площадь электродов искрового разряда обуславливает относительно низкие омические потери и незначительное влияние характеристик растворов на вид осциллограмм и значение энергии импульса. Повышение начальной проводимости от 0,01 до 10 мСм/см приводит к снижению пробивного напряжения с 27 до 26 кВ, ток разряда практически не меняется. Оценка введенной в искровой разряд энергии проводилась с вычетом индуктивной составляющей напряжения, определенной в результате опыта короткого замыкания. Энергия, запасенная в емкостном накопителе генератора импульсов составляла 0,65

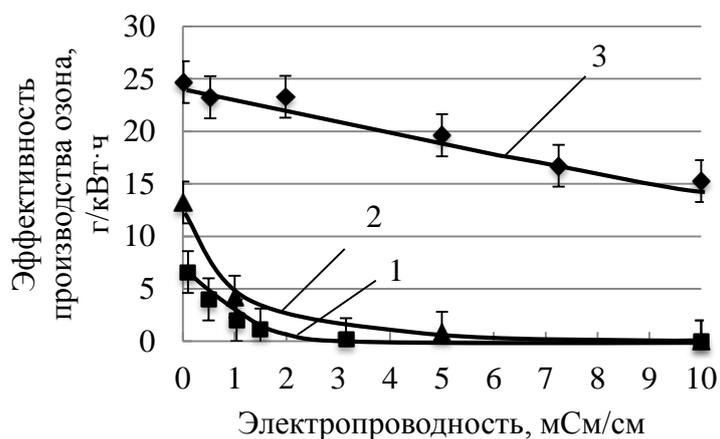
Дж, энергия, выделенная в разряде составила 0,2 Дж. Типичные осциллограммы тока и напряжения искрового разряда приведены на рисунке **Ошибка! Источник ссылки не найден.**



1 – осциллограмма напряжения, 2 – осциллограмма напряжения с вычетом индуктивной составляющей

Рисунок 6 – Типичные осциллограммы тока (а) и напряжения (б) искрового разряда

Образование озона. Зависимость эффективности производства озона при БР и ИКР от электрической проводимости раствора представлены на рисунке 7. Было установлено, что увеличение электропроводности растворов по-разному влияет на концентрацию озона в БР и ИКР. При значении проводимости 10 мСм/см в коронном разряде концентрация озона уменьшается на 30–35%, тогда как в барьерном разряде озон не регистрируется уже при проводимости раствора 3–5 мСм/см даже при увеличенной энергии импульса.



1 и 2 – БР, выходная энергия генератора 0,65 и 0,32 Дж, соответственно, 3 – ИКР, выходная энергия генератора 0,32 Дж

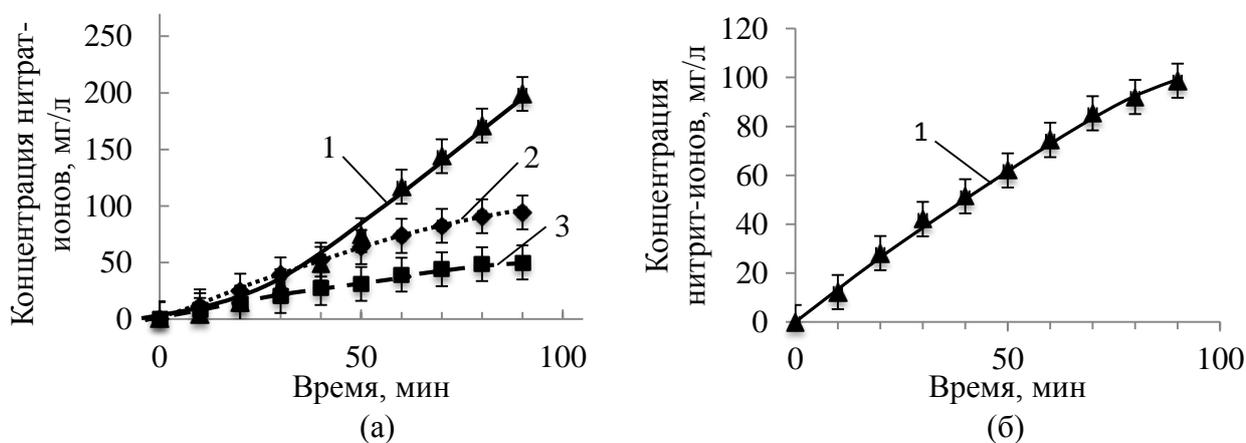
Рисунок 7 – Зависимость эффективности производства озона от электропроводности раствора

Снижение концентрации озона в ИКР вызвано шунтирующим действием водо-воздушной среды с частичным рассеиванием энергии в активном сопротивлении раствора. Снижение концентрации озона в БР обусловлено как ростом омических

потерь, так и изменением характера разрядных процессов, в первую очередь, снижением поверхностной проводимости диэлектрических барьеров. Установлено, что с ростом электропроводности происходит снижение числа микроударов: линейная плотность микроударов снижается с 3–4 см⁻¹ до 0,3 см⁻¹ и менее, что приводит к увеличению плотности тока в отдельных микроударах и, как следствие, к увеличению температуры газа в разрядных каналах. Известно, что увеличение температуры плазмы разряда ведет к снижению выхода озона и увеличению роли реакций образования оксидов азота.

Образование азотсодержащих ионов. Во время обработки в растворах наблюдалось накопление нитрат- и нитрит-ионов. Первичными азотсодержащими продуктами электрического разряда в водо-воздушной среде является монооксид азота NO и диоксид азота NO₂, которые окисляются кислородом воздуха и активными окислителями, генерируемыми в разряде, до высших оксидов азота N₂O₃ и N₂O₅. Последующее растворение оксидов азота в воде приводит к образованию нитрат- и нитрит-ионов.

Установлено, что состав азотных соединений и скорость их накопления в растворе зависят от электропроводности и примесного состава обрабатываемого раствора. Временные зависимости концентрации нитрит- и нитрат-ионов при обработке дистиллированной воды представлены на рисунке 8. Максимальная концентрация как нитрат-, так и нитрит-ионов достигается в искровом разряде. В импульсном коронном и барьерном разрядах накопления нитрит-ионов зарегистрировано не было.



1 – искровой разряд, 2 – коронный разряд, 3 – барьерный разряд

Рисунок 8 – Зависимости концентрации нитрат и нитрит-ионов от времени обработки дистиллированной воды электрическими разрядами различного вида

Для различных условий электроразрядной обработки были рассчитаны выходы образования азотсодержащих соединений. Расчет проводили по формуле:

$$\Sigma N = [\text{NO}_2^-] \cdot 0,3 + [\text{NO}_3^-] \cdot 0,22. \quad (3)$$

В таблице 2 представлены выходы азотсодержащих продуктов разряда в зависимости от начальной электропроводности растворов. Во всех случаях с ростом электропроводности выход азотных соединений снижается. Искровой разряд наименее чувствителен к электропроводности растворов (снижение выхода азотных соединений составляет 13%), в то время как в ИКР и БР с увеличением

электропроводности происходит значительное снижение выхода азотсодержащих ионов (35% и 67%, соответственно).

Таблица 2 – Выход реакции образования азотсодержащих ионов в растворах с различной электрической проводимостью, г N/кВт·ч

Вид разряда	Электропроводность, мСм/см		
	0,01	5	10
ИР	3,93	3,56	3,35
ИКР	1,74	0,86	0,79
БР ¹	0,89	0,22	0,15
БР ²	0,97	0,40	0,50

БР¹ – энергия генератора 0,32 Дж, БР² – энергия генератора – 0,65 Дж.

Состав образующихся азотсодержащих ионов зависит от исходного значения рН обрабатываемого раствора (таблица 3). В условиях обработки ИР и БР увеличение рН растворов приводит к уменьшению выхода нитрат–ионов и росту выхода нитрит–ионов.

Таблица 3 – Концентрация азотсодержащих ионов в растворе, обрабатываемом барьерным разрядом, мг/л

Ионы	Электропроводность, мСм/см			
	0,01	0,5	5	10
NO ₂ ⁻	Не обнаружены	Не обнаружены	7,1	14,5
NO ₃ ⁻	38,6	34	14,7	10,6
Общий азот	8,5	7,5	5,4	6,7

Как видно из таблицы 3, БР по составу продуктов приближается к искровому разряду, что вызвано изменением поверхностных характеристик диэлектрических барьеров, уменьшением количества микрозарядов, увеличением интенсивности ионизационных процессов в них и протекающего тока.

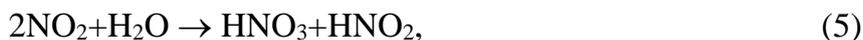
В импульсном коронном разряде в исследованном диапазоне параметров раствора не происходит образования нитрит–ионов вследствие генерации в разряде значительного количества озона и короткоживущих радикалов на основе кислорода ($\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$). В присутствии этих окислителей оксиды азота переходят в высшую степень окисления (+5) и имеет место образование азотной кислоты по следующей реакции:



Кроме того, озон способен окислять нитрит–ионы, содержащиеся в растворе, по следующей реакции:



Отсутствие озона в ИР и БР в условиях растворов с повышенной электропроводностью приводит к накоплению в растворах как азотной, так и азотистой кислот по реакциям (5)–(7):





Таким образом, основными продуктами импульсного коронного разряда в растворах с высокой проводимостью являются озон и другие кислородные окислители, в искровом и импульсном барьерном разрядах – азотные соединения.

В главе 3 представлены результаты экспериментальных исследований окисления ионов железа (II) в импульсном электрическом разряде и предложен механизм окисления железа при электроразрядной обработке модельных растворов выщелачивания.

Экспериментальные исследования проводились с использованием установки, описанной в главе 2. Модельные растворы готовились на основе дистиллированной воды путем добавления серной кислоты (H_2SO_4) до концентрации 2 г/л и сульфата двухвалентного железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) до концентраций 0,5–2,5 г/л по двухвалентному железу.

В результате электроразрядной обработки в модельных сернокислых растворах выщелачивания при обработке электрическими разрядами во всех случаях происходит окисление ионов двухвалентного железа. Без электрического разряда окисление железа протекает с пренебрежимо малой скоростью: за 60 минут обработки в равных условиях окисляется 1% от общего содержания железа. Зависимости концентрации железа (III) от времени обработки для трех видов разряда представлены на рисунке 9.

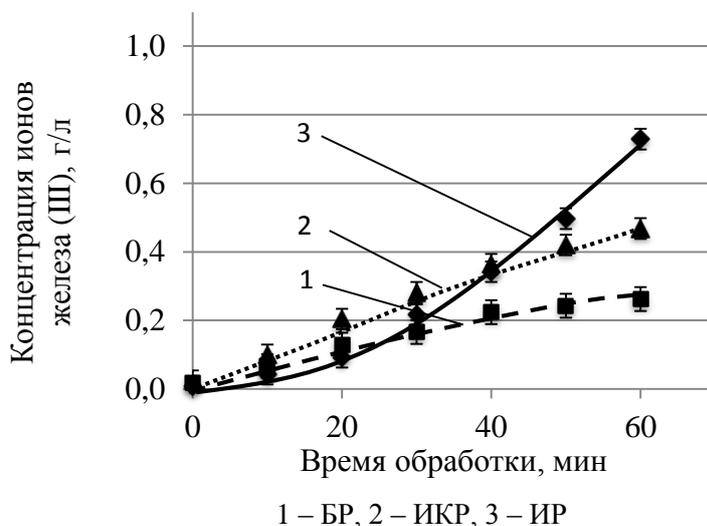


Рисунок 9 – Зависимости концентрации железа (III) от времени обработки. Концентрация ионов железа (II) 1 г/л, частота следования импульсов 900 с^{-1}

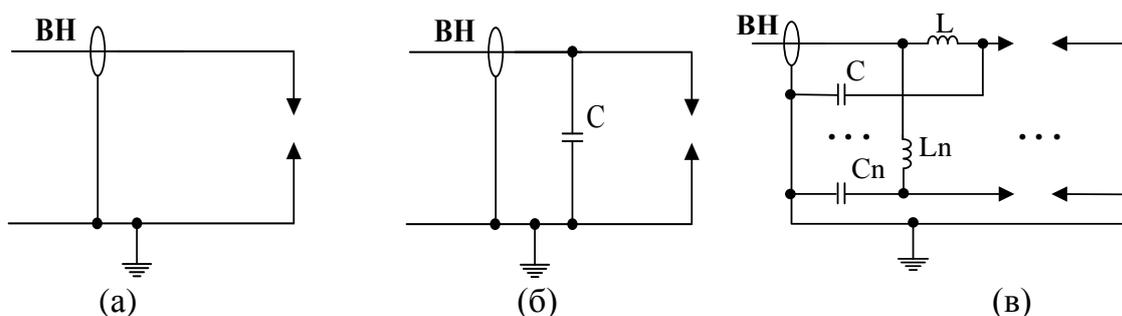
Импульсный барьерный разряд характеризуется наименьшей скоростью окисления железа. Повышение запасенной энергии генератора с 0,32 до 0,65 Дж приводит к росту скорости окисления железа более чем в 2 раза и повышению эффективности окисления железа в среднем на 25%, что обусловлено более эффективным вводом энергии в разрядный промежуток. Как было показано в главе 2, режимы согласования генератора и электроразрядного реактора существенно изменяются с ростом электрической проводимости растворов в результате шунтирования разрядного промежутка каплями раствора и увеличения поверхностной проводимости диэлектрических барьеров.

Импульсный коронный разряд отличается более высокой скоростью окисления железа по сравнению с БР (рисунок 9). При этом процесс окисления также ускоряется с увеличением энергии импульса. В случае ИКР увеличение запасенной энергии генератора с 0,32 до 0,65 Дж приводит к росту скорости окисления железа (II) на 30%.

Максимальная скорость окисления железа получена в **искровом разряде**. В условиях эксперимента скорость окисления возрастала с увеличением разрядного тока и количества искровых промежутков. Схемы подключения искровых промежутков приведены на рисунке 10.

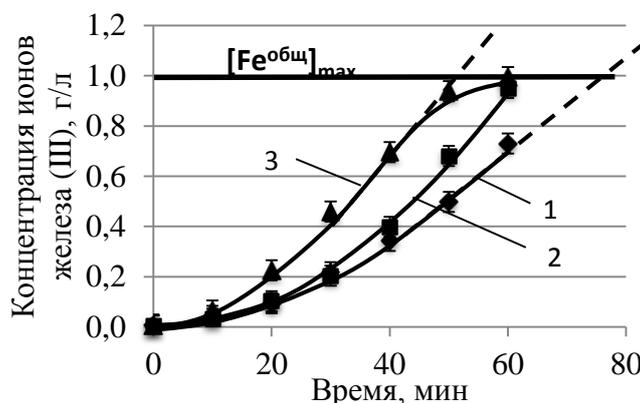
Зависимости концентрации железа (III) от времени обработки при различных параметрах искрового разряда приведены на рисунке 11. Увеличение разрядного тока достигалось путем подключения параллельно искровому промежутку обостряющего конденсатора емкостью 1650 пФ (рисунок 10, б). При этом ток разряда возрастал с 280 А до 640 А.

Увеличение количества разрядных промежутков ИР (рисунок 10, в) также приводило к росту скорости окисления железа. Для используемой электродной системы максимальное количество параллельных разрядных промежутков равнялось четырем.



ВН – высокое напряжение, L – катушка индуктивности номиналом 10 мкГн, C – емкость номиналом 1650 пФ, n – количество разрядных промежутков

Рисунок 10 – Схемы подключения искровых промежутков



1 – конфигурация электродов (рисунок 10, а), 2 – схема с обостряющим конденсатором (рисунок 10, б), 3 – схема с 4 разрядными промежутками (рисунок 10, в)

Рисунок 11 – Зависимости концентрации железа (III) от времени обработки при различных конфигурациях электродной системы искрового разряда

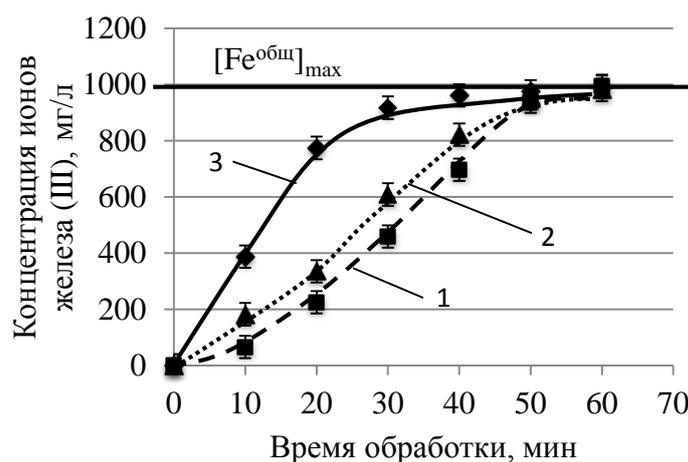
Эффективность окисления железа. В таблице 4 представлены сравнительные данные, характеризующие эффективность окисления железа в различных видах электрического разряда.

Таблица 4 – Удельные энергозатраты и эффективность окисления железа (II) в разных видах разряда

Вид разряда и конфигурация электродной системы	Начальная концентрация Fe (II), мг/л	[Fe], через 60 мин обработки, мг/л	Эффективность окисления Fe, г/кВт·ч	Удельные энергозатраты на окисление Fe, кВт·ч/кг
БР	1000	263	13,6	73,8
ИКР	1000	469	23,5	42,6
ИР (1 разрядный промежуток)	1000	730	36,5	27,4
ИР (4 разрядных промежутка)	1000	995	49,8	20,1
ИР (4 разрядных промежутка)	2500	1935	96,8	10,3

Как видно из таблицы 4, для искрового разряда характерна наибольшая скорость окисления железа в сернокислых растворах выщелачивания. В равных условиях эффективность окисления железа в ИР в 2 раза выше, чем в ИКР и в 3,5 раза выше, чем в БР. Увеличение начальной концентрации железа в растворе приводит к дальнейшему увеличению эффективности его окисления в ИР.

Последствие электроразрядной обработки. Установлено, что искровой разряд отличается длительным последствием (рисунок 12). При выдерживании растворов после обработки в контакте с кислородом в течение нескольких суток концентрация трехвалентного железа может возрасти в несколько раз.

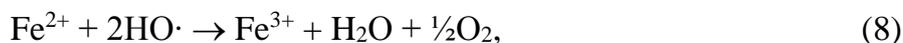


1 – во время обработки, 2 – через 24 часа, 3 – через 72 часа

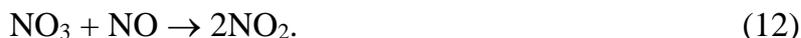
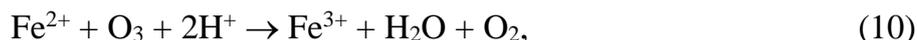
Рисунок 12. Динамика накопления ионов железа (III) во время электроразрядной обработки в ИР, через 24 и через 72 часа после ее прекращения. Концентрация ионов железа 1 г/л, запасенная энергия конденсатора 0,32 Дж, частота следования импульсов 900 с⁻¹

Для установления **механизма окисления железа** в электрических разрядах был проведен анализ химических реакций, протекающих в сернокислых растворах под их воздействием. Рассмотрены реакции окисления железа при взаимодействии с короткоживущими радикалами, озоном и азотными соединениями. Ниже приведены наиболее вероятные реакции, окисления железа.

Окисление короткоживущими частицами:



Окисление озоном:



Окисление оксидами азота и азотсодержащими ионами:



Наибольший интерес представляет установление механизма окисления железа в искровом разряде как наиболее эффективном. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать предположение о значительной роли азотсодержащих продуктов искрового разряда, что косвенно подтверждается наличием эффекта окислительного последействия. Озон и короткоживущие кислородные радикалы не могут инициировать длительные процессы окисления, так как время жизни короткоживущих радикалов не превышает сотен микросекунд, а озон в искровом разряде зарегистрирован не был.

Для проверки роли короткоживущих частиц были проведены эксперименты при вынесении искрового разряда из зоны диспергирования раствора. Искровой разряд был организован в отдельной камере, откуда воздух с продуктами разряда подавался в камеру смешения с сернокислым раствором (рисунок 13). Условия диспергирования и объемные скорости подачи раствора и воздуха в обоих случаях поддерживались одинаковыми. Было установлено, что вынесение разряда за пределы реакционной колонны не сказывается на скорости окисления железа (II), что свидетельствует о пренебрежимо малом влиянии радикальных частиц на процессы окисления ионов железа в искровом разряде.

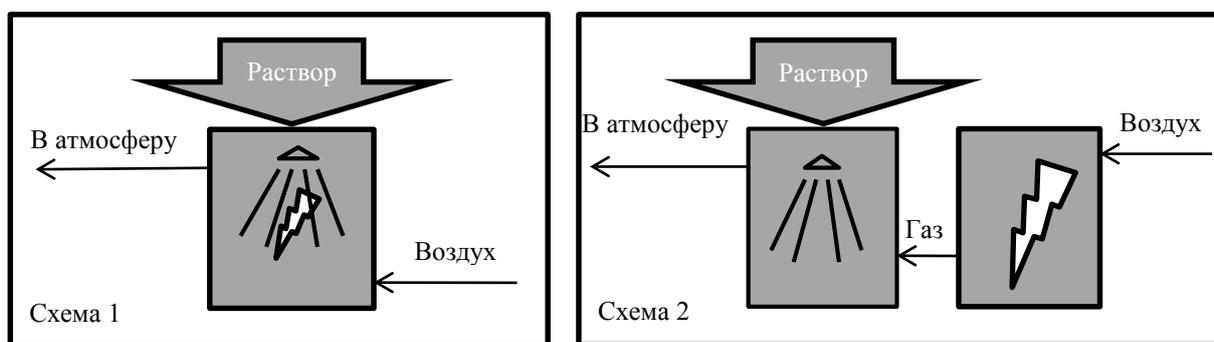
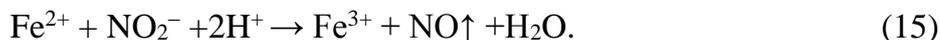


Рисунок 13 – Схема обработки раствора продуктами искрового разряда, вынесенного за пределы реакционной колонны

Анализ химических реакций и экспериментальных данных позволили сделать вывод о преимущественной роли нитрит-ионов в процессах окисления железа искровым разрядом. Был предложен **механизм окисления железа (II)**, согласно которому в электрическом разряде происходит диссоциация кислорода и азота воздуха с образованием моно- и диоксида азота. Эти продукты реагируют с водой, в результате чего образуются азотная и азотистая кислоты (реакции (5)–(7)). Кислотный остаток азотистой кислоты, нитрит-ионы, вступают в химическую реакцию с ионами двухвалентного железа с образованием газообразного монооксида азота:



Монооксид азота может регенерировать азотистую кислоту при взаимодействии с азотной кислотой:



При выходе газообразного монооксида азота из раствора он быстро окисляется до диоксида азота и вновь вовлекается в процесс окисления ионов железа. Таким образом реализуется каталитический механизм окисления ионов двухвалентного железа нитрит-ионами, образованными под действием электрического разряда.

Глава 4 посвящена исследованию процессов выщелачивания урана из вмещающей руды растворами, активированными электрическим разрядом.

Для обработки растворов выщелачивания использовался искровой разряд как показавший наибольшую эффективность окисления ионов железа в модельных сернокислых растворах. Выщелачивание проводилось с использованием стенда, схема которого представлена на рисунке 14. Обработанный раствор проходил через колонку выщелачивания, затем поступал в сорбционную колонку, где ионы урана избирательно сорбировались на ионообменной смоле; после этого раствор подкислялся путем добавления серной кислоты H_2SO_4 в концентрации 5 г/л, обрабатывался электрическим разрядом (в случае использования активированного раствора) и вновь подавался на орошение руды.

Обработка растворов осуществлялась перед каждым орошением руды с использованием установки, аналогичной приведенной в главе 2. Скорость просачивания раствора орошения составляла 2 л/сут. Масса урансодержащей руды составляла 10 кг. Объем обрабатываемых растворов равнялся 8 литрам. Параметры растворов приведены в таблице 5.

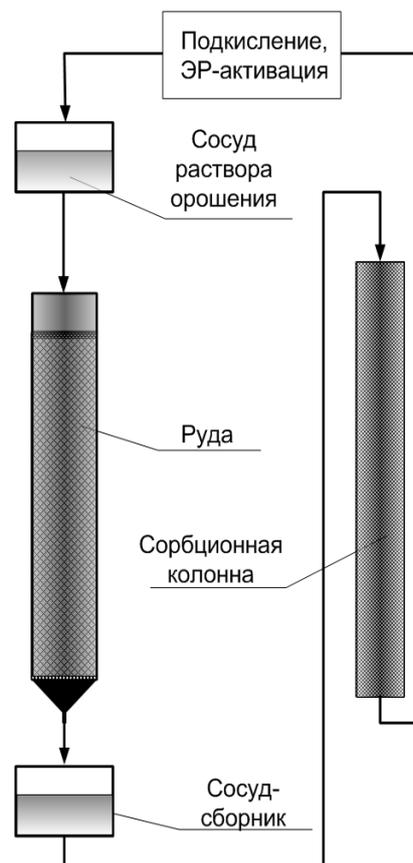


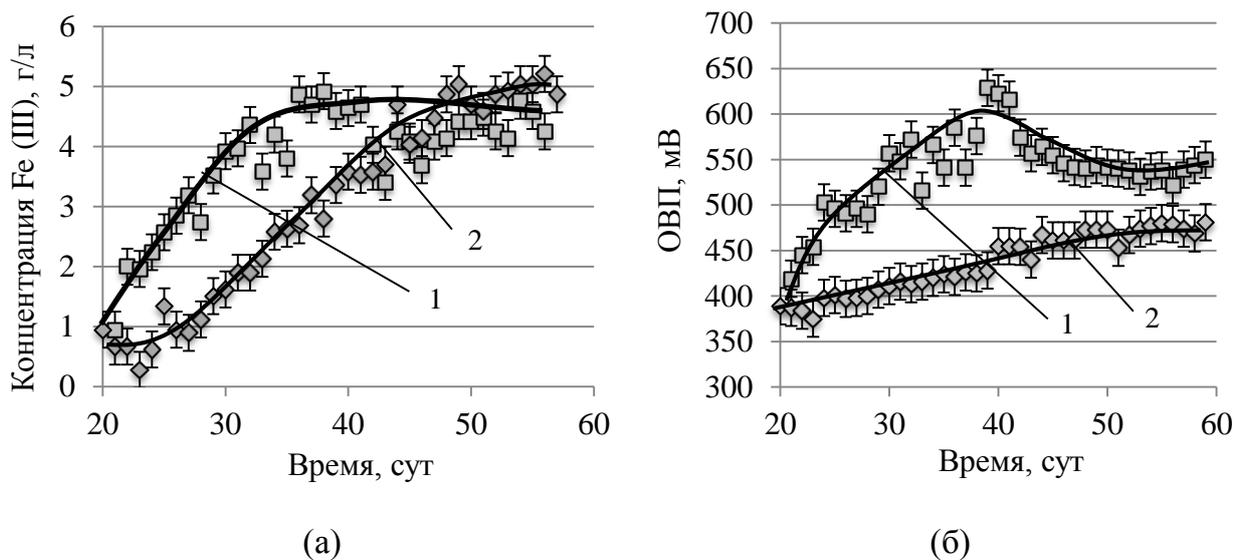
Рисунок 14 – Схема выщелачивания

Таблица 5 – Параметры растворов выщелачивания

№	Условия подготовки
Раствор 0	Водопроводная вода, $[H_2SO_4] = 5$ г/л
Раствор 1	Раствор 0 после выщелачивания и сорбции, обработанный искровым разрядом
Раствор 2	Раствор 0 после выщелачивания и сорбции без обработки

Перед выщелачиванием проводилось закисление рудной массы растворами серной кислоты концентрацией 30 г/л для вскрытия урановых минералов и снижения кислотоёмкости руды. Закисление продолжалось до достижения рН раствора на выходе из колонки выщелачивания 1,9–2,0. За время закисления было извлечено 55% урана, время закисления составило 20 суток. Активное выщелачивание проводилось растворами с концентрацией кислоты 5 г/л.

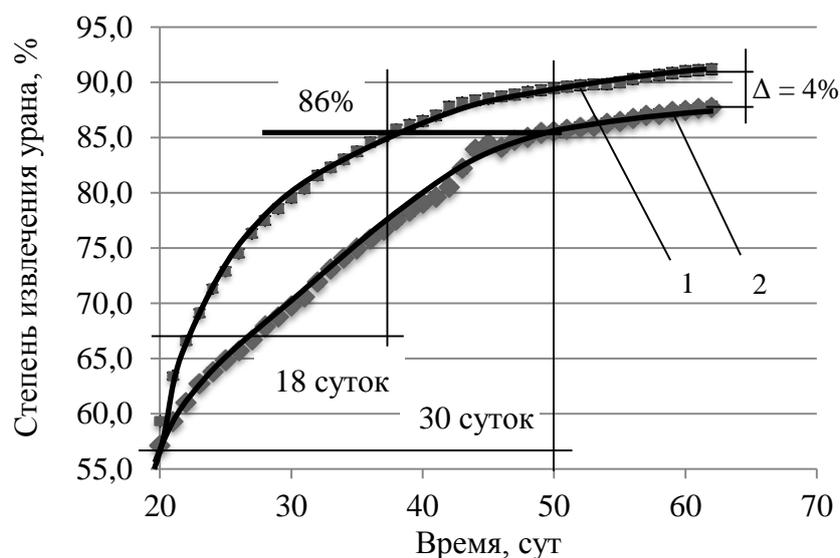
В ходе выщелачивания было установлено, что электроразрядная активация растворов позволяет окислить значительное количество ионов двухвалентного железа (рисунок 15а), что приводит к повышению ОВП растворов на 100–120 мВ (рисунок 15б).



1 – раствор, обработанный электрическим разрядом, 2 – необработанный раствор

Рисунок 15 – Зависимость концентрации ионов железа (III) (а) и ОВП (б) от времени выщелачивания

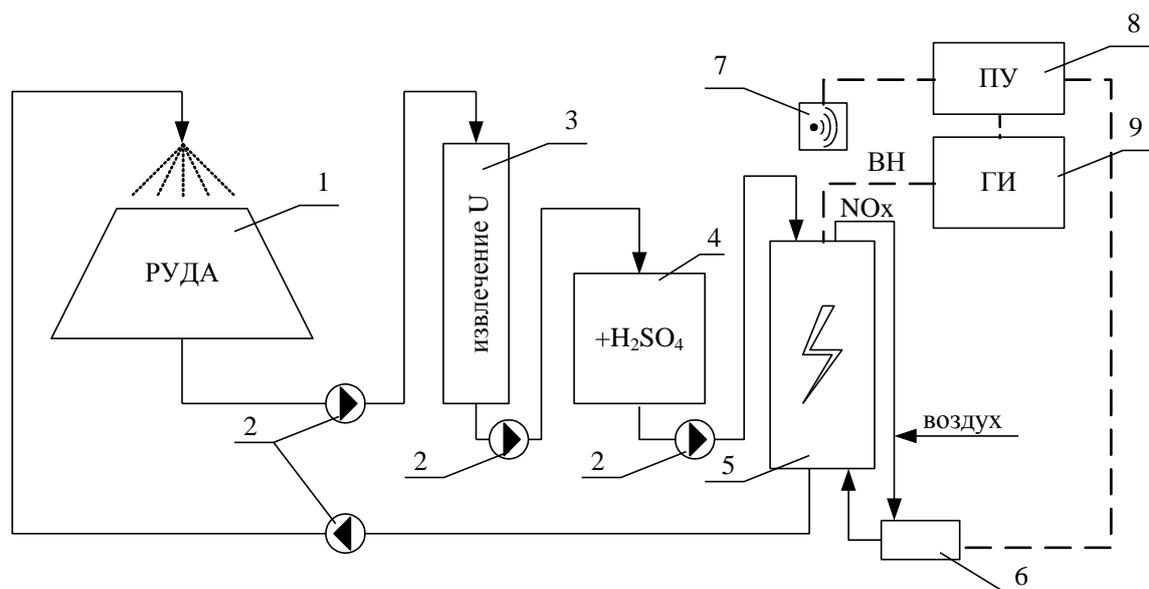
Установлено, что выщелачивание урана из руды растворами, обработанными электрическим разрядом, приводит к снижению времени выщелачивания в 1,5–2 раза и увеличению конечной степени извлечения урана на 4% (рисунок 16).



1 – раствор, обработанный электрическим разрядом, 2 – необработанный раствор

Рисунок 16 – Зависимость степени извлечения урана от времени выщелачивания

По результатам экспериментов предложена схема применения электроразрядного способа активации и регенерации растворов выщелачивания в технологическом процессе (рисунок 17).



1 – штабель урансодержащей руды, 2 – насосы, 3 – установка выделения урана из раствора (сорбция/экстракция/химическое осаждение), 4 – резервуар исходного раствора, в котором затем производится подкисление оборотных растворов, 5 – реактор электроразрядной обработки раствора, 6 – компрессор, 7 – анализатор содержания оксидов азота в воздухе, 8 – пульт управления, 9 – генератор импульсов

Рисунок 17 – Схема выщелачивания урана сернокислыми растворами, активированными электрическим разрядом.

Оценен экономический эффект от применения электроразрядного способа активации сернокислых растворов выщелачивания урана. Оценка выполнена рассчитан для удельных энергозатрат на извлечение урана 5,15 кВт·ч/кг железа,

стоимости электроэнергии 1,15 руб/кВт·ч и концентрации железа в технологических растворах 6 кг/м³. Сокращение времени выщелачивания и повышение степени извлечения урана обеспечивают положительный экономический эффект от электроразрядной обработки растворов. При объемах добычи урана методом кучного выщелачивания 150 т/г. и ЭР–обработке 600 м³/ч растворов выщелачивания экономический эффект в ценах 2013 года составил 7,5–7,9 млн. рублей в месяц.

Выводы

- Предложен способ обработки растворов импульсными разрядами в двухфазной среде. ЭР–обработка позволяет окислять железо в модельных серноокислых растворах выщелачивания урана. Наибольшая эффективность окисления, 96,8 г/кВт·ч, достигнута при обработке ИР ([Fe²⁺] = 2,5 г/л). При прочих равных условиях ([Fe²⁺] = 1 г/л) эффективность окисления в БР и ИКР ниже, чем в ИР в 3,5 и 2 раза, соответственно.
- Механизм окисления железа при ЭР–обработке растворов выщелачивания основан на взаимодействии железа в растворе с азотсодержащими продуктами разряда – нитрит–ионами. Процесс окисления железа при этом носит каталитический характер.
- По результатам работы предложен способ и технологическая схема выщелачивания урана с применением растворов обработанных электрическими разрядами, обеспечивающие достижение положительного экономического эффекта.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Публикации в изданиях из списка ВАК:

- 1 Яворовский Н.А., Корнев Я.И., Осокин Г.Е., Лобанова Г.Л., Литвиненко В.Г. Электроразрядная обработка растворов выщелачивания урана. Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. № 3, 2012. С. 162–167.
- 2 Осокин Г.Е., Корнев Я.И., Галанов А.И., Лобанова Г.Л., Яворовский Н.А., Ушаков В.Я. Окисление железа (II) в серноокислых растворах импульсным электрическим разрядом. Известия Вузов. Физика. Т. 55, № 6, 2012, С. 38–43.
- 3 I. Kornev, G. Osokin, A. Galanov, N. Yavorovskiy & S. Preis. Formation of Nitrite– and Nitrate–Ions in Aqueous Solutions Treated with Pulsed Electric Discharges. Ozone sci. eng. Vol. 35, 1, 2013. pp 22–30.
- 4 Корнев Я.И., Осокин Г.Е., Галанов А.И., Прейс С.В., Яворовский Н.А. Влияние электропроводности растворов на характеристики и состав продуктов импульсных разрядов в водо–воздушной среде. Известия Вузов. Физика. Т. 55, № 6/2, 2012, С. 199–207.

Другие публикации:

- 5 **Осокин Г.Е.** Образование оксидов азота в электрических разрядах / Осокин Г.Е., Корнев Я.И. // Труды VI-ой междунар. конф. студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» ПРФН-2009. – Томск. С. 739–741.
- 6 **Осокин Г.Е.** Электроразрядная активация технологических растворов / Осокин Г.Е. // Матер. V-ого Международного научно-практического семинара «КарлсТом 2010» – Томск. С. 41–47.
- 7 **Осокин Г.Е.** Образование оксидов азота в импульсном барьерном разряде / Осокин Г.Е., Девянин Д.С. // Труды VII-ой междунар. конф. студентов и молодых «Перспективы развития фундаментальных наук» ПРФН-2010. – Томск. С. 347–349.
- 8 **Осокин Г.Е.** Накопление азотсодержащих ионов в технологических растворах при электроразрядной обработке / Осокин Г.Е., Корнев Я.И. // Материалы VIII-ой междунар. конф. студентов и молодых «Перспективы развития фундаментальных наук» ПРФН-2011. – Томск. С. 356–358.
- 9 **Осокин Г.Е.** Генерация азотсодержащих частиц импульсными электрическими разрядами в водо–воздушной среде / Осокин Г.Е., Корнев Я.И. // Матер. I-ой междунар. Российско–Казахстанской конф. РКХХТ-2011. – Томск. С. 131–134.
- 10 **Осокин Г.Е.** Окисление железа в серноокислых растворах импульсными электрическими разрядами / Осокин Г.Е., Корнев Я.И. // Матер. XVII-ой междунар. научно–практической конф. студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» СТТ– 2011. – Томск. С. 102–104.
- 11 **Kornev J., Osokin G., Galanov A., Yavorovskiy N., Preis S.** Accumulation of nitrogen-based ions during water treatment by electric discharges. Материалы VIII международного симпозиума "International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy" ISNTP–8. – Камаре–сюр–Мер, Франция. S6-X1. С.1-6.
- 12 **Yavorovsky N.A., Ushakov V.Ya., Osokin G.E., Kornev Ya.I.** Electrical discharge application in extracting of uranium from ores. Материалы 8-ой международной конференции “Technical and Physical Problems of Power Engineering” ICTPE–2012. – Фредрикштад, Норвегия. С.
- 13 **Осокин Г.Е.** Активация растворов выщелачивания урана импульсными электрическими разрядами / Осокин Г.Е. // Материалы XVIII-ой международной научно–практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» СТТ– 2012. – Томск. С. 85–86.
- 14 **Осокин Г.Е.** Импульсный электрический разряд в процессах выщелачивания урана / Осокин Г.Е. // Матер. отраслевой научно–технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности» ТААЭП-2012. – Северск.
- 15 **Осокин Г.Е.** Окисление железа в серноокислых технологических растворах импульсным электрическим разрядом / Осокин Г.Е. // Матер. междунар. конф. по химической технологии ХТ’12. – Москва. Т. 2. С.739–741.