© Э.И. Богуславский,
Н.Н. Смирнова, 2006

УДК 658.264.26:622.532

Э.И. Богуславский, Н.Н. Смирнова

ГИДРОГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫЕ ТЕПЛОНАСОСНЫЕ УСТАНОВКИ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ

Семинар № 18

История использования естественного тепла недр Земли насчитывает несколько тысячелетий. Широкий практический интерес к развитию геотермальной энергетики проявился с начала 70 годов в связи с известным энергетическим кризисом. Все возрастающий интерес мировой общественности к экологическим проблемам, особенно принятие Киотского соглашения в значительной мере содействовал развитию экологически чистого геотермального источника энергии.

Важными событиями в развитии геотермальной энергетики следует счи-тать: освоение циркуляционных технологий, бинарного цикла производства электроэнергии и, в последние годы - широкое использование тепловых насосов на базе грунтовых (скважинных) теплообменников.

Тепловые насосы привели к настоящей революции в прямом использовании геотермальной энергии и позволили освоить для нужд теплоснабжения с помощью грунтовых теплообменников тепловую энергию самых верхних горизонтов литосферы на глубинах до 200-300 м.

По обобщающим материалам Мирового геотермального конгресса 2005 (WGC 2005) [1] 71 страна, сообщили о прямом использовании геотермальной энергии, что является существенным увеличением по отношению к 2000 г. - 58 стран и 1995 - 28 стран.

Установленная тепловая мощность прямого использования в конце 2004 составила 27 825 МВт, это двойное увеличение по сравнению с 2000 г. Годовой прирост составил 12,9 %. Используемая тепловая энергия увеличилась против 2000 г. почти на 40% и составила - 261 418 ТДж/год (72 622 ГВт.ч/год), прирост составил 6,5 % ежегодно.

Распределение тепловой энергии, по направлениям использования:

- 33 % для геотермальных тепловых насосов,
- 29 % для плавательных бассейнов (включая бальнеологию),
- 20 % для нагревания помещений (из них 77 % для теплоцентралей),
- 7,5 % для оранжереи и открытого нагревания грунтов,
- 4 % для подачи теплоты в производственные процессы,
- 4 % для аквакультур,
- <1 % для сельскохозяйственной сушки,
- <1 % для таяния снега и охлаждения,
- <0,5 % для других целей использования.

Растущая популярность геотермальных (грунтовых) тепловых насосов имела самое существенное воздействие на эти данные. Ежегодное использование энергии для них росло со скоростью

30,1 % по сравнению с пятью прошлыми годами и 19,5 % - по сравнению с десятью прошлыми годами. Почти все приповерхностные системы созданы для жителей Северной Америки и Европы. Количество стран увеличилось с 26 - в 2000 г. до 32 стран – в 2005 г.

Эквивалентное число установленных систем с тепловой мощностью 12 кВт (типичной для американских и западноевропейских домов) - приблизительно 1,3 миллиона. Мощность индивидуальных систем находится в диапазоне от 5,5 кВт - для жилого дома до больших объектов по 150 кВт - для коммерческого и муниципального учреждения. В Соединенных Штатах большинство систем применяется для пикового охлаждения, они используют в среднем только 1000 часов предельной нагрузки ежегодно (коэффициент использования 0,11). В Европе большинство систем применяются для нагрузки теплоснабжения и, зачастую, она достигает базовой нагрузки равной органическому топливу. В результате эти системы могут работать с предельной нагрузкой от 2000 до 6000 часов ежегодно (коэффициент использования от 0,23 до 0,68).

Несмотря на широкое промышленное применение геотермальных приповерхностных теплонасосных установок (ГПТНУ) в Мире, технология извлечения и использования теплоты приповерхностных слоев недр еще полностью не устоялась и продолжается ее активное развитие. Это, прежде всего, связано с большим многообразием характеристик и типов приповерхностных геотермальных ресурсов. Существенное значение имеет быстрый темп развития и совершенствования теплонасосного оборудования. Важное значение имеет разработка новых конструкций и материалов скважинных теплообменников. Сказывается отсутствие серьезного опыта применения этой технологии в неблагоприятных природных условиях: весьма низкие зимние температуры и продолжительные периоды их стояния, условия вечной мерзлоты и др.

Весьма разнообразны направления использования тепловой продукции ГПТНУ и специфика потребителей. В этом отношении можно выделить:

- отопление и горячее водоснабжение индивидуальных домов;
- теплоснабжение и кондиционирование индивидуальных домов;
- теплоснабжение и кондиционирование многоэтажных жилых домов;
- теплоснабжение и кондиционирование школ, больниц и других муниципальных зданий;
- теплоснабжение и кондиционирование офисов, малых предприятий;
- теплоснабжение и кондиционирование жилых массивов или групповых строений;
- оттаивание снежного покрова на тротуарах и проезжей части дорог;
- другие направления использования.

В связи со всем этим трудно предложить завершенную классификацию технологии ГПТНУ, поэтому предлагается классификация технологических принципов этих установок (рис. 1).

Больше чем 20 лет назад в Европе утвердилась концепция этой технологии, так же как общепринятого типового проекта и инсталляционных критериев. Типичная ГПТНУ с буровой скважиной показан на рис. 2. Эти системы требуют для каждого kВт.ч нагревания или охлаждения расхода 0,22-0,35 kВт.ч электроэнергии.

Верхняя толща пород от нейтрального слоя до глубин 200-300 м по температурным параметрам связана с формами переноса теплоты из внутренних или

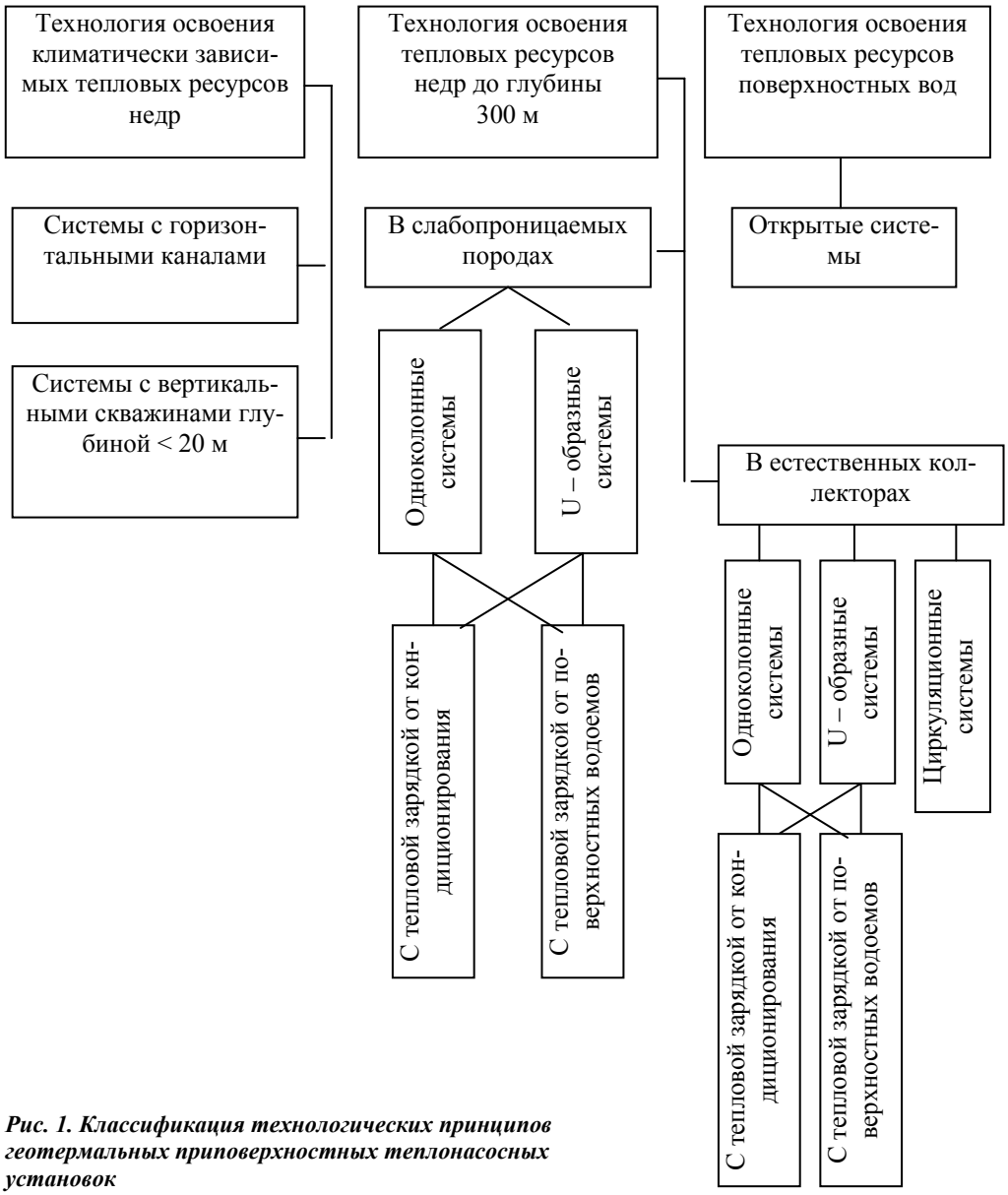


Рис. 1. Классификация технологических принципов геотермальных приповерхностных теплонасосных установок

глубинных источников и, почти в полной мере, определяются геологическими, геотермическими и гидрогеологическими свойствами недр.

В условиях слабопроницаемых пород или малых скоростей фильтрации базовой составляющей извлечения геотермальных ресурсов является кондуктивный теплоперенос. При высокой обводненности пород и достаточных скоростях фильтрации – конвективный теплоперенос. Определенную добавку к теплосодержанию при-поверхностного слоя пород дает активность гидротермальной деятельности и проявления повышенно-

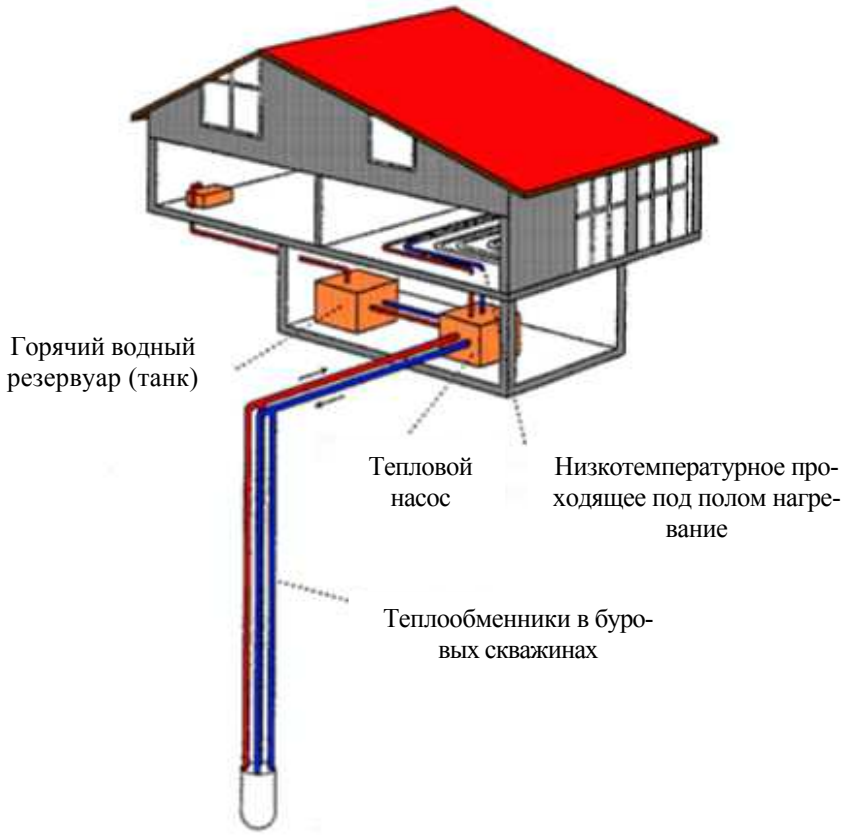


Рис. 2. Типичное применение домашней системы теплоснабжения с геотермальным тепловым насосом в Центральной Европе (глубина скважин ≥100 м)

го теплового потока, как функции вулкани-ческой деятельности.

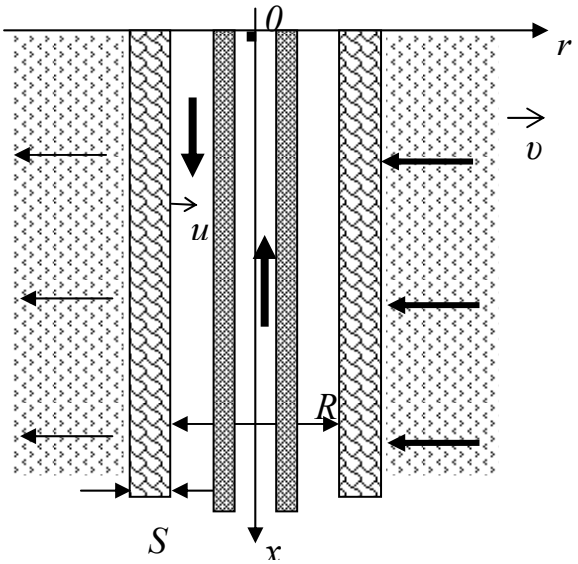
Весьма эффективны ГПТНУ в естественных коллекторах с относительно высокими скоростями фильтрации пластового флюида. Расчет и оптимизация параметров этих установок довольно сложная задача тепломассопереноса.

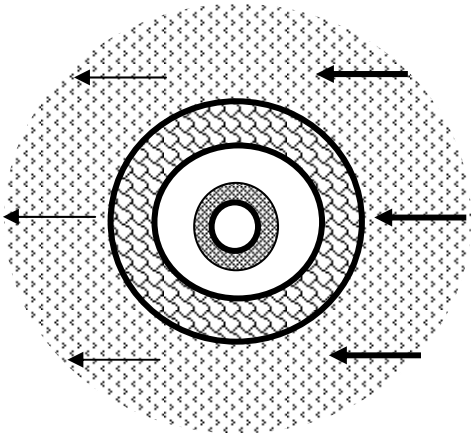
Физической моделью этой задачи является теплообмен при течении жидкости внутри цилиндра, поперечно обтекаемого жидкостью фильтрующейся через неподвижный зернистый слой (рис. 3, 4).

Математическое описание процесса:

Условные обозначения:

τ - время; t - температура теплоносителя в скважине; u - скорость движения теплоносителя в скважине; υ – скорость фильтрации в слое; x - координата по направлению движения теплоносителя; r - текущий радиус скважины; $\bar{t}$ - среднее значение температуры теплоносителя в скважине; t_0 - температура теплоносителя на входе; t_R - температура на внутренней стенке скважины; $T_П$ - температура пород; $\rho_ж$ - плотность жидкости; $\lambda_ж$, $\lambda_ф$ - теплопроводность жидкости в скважине и в окружающих породах; $C_ж$, $C_ф$ - теплоемкости жидкости в скважине и в окружающих породах; d, R





- внутренний диаметр и радиус скважины; q - удельный тепловой поток из массива в скважину; δ - толщина трубы (изоляции); μ - коэффициент вязкости жидкости; μ_n - корни характеристического уравнения; k_T - коэффициент теплопередачи; a - коэффициент теплоотдачи от внутренней стенки скважины; $a_П$ - коэффициент теплоотдачи между внешней стенкой и набегающим потоком в проницаемой среде; $\lambda_{из}$ - теплопроводность изоляции; ν – коэффициент кинематической вязкости; a_T – коэффициент температуропроводности; $\eta(\tau^*)$ – функция Хевисайда.

Дифференциальное уравнение теплопроводности для температуры теплоносителя в скважине с учетом ее изменения во времени, по направлению движения и в направлении перпендикулярном стенке скважины:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + u\frac{\partial t}{\partial x} = \frac{\lambda_ж}{C_ж \rho}\cdot\left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial t}{\partial r}\right)$$

(1)

Приток тепла в скважину начинается с момента прихода гидроди-намической волны в данную точку x, т.е. при $\tau = \frac{x}{u}$.

Обозначив текущее время

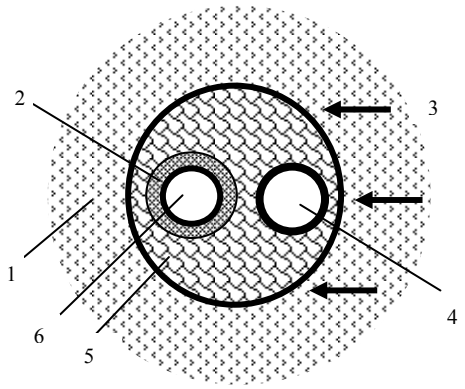


Рис. 4. Физическая модель конвективного теплообмена в кольцевом пространстве при эксплуатационных колоннах: 1 – фильтрующие породы; 2 – теплоизоляция внутренней трубы; 3 – направление фильтрационного потока; 4 - эксплуатационная труба для нагревания технического теплоносителя; 5 – заполнитель между обсадной колонной и ставами эксплуатационных труб; 6 – эксплуатационная труба для выдачи нагретого теплоносителя

$\tau^* = \tau - \dfrac{x}{u}$, перейдем в систему отсчета x, τ^*.

Уравнение для температуры теплоносителя:

$$u\frac{\partial t}{\partial x} = \frac{\lambda_ж}{C_ж \rho}\cdot\left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial t}{\partial r}\right),$$

$$\left(\tau \ge \frac{x}{u}; \qquad \tau^* \ge 0\right) \qquad (2)$$

Краевые условия к уравнению теплопроводности задаются, как условия сопряжения тепловых потоков на стенке скважины через коэффициент теплопередачи:

$$-\lambda_ж \left.\frac{\partial t}{\partial r}\right|_{r=R} = k_Т\left(\bar{t} - T_П\right). \qquad (3)$$

В центре скважины: $\dfrac{\partial t}{\partial r} = 0$ при $r = 0$.

Коэффициент теплопередачи для трубчатых разделяющих поверхностей с многослойной цилиндрической изоляцией в общем случае рассчитывается по формуле:

$$k_T = 2\pi L\left[\frac{1}{\alpha R} + \sum_{i=1}^{n}\frac{1}{\lambda_i}\ln\left(\frac{R_{i+1}}{R_i}\right) + \frac{1}{\alpha_П R_П}\right]^{-1} \qquad (4)$$

Цилиндрическая изоляция уменьшает тепловой поток, если $\lambda_{из}<R_{из}\alpha$.

В случае $R_{i+1} \cong R_i+\delta_{из}$ ($\delta_{из}$ - мало) и $\lambda_{из}>>R_{из}\alpha$, коэффициент теплопередачи определяется условиями на внутренний и внешний границе скважины т.е.:

$$K_T = 2\pi L\left[\frac{1}{2R} + \frac{1}{\alpha_П R_П}\right]^{-1} \qquad (5)$$

Полагая $a = \dfrac{\lambda_ж}{\rho_ж C_ж u}$, перепишем задачу, краевые и начальные условия в следующем виде:

$$\frac{\partial t}{\partial x} = a\left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial t}{\partial r}\right). \qquad (6)$$

$q = const$, при $r = R$, $\dfrac{\partial t}{\partial r} = 0$ при $r = 0$.

$t = t_0$ при $x = 0$, $q = 0$ при $\tau^* \le 0$.

Решение этого уравнения имеет вид:

Исходные данные для расчетов

Величина	Единица измерения	Значение
Коэффициент кинематической вязкости	$м^2/с$	0,000001
Коэффициент температуропроводности	$м^2/с$	1,4E-07
Расход теплоносителя через став труб	$м^3/час$	0,2 – 2,0
Расстояние между стенками скважины и трубы	м	0,04
Диаметр обтекаемого элемента пород	м	0,033
Теплопроводность окружающих скважину пород	Вт/м*К	2,5
Диаметр скважины (контура отбора теплоты)	м	0,2 - 0,5
Теплопроводность жидкости в трубе	Вт/м*К	0,57
Плотность жидкости	$кг/м^3$	1000
Удельная теплоемкость жидкости	Дж/кг*К	4190
Температура пород на забое скважины	^oC	10
Температура теплоносителя на входе в трубу	^oC	1
Длина скважины	м	100
Смещение стенки теплоотборной трубы от центра скважины	м	0,03
Теплопроводность окружающих трубу пород	Вт/м*К	2,7
Скорость фильтрации в слое	м/сутки	10

$$t(t,x)=\left\{t_0+\left(\frac{qR}{\lambda_ж}\right)\left[\frac{2ax}{R^2}-\frac{1}{4}\left(1-\frac{2r^2}{R^2}\right)\right]-\right.$$

$$\left.-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2}{\mu_n^2 J_0(\mu_n)}J_0\left(\mu_n\frac{r}{R}\right)\exp\left(-\mu_n\frac{2ax}{R^2}\right)\right\}\times$$

$$\times\eta(\tau^*) \qquad (7)$$

В стабилизированном случае, когда тепловые слои сомкнулись

$$t(r,x)=t_0+\left\{\frac{qR}{\lambda_ж}\left[\frac{2ax}{R^2}-\frac{1}{4}\left(1-\frac{2r^2}{R^2}\right)\right]\right\}\eta(\tau^*) \qquad (8)$$

Средняя объемная температура теплоносителя:

$$\bar{t}=\frac{2}{R^2}\int_0^R t_r d_r=$$

$$=\frac{2}{R^2}\int_0^R\left[t_0+\frac{2qax}{\lambda_ж R}-\frac{qR}{4\lambda_ж}\left(1-\frac{2r^2}{R^2}\right)\right]rdr=$$

$$=t_0+2q\frac{ax}{\lambda_ж R} \qquad (9)$$

Тепловой поток через стенку трубы: $q=k_T\left(\bar{t}-T_П\right)$

Используя полученное выражение для $\bar{t}$, можно записать:

$$q=k_T\left(t_0+2q\frac{ax}{\lambda_ж R}-T_П\right) \qquad (10)$$

или $$q=\frac{k_T\left(t_0-T_П\right)}{\left(1-\frac{2k_T ax}{\lambda_ж R}\right)} \qquad (11)$$

Для безразмерной температуры теплоносителя в скважине:

$$\theta=\frac{t(r,x)-t_0}{t_0-T_П}=$$

$$=\left\{\frac{k_T R}{\lambda_ж\left(1-\frac{2k_T ax}{\lambda_ж R}\right)}\left[\frac{2ax}{R^2}-\frac{1}{4}\left(1-\frac{2r}{R^2}\right)^2\right]\right\}\times$$

$$\times\eta(\tau_ж) \qquad (12)$$

Тепломассообмен цилиндра, поперечного обтекаемого жидкостью, фильтрую-

щейся через неподвижный зернистый слой, определяется формулой [2]:

$$Nu = 0{,}45\ \mathrm{Re}^{0{,}7}\ \mathrm{Pr}^{0{,}4} \qquad (13)$$

Числа Нуссельта *Nu и* Прандтля рассчитываются по диаметру элемен-та засыпки. Формула справедлива в диапазоне чисел: $Pr = 0{,}7 \div 2000$; $Re = = 1 \div 1000$.

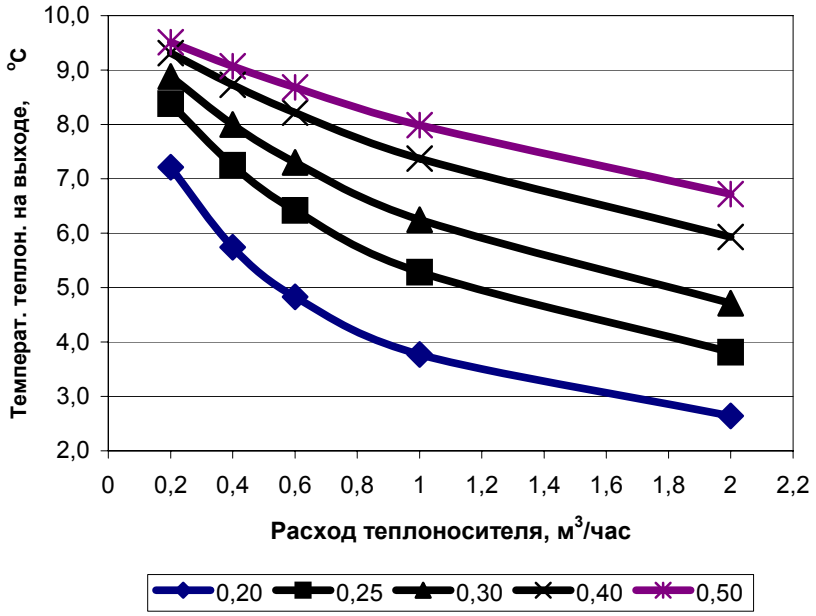


Рис. 5, а. Зависимость температуры теплоносителя на выходе из модуля приповерхностной гидрогеотермальной системы от его расхода при центральном расположении трубопровода в скважинах диаметром 0,2-0,5 м, глубиной 100 м и температурой на забое 10 °С

Рис. 6, а. Зависимость температуры теплоносителя на выходе из модуля приповерхностной гидрогеотермальной системы от его расхода при U-образном расположении трубопровода в скважинах диаметром 0,2-0,5 м, глубиной 100 м и температурой на забое 10 °С

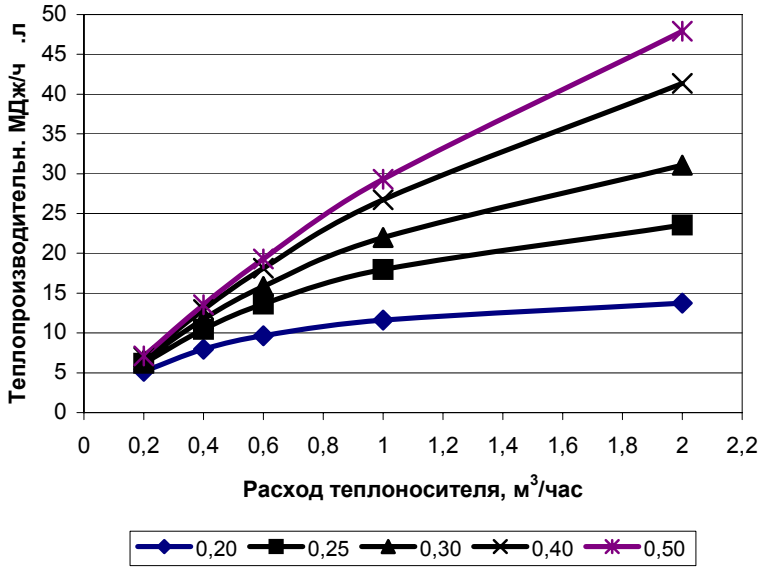


Рис. 5, б. Зависимость теплопроизводительности модуля при тех же условиях

Здесь: $Nu = \frac{\alpha_П d_ч}{\lambda_a}$, $\mathrm{Re} = \frac{ud}{\nu}$, $\mathrm{Pr} = \frac{ar}{\nu}$.

Отсюда коэффициент теплоотдачи на внешней стенке трубы:

$$\alpha_П = \frac{Nu\lambda_ф}{d_ч}$$

Так как $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda_ж} = 3{,}66 = const$,

коэффициент теплоотдачи внутренней стенки трубы для стабилизированного течения:

$$\alpha = \frac{3{,}66\,\lambda_ж}{d} \qquad (14)$$

Для модулей приповерхностной геотермальной системы с центральным (рис. 3) и U-образным (рис. 4) типом эксплуатационных колонн были разработаны алгоритмы инженерных расчетов температур на выходе из систем и теплопроизводительностей модулей. На их базе созданы и реализованы на компьютере Программы, позволившие при исходных данных (таблица) установить зависимости температур на выходе и теплопроизводительностей модулей геотермальных приповерхностных систем от задаваемых расходов технического теплоносителя (рис. 5-6).

Выводы

1. Разработана теоретическая база инженерных расчетов процессов массопереноса в сложных геотермальных приповерхностных установках индивидуального теплоснабжения.

2. Созданы алгоритмы и программы компьютерных расчетов параметров и показателей этих установок.

3. Установлены зависимости температуры на выходе и теплопроизводительности при центральном и U-образном расположении трубопровода в скважинах модулей геотермальных приповерхностных систем индивидуального теплоснабжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *John W. Lund, Derek H. Freeston, Tonya L. Boyd.* World-Wide Direct Uses of Geothermal Energy 2005. World Geothermal Congress 2005. Antalya, Turkey, 24-29 April 2005.

2. *Кутателадзе С.С.* Теплопередача и гидродинамическое сопротивление. – М.: Энергоатомиздат. 1990.

Коротко об авторах

Богуславский Эмиль Иосифович – заведующий кафедрой, профессор, доктор технических наук, действительный член РАЕН,

Смирнова Нина Николаевна – доцент, кандидат физико-математических наук,

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет).

© С.А. Яшин, Б.О. Дуйсебаев, К.Д. Полиновский, Г.С. Батыршаева, М.А. Ахметов, 2006

УДК 622.7

С.А. Яшин, Б.О. Дуйсебаев, К.Д. Полиновский, Г.С. Батыршаева, М.А. Ахметов

К ВОПРОСУ О ПРЕИМУЩЕСТВАХ МАЛОРЕАГЕНТНОГО МЕТОДА ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ УРАНА ИЗ РУД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КОФФИНИТА

Семинар № 18

Коффинит является одним из наиболее распространенных экзогенных (гидрогенных) минералов урана, отрабатываемых способом ПВ.

Известно [1], что в зависимости от условий образования, коффинит обычно ассоциируется с уранинитом и настураном (при образовании на резкоглеевом редокс-барьере) либо с чернями (на сероводородном и слабоглеевом редокс-барьерах). По данным [2], в настуранах обычна примесь коффинита и наоборот.

Согласно [2, 3], подземные воды часто содержат гель кремнекислоты, при этом уранил-ион UO_2^{2+} в щелочной среде образует растворимые комплексы с ионом $H_3SiO_4^-$. В частности, в бассейне Тянь-Шаня миграция урана происходит не только в виде $[UO_2(CO_3)_x]^{-2x+2}$, а также в виде адсорбата алюмосиликатных гидрозолей, близких по составу к иллитам. На редокс-барьере из подземных вод данного состава осаждается преимущественно не настуран, а коффинит.

По этой причине практически все урановые месторождения Южного Казахстана, содержат большое количество коффинита. Доля коффинита в урановой минерализации составляет на этих месторождениях от 42 % (Мынкудук) до 95 % (Уванас).

Поведение урана при ПВ в значительной мере зависит как от минерального состава месторождения, так и от его типа и возраста. Например, согласно [4], лучше всего растворяются черни и окисленные минералы, хуже – уранинит и смолка. При этом минералы U^{4+} (уранинит, настуран, коффинит) эффективно растворяются только в присутствии окислителей.

Согласно [1, 3, 4], при внедрении кислородсодержащих карбонатных вод в зону оруденения выщелачивание черней и настурана происходит, как правило, при pH = 7,5-8, тогда как растворение коффинита возможно только при pH>8, т.к. при pH≤8 реакция протекает с образованием свободной кремнекислоты, пассивирующей его поверхность, что приводит к резкому замедлению процесса:

$$USiO_4 + 2MeHCO_3 + [O] = Me_2[UO_2(CO_3)_2] + H_2SiO_3 \quad (1)$$

При pH>8 кремнекислота уносится в виде растворимых силикатов:

$$USiO_4 + 2Me_2CO_3 + [O] =$$

$=Me_2[UO_2(CO_3)_2] + Me_2SiO_3$ (2)

Таким образом, эффективное карбонатное выщелачивание коффинита возможно только в сильнощелочных водах (при pH>10).

Следует отметить, что уравнения (1, 2) отражает только конечный результат выщелачивания коффинита. Фактически, по данным [2], окисление урана в коффините протекает с образованием настурана и кремнезема – сначала образуются псевдоморфозы окисленного настурана по коффиниту, при продолжении окисления происходит вынос урана в виде уранил-иона.

Согласно [6], в 1986-1999 г. на ряде месторождений Узбекистана (Кендык-тюбе, Тохумбет, Улус) успешно проводились опытно-промышлен-ные работы по подземному выщелачиванию урана по кислотно-бикарбо-натной схеме с подачей в пласт газообразного окислителя (кислорода воздуха) pH закачных растворов составлял 4,5-7,2, откачных – 6,2-7,8. Процесс выщелачивания протекал с высокой эффективностью (достигнута степень извлечения урана 79-86 %). В то же время опыт применения данной технологии на месторождении Заречное Южно-Казахстанской области оказался совершенно неудачным. При этом основные природно-геологичес-кие характеристики всех этих месторождений одинаково благоприятны и близки друг к другу. Единственным существенным различием было то, что урановая минерализация на месторождении Заречное была на 75 % представлена коффинитом, а на остальных месторождениях доля коффинита составляла не более 5 %, а основными минералами были настуран и урановые черни (65-75 %). В результате возобладало мнение о необходимости применения на месторождении Заречное жесткой сернокислотной технологии.

В настоящем исследовании предпринята попытка доказать, что для выщелачивания высококоффинитных месторождений более целесообразно применение не жесткой, а мало-реагентной сернокислотной технологии.

Очевидно, что низкая растворимость коффинита в окислительных карбонатных водах в интервале pH = = 6-8 вызвана тем, что выделяющаяся при протекании реакции (1) кремнекислота пассивирует коффинит.

Рассмотрим механизм растворения коффинита более подробно. Согласно [7], по отношению к кислотам силикатные минералы принято разделять на три группы:

1) растворимые с образованием геля кремнекислоты;

2) разлагаемые с образованием кремнезема в виде негелеобразного остатка;

3) практически неразлагаемые (кислотостойкие).

Неоднократные попытки связать растворимость силикатов с их составом, структурой кристаллической решетки или ее энергетическими параметрами не привели к необходимым результатам и позволили выявить лишь некоторые частные закономерности.

Кислотостойкость силикатных стекол и полевых шпатов объясняют образованием защитной пленки на поверхности минерала в результате ионообменного взаимодействия на поверхности минерала его катионов с ионами водорода в растворе. Такой механизм убедительно подтвержден экспериментально, но он едва ли может быть перенесен на силикаты некаркасной структуры, в частности, коффинит, который является ортосиликатом с изолированными тетраэдрами SiO_4 и в окислительных условиях легко растворяется даже в сильно разбавленных кислотах с образованием геля кремнекислоты. Согласно [8], коф-

финит, наряду с настураном, является одним из наиболее легко выщелачиваемых минералов U^{4+}.

Согласно [8], стадиями процесса выщелачивания являются:

1. диффузионный перенос реагента сквозь жидкость к поверхности твердой фазы;
2. диффузионный перенос реагента сквозь слой твердого продукта реакции;
3. химическая реакция;
4. диффузионный перенос растворенного вещества сквозь слой твердого продукта реакции;
5. диффузионный перенос растворенного вещества сквозь жидкость от поверхности твердой фазы.

При наличии твердого продукта реакции лимитирующими стадиями процесса являются вторая и четвертая (внутренняя диффузия). При этом степень экранирования твердым продуктом реакции исходной твердой фазы определяется критерием Пиллинга-Бедвордса $К_{ПБ}$ (соотношением объема образующейся твердой фазы к объему исходной твердой фазы).

Вычислить объем образующейся твердой фазы для коффинита проблематично, поскольку плотность свежеосажденных гелей, в зависимости от условий образования, может колебаться в очень широких пределах. Факт нулевого извлечения урана из коффинита на месторождении Заречное при использовании рабочих растворов с pH = 5,2-6,7 дает основания полагать, что при данных условиях имело место значение $К_{ПБ} \geq 1$.

Известно [5, 9], что в водных растворах кремний присутствует в виде ионов (главным образом $SiO_3^{2-} + H_2SiO_4^{2-}$), молекулярной форме $Si(OH)_4 = SiO_2 \times 2H_2O$ либо в виде золя. Растворимость кремнекислоты в молекулярной форме не зависит от pH и составляет при 20 ^{0}C 100-110 мг/л, а при 25 ^{0}C 124 мг/л. Устойчивость золя максимальна в интервале pH = 1,7-2,5 (при 20-30 ^{0}C) и минимальна в интервале pH = 5-7, а заметная диссоциация кремнекислоты наблюдается только в сильнощелочной среде. Поэтому растворимость кремнекислоты минимальна в нейтральной среде (при pH = 5-8 составляет 100-130 мг/л), в щелочной среде с ростом pH возрастает непрерывно (до 490 и 1120 мг/л при pH = 10,26 и 10,60 соответственно), а в кислой среде имеется пик растворимости. По данным [10], в сульфатной среде растворимость SiO_2 в интервале pH = 1,35-2,10 максимальна (около 355 мг/л), а при дальнейшем повышении кислотности резко падает по причине снижения устойчивости золя (по данным [5], до 140 мг/л при pH = 1,0).

Следовательно, высокая растворимость коффинита в кислой среде объясняется тем, что выделяющаяся его выщелачивании кремнекислота пептизируется и уносится в виде золя. При этом скорость пептизации кремнекислоты максимальна в интервале pH = 1,35-2,10 (что соответствует концентрации свободной серной кислоты 0,5-3,0 г/л) и снижается с ростом кислотности. Таким образом, при сернокислотном выщелачивании коф-финита в области низких концентраций кислоты скорость процесса лимитируется скоростью диффузионного переноса кислоты к поверхности твердой фазы, а в области высоких концентраций – скоростью пептизации кремнекислоты. В таком случае повышение концентрации серной кислоты в растворе выше 3 г/л не должно приводить к существенному росту скорости выщелачивания, т.е. оптимальным режимом будет малореагентный.

Следует отметить, что процесс выщелачивания протекает в две стадии – сначала происходит окисление урана в шестивалентное состояние, а затем рас-

творение в кислоте. Согласно [8], скорость растворения четырехвалентного урана почти на два порядка ниже, чем шестивалентного. Так, при растворении U_3O_8 в твердой фазе соотношение UO_2^{2+}/U^{4+} равно 2, а в растворе в начале выщелачивания - 60-80. Поэтому в том случае, когда процесс лимитируется скоростью диффузионного переноса реагента к поверхности твердой фазы, лимитирующим фактором может являться концентрация не только кислоты, но и окислителя. Очевидно, что оптимальным является режим, при котором скорости окисления и растворения урана одинаковы, что достигается при определенном соотношении концентраций окислителя и кислоты, близком к постоянной величине.

Естественно, это правило выполняется в области низких концентра-ций кислоты, когда скорость процесса лимитируется скоростью диффузионного переноса кислоты (и окислителя) к поверхности твердой фазы. Если выщелачивание ведется в жестком режиме, когда скорость процесса лимитируется скоростью пептизации кремнекислоты, повышение концентрации окислителя не будет приводить к существенному росту скорости выщелачивания.

В практике стран СНГ в качестве окислителя при выщелачивании урана чаще всего используются соли Fe^{3+}. При этом, по данным [11, 12], наиболее высокая скорость окисления UO_2 в ионами Fe^{3+} в сернокислой среде наблюдается при pH = 1,5-1,8, что соответствует концентрации свободной H_2SO_4 = 1,0-2,5 г/л. По данным [13], объясняют это тем, что в процессе окисления принимают участие главным образом не ионы Fe^{3+} как таковые, а их гидроксокомплексы $FeOH^{2+}$ и $(FeOH)_2^{4+}$, содержание которых в растворе возрастает при увеличении pH. Таким образом, при использовании в качестве окислителя солей Fe^{3+} оптимальным режимом также будет малореагентный.

Следует отметить, что точка перехода реакции из кинетической области в диффузионную в значительной степени зависит от солевого состава раствора. В частности, значительное влияние на поведение кремнекислоты оказывают ионы Fe^{3+}.

Процесс уноса кремнекислоты при выщелачивании силикатов рассматривался в работе [13] в связи с изучением явлений, имеющих место при полировании стекла. Обнаружено, что унос кремнезема при полировании стекла возможен только в форме кремнекислоты, т.е. в том случае, когда поверхностный слой стекла гидратирован. Присутствующие в растворе ионы K^+, NH_4^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} слабо влияют на скорость уноса кремнекислоты, ионы Al^{3+} выше определенного порогового содержания резко снижают скорость уноса (при 0,45 г/л – в 1,25 раз, а при 0,75 г/л – уже в 9 раз). Действие ионов Fe^{3+} неоднозначно - до 1,5 г/л скорость уноса кремнекислоты несколько возрастает, а выше 2 г/л резко падает (при 0,9 г/л скорость уноса равна 125 % от скорости при полировании в чистой воде, при 1,5 г/л – 130 %, при 1,9 г/л -125 %, при 2,2 г/л – 50 %).

Резкое снижение скорости полирования в присутствии ионов Al^{3+} и Fe^{3+} объясняется тем, что по данным [5], они сорбируются гелем кремнекислоты с образованием на поверхности прочной малорастворимой пленки кислот $HAlSiO_4$ и $HFeSiO_4$. При этом данный процесс протекает при pH несколько меньшем, чем гидролиз соответствующих солей. Для ионов Al^{3+} pH начала сорбции ниже pH начала гидролиза на 1,0, а для Fe^{3+} - всего на 0,14, чем и объясняется более резкое снижение скорости полирования в присутствии Al^{3+} по

сравнению с Fe^{3+}. С другой стороны, при концентрации 1-10 г/л начало гидролиза солей Fe^{3+} наступает при pH = 1,9-2,2, а Al^{3+} - только при pH= = 3,5-3,8, поэтому при выщелачивании в области pH=1,5-2,0 риск образования $HAlSiO_4$ отсутствует, в отличие от $HFeSiO_4$.

Известен способ выщелачивания урана из слабоокисленных руд раствором $Fe_2(SO_4)_3$ (1-3 г/л Fe^{3+}) вместо растворов H_2SO_4 [12]. При этом процесс выщелачивания диоксида урана описывается уравнением:

$$UO_2 + Fe_2(SO_4)_3 = UO_2SO_4 + 2FeSO_4 \quad (3)$$

Процесс выщелачивания коффинита раствором $Fe_2(SO_4)_3$ при низких значениях pH (≈1) протекает с образованием прочной пленки слабо гидратированного SiO_2, который затем довольно медленно гидратируется до $Si(OH)_4$ и пептизируется (H_2SO_4 катализирует процесс гидратации):

$$USiO_4 + Fe_2(SO_4)_3 = UO_2SO_4 + +2FeSO_4 + SiO_2 \quad (4)$$

$$SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4 \quad (5)$$

Фактически, согласно [14], коффинит всегда частично гидратирован, и его состав соответствует формуле $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, а не $USiO_4$. Поэтому при протекании реакции (4) SiO_2 выделяется не в безводном, а в частично гидратированном виде. Однако степень гидратации коффинита (и, соответственно, образующегося кремнезема), как правило, незначительна.

При более высоких значениях pH (≈1,5-1,8) $Fe_2(SO_4)_3$ гидролизуется, поэтому процесс протекает с образованием $Si(OH)_4$, который легко уносится в виде золя, в результате чего скорость выщелачивания возрастает:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2FeOHSO_4 + +H_2SO_4 \quad (6)$$

$$USiO_4 + 2FeOHSO_4 + H_2SO_4 = =UO_2SO_4 + 2FeSO_4 + Si(OH)_4 \quad (7)$$

При еще более высоких значениях pH (≈2,0) процесс протекает с образованием прочной пленки $HFeSiO_4$, поэтому скорость процесса вновь снижается:

$$USiO_4 + 3FeOHSO_4 = UO_2SO_4 + +2FeSO_4 + HFeSiO_4 + H_2O \quad (8)$$

Таким образом, при выщелачивании урана раствором $Fe_2(SO_4)_3$ наличие свободной кислоты требуется лишь для предотвращения образования на поверхности коффинита пленки $HFeSiO_4$ в результате протекания реакции (8). Расчет показывает, что добавление 1 г/л H_2SO_4 к раствору $Fe_2(SO_4)_3$, содержащему 2 г/л Fe^{3+}, приводит к снижению его pH примерно на 0,17. Поскольку pH начала осаждения $HFeSiO_4$ ниже pH начала гидролиза $Fe_2(SO_4)_3$ на 0,14, введение в раствор 1 г/л свободной H_2SO_4 достаточно для предотвращения осаждения $HFeSiO_4$.

Из уравнений (4-7) следует, что при pH<1,5 скорость выщелачивания коффинита должна снижаться. Однако это справедливо только для полностью восстановленного коффинита, соответствующего формуле $USiO_4$.

На практике, по данным [3], коффинит, соответствующий формуле $USiO_4$, осаждается только на резковосстановительном барьере, а на умеренновосстановительном барьере осаждается коффинит, соответствующий формуле $UO_{2,667}\times SiO_2$. Кроме того, в зоне окисления, как указано выше, коффинит окисляется с образованием окисленного настурана $UO_{2,667}$ и кремнезема. Таким образом, в гидрогенных месторождениях состав коффинита соответствует формуле $UO_{2+n}\times SiO_2$, причем значение n в различных зонах месторождения может изменяться от 0 до 0,667.

Таблица 1

Зависимость удельной скорости выщелачивания урана (%) от состава руды и концентрации H_2SO_4 в рабочем растворе

№ п/п	Минеральный состав руды	Концентрация H_2SO_4, г/л					Источник данных
		0	1	5	10	25	
1	100% настуран	-	70,0	90,5	97,0	100	[11]
2	75% коффинит + 25% настуран (Сев. Карамурун)	-	87,0	93,5	97,7	100	[15]
3	95% коффинит + 5% настуран (Уванас)	71,0	90,5	94,5	98,0	100	[14]
	100% коффинит (экстраполяция*)	-	92,4	94,6	98,0	100	

*Примечание: приведены усредненные данные экстраполяций для руд №2 и №3

Таблица 2

Зависимость удельной скорости выщелачивания урана (%) от концентрации Fe^{3+} в рабочем растворе

Месторождение	Концентрация H_2SO_4, г/л	Концентрация Fe^{3+}, г/л							Источник данных
		0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	
Уванас	1	54,4	93,5	98,0	99,4	100	100	-	[14]
	10	73,0	95,0	97,9	99,4	100	100	-	
	25	80,0	95,2	98,9	99,5	100	100	-	
Сев. Карамурун	20	50,2	56,2	96,6	97,8	100	-	-	[15]
Семизбай	10	90,3	-	98,8	-	100	-	103,6	[16]
	20	97,6	-	98,2	-	100	-	102,8	

Окисленный коффинит даже в отсутствие окислителя частично выщелачивается серной кислотой по уравнению:

$$UO_{2+n}\times SiO_2 + n\ H_2SO_4 = n\ UO_2SO_4 + n\ H_2SiO_3 + (1\text{-}n)\ USiO_4 \qquad (9)$$

При этом с ростом концентрации кислоты скорость выщелачивания окисленного коффинита возрастает.

Как следует из вышеизложенного, с ростом кислотности скорость выщелачивания низкоокисленного коффинита снижается, а высокоокисленного – возрастает. Таким образом, общая зависимость скорости выщелачивания коффинита от концентрации серной кислоты неоднозначна и зависит от характера месторождения.

Вышеприведенные теоретические построения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Были сопоставлены результаты работ различных авторов [11, 15-17]. В работе [11] приведены данные зависимости скорости выщелачивания от концентрации H_2SO_4 для чистого настурана, в работе [15] - для руды месторождения Уванас, содержавшей 95 % урана в виде коффинита и 5 % - в виде настурана, в работе [16] - для руды месторождения Северный Карамурун, содержавшей 75 % урана в виде коффинита и 25 % - в виде настурана. Удельная скорость выщелачивания для 100 % коффинита вычислена методом экстраполяции, причем результаты экстраполяций для руд месторождений Северный Карамурун и Уванас различа-

лись не более чем на 0,6%. Во всех случаях за 100% принималась удельная скорость выщелачивания в 25 г/л H_2SO_4. В качестве окислителя использовалось Fe^{3+} с концентрацией 2 г/л. Результаты приведены в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 результаты подтверждают, что:

1. Для коффинита малореагентный режим является предпочтительным. Скорость выщелачивания при концентрации кислоты 1 г/л для коффинита составляет 92,4 % от скорости при концентрации 25 г/л, а для настурана – всего 70,0 %. Некоторое повышение скорости выщелачивания с ростом кислотности с 1 до 25 г/л объясняется частичной окисленностью коффинита в использованных [14, 15] образцах руды.

2. Для эффективного выщелачивания коффинита раствором $Fe_2(SO_4)_3$ необходимо дополнительное подкисление раствора (не менее 1 г/л H_2SO_4 при 2 г/л Fe^{3+}) во избежание пассивации коффинита пленкой $HFeSiO_4$. При выщелачивании руды месторождения Уванас раствором $Fe_2(SO_4)_3$ без подкисления скорость процесса была равна 71,0 %, а при подкислении – 90,5 % от скорости при концентрации 25 г/л.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные работ [15-17] о зависимости скорости выщелачивания урана из коффинита от концентрации окислителя. Во всех случаях за 100 % принималась удельная скорость выщелачивания при 2 г/л Fe^{3+}.

Приведенные в табл. 2 результаты подтверждают предположение о том, что повышение концентрации окислителя эффективно только до определенного предела. При >1 г/л Fe^{3+} влияние его концентрации на скорость процесса весьма незначительно. Так, при 1 г/л Fe^{3+} скорость выщелачивания составляет 96,6-98,8 % (в среднем 98,1 %) от скорости при 2 г/л Fe^{3+} и 95,4-95,5 % от скорости при 3 г/л Fe^{3+}.

Выводы

1. Эффективное выщелачивание коффинита возможно только в кислой (при pH<3) или в щелочной (pH≥10) среде. Применение углекислотной (в частности, кислотно-бикарбонатной) схемы при выщелачивании коффинита неэффективно по причине его пассивации кремнекислотой.

2. Эффективное выщелачивание коффинита сернокислотным способом возможно только в случае применения эффективного окислителя. При этом концентрация кислоты в рабочем растворе играет второстепенную роль.

3. При сернокислотном выщелачивании коффинита в области низких концентраций кислоты и окислителя скорость процесса лимитируется скоростью диффузионного переноса реагентов к поверхности твердой фазы, а в области высоких концентраций – скоростью пептизации кремнекислоты. По этой причине повышение концентрации серной кислоты и окислителя сверх определенного предела не приводит к существенному росту скорости выщелачивания, т.е. оптимальным режимом будет малореагентный. Более того, в ряде случаев (например, при низкой окисленности коффинита) скорость его выщелачивания с ростом концентрации H_2SO_4 в рабочем растворе может даже снижаться.

4. Преимущество малореагентного режима над жестким сернокислотным подтверждено экспериментально. Так, при повышении концентрации H_2SO_4 с 1 до 25 г/л скорость выщелачивания возрастает менее, чем на 10% (тогда как расход кислоты возрастает в среднем почти на порядок).

5. При использовании в качестве окислителя раствора $Fe_2(SO_4)_3$ необхо-

димо дополнительное подкисление раствора (не менее 1 г/л H_2SO_4 при 2 г/л Fe^{3+}) во избежание пассивации коффинита пленкой $HFeSiO_4$. В противном случае скорость выщелачивания коффинита с ростом концентрации Fe^{3+} в рабочем растворе может снижаться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перельман А.И.* Гидрогенные месторождения урана, М., 1980/
2. Радиоактивные элементы в геологических процессах, Душанбе, 1975.
3. *Евсеева Л.С.* Геохимия урана в зоне гипергенеза, М., 1974.
4. *Бахуров В.Г.* Подземное выщелачивание урановых руд, М., 1969 г.
5. *Айлер Р.К.* Коллоидная химия кремнезема и силикатов, М., 1959 г.
6. *Демехов Ю.В. и др.* Основные природно-геологические факторы, определяющие возможность применения безреагентной технологии ПСВ урана (ЗАО КРК СП «Заречное», г. Шымкент, РК, ГГП «Кизилтепагеология», г. Ташкент, Узбекистан) // Из материалов III-й Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы урановой промышленности» Алматы, 07-09.07.2004, сс.94-100.
7. *Методы* минералогических исследований, М., 1985 г., сс.291-292.
8. *Мамилов В.А.* Добыча урана методом подземного выщелачивания, М., 1980 г.
9. *Экспериментальные* исследования процессов минералообразования» М., 1970 г.
10. *Соколова Г.А., Каравайко Г.И.* Физиологическая и геохимическая деятельность тионовых бактерий М., 1964 г.
11. *Каневский Е.А.* Физико-химические основы выщелачивания урана из руд, Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, Москва 1964 г.
12. *Савченко Г.А. и др.* Типовая инструкция по геотехнологии добычи урана на месторождениях, отрабатываемых методом СПВ 2002 г., Разраб. РУМЦ «Геотехнология».
13. *Качалов Н.Н.* Крокус, Л.-М., 1951 г.
14. *Основные* черты геохимии урана М., 1963 г.
15. *Евтеева Л.И.* Исследование и разработка методов интенсификации процесса подземного выщелачивания урана из руд Чу-Сарысуйской депрессии (на примере месторождения Уванас). Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, 1986 г.
16. *Отчёт* о НИР по теме: «Разработка углекислотного и малореагентного метода ПСВ урана», ЛПВ ИВТ, Алматы, 2005 г.
17. *Отчет* о НИР по теме: «Выбор метода подземного скважинного выщелачивания на месторождении Семизбай», ЛГМ ИВТ, Алматы, 2005 г.

Коротко об авторах

Яшин С.А. – НАК «Казатомпром»,
Дуйсебаев Б.О., Полиновский К.Д., Батыршаева Г.С., Ахметов М.А. – Институт высоких технологий.