

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА

На правах рукописи

ХОДЖИЕВ САИДМУКБИЛ КОСИМОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОСОДЕРЖАЩИХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ТАДЖИКИСТАН»

Специальность: 02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,

академик АН РТ

Мирсаидов Ульмас Мирсаидович

Душанбе 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ (краткий литературный обзор)	
1.1. Физико-химические свойства урана.....	9
1.2. Основные соединения урана.....	14
1.3. Особенности переработки урановых руд и отходов урановой промышленности.....	20
1.4. Окисление диоксида урана в сернокислой среде с применением пероксида водорода, азотной кислоты и диоксида марганца в качестве окислителей.....	24
1.5. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	27
ГЛАВА 2. ОПРОБОВАНИЕ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА УРАНОСОДЕРЖАЩИХ РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ТАДЖИКИСТАН»	
2.1. Минералогический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан».....	29
2.2. Химический состав урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан».....	37
2.3. Дифференциальный термический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан».....	44
2.4. Альфа-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан».....	48
2.5. Гамма-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан».....	52
2.6. Масс-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан».....	57

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ТАДЖИКИСТАН»

3.1. Сернокислотное выщелачивание урана из руд месторождения «Центральный Таджикистан».....	61
3.2. Кинетика процесса выщелачивания ураносодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан».....	73
3.3. Сорбция урана из продуктивного раствора с использованием сорбента типа АМ(п).....	82
3.4. Десорбция урана с использованием аммиачной воды.....	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	87
ВЫВОДЫ	88
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	89
ПРИЛОЖЕНИЯ	100

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы История развития уранодобывающей и уранообработывающей промышленности действительно уникальна. Со времени ее зарождения она превратилась в одну из основных отраслей промышленности. Другие рудообработывающие технологии не развивались такими быстрыми темпами, как уранодобывающая промышленность. Развитие данной отрасли в гидрометаллургии было достигнуто путём выщелачивания урана, разделения твердых и жидких фаз, ионного обмена и жидкостной экстракции.

Проблема выбора наилучшего способа добычи урана для конкретного месторождения может быть очень сложной. Необходимо учесть множество факторов, таких, как глубина залегания урановой руды, качество урановой руды, породообразующие минералы, топография местности и т.д. При реализации плана добычи урана из руд месторождения в каждом случае необходим индивидуальный подход. Некоторые шахты находятся на глубине менее 30 м от поверхности, и наоборот, на некоторых открытых разработках добыча ведется с глубин около 150 м. В США на горе Тейлор работы по добыче урана производятся на глубине более 1000 м.

Естественно, при добыче урана из руд размеры урановых шахт варьируют в больших пределах. Мощность добычи урана из некоторых небольших шахт, находящихся в частном владении, составляет менее 50 т руды в день.

Обнаружить уран можно в совершенно различном геологическом окружении, а для добычи руд с ним пригодны (и в какой-то момент использовались) почти все существующие методы. Также разрабатывались и новые технологии для удовлетворения специальных потребностей в этой отрасли промышленности. Разнообразие месторождений урановой руды выливается в вариации технологии ее последующей переработки.

Наличие в урановой технологии такого разнообразия методов добычи и обработки урана обусловлено тем, что урановые руды могут иметь весьма различный состав. В настоящее время технологические схемы обработки урановой руды разрабатываются с учетом минералогического состава и характеристик обрабатываемой руды. Как известно, характеристики обрабатываемой руды, добываемой из различных точек даже одной шахты, могут в значительной степени различаться. Поэтому, при проведении технологических работ, направленных на разработку технологической схемы для конкретного предприятия, такие различия определяют количественно и затем обеспечивают такую комбинацию операций, которая приведёт к наибольшей рентабельности технологического процесса.

Перспективы на будущее включают выщелачивание урана с последующей его сорбцией сорбентом из раствора, десорбции урана и получения товарной закиси-окиси урана. Проводимые во всем мире научные исследования направлены на разработку таких технологий, которые удовлетворяли бы как экономическим, так и экологическим требованиям.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы являлась разработка технологической схемы переработки ураносодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан» на основе изучения физико-химических процессов отдельных стадий извлечения урана.

Для достижения обозначенной цели решены следующие **задачи:**

- исследованы химический и минералогический состав урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»;
- установлен изотопный состав урановых руд;
- изучен процесс выщелачивания урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан» в серноокислых растворах с добавлением пероксида водорода, азотной кислоты и диоксида марганца в качестве окислителей;

- показана зависимость степени извлечения урана из урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан» в сернокислой среде от pH растворов с добавлением вышеуказанных окислителей;
- изучены физико-химические основы переработки урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»;
- определены кинетические и энергетические параметры процесса выщелачивания урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»;
- разработана принципиальная технологическая схема переработки урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан».

Научная новизна работы. Показана возможность сернокислотного выщелачивания ураносодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан» с применением пероксида водорода, азотной кислоты и диоксида марганца в качестве окислителей.

Изучен процесс сернокислотного выщелачивания урана из ураносодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан». Определено, что высокая степень извлечения урана (96%) достигается с применением пероксида водорода в качестве окислителя ($C_{H_2O_2}=50$ л/т) при условиях: $T=60^\circ C$; $\tau=4$ часа; $C_{H_2SO_4}=150$ кг/т; $T:Ж=1:2$.

Раскрыт механизм сернокислотного разложения урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан». Кинетические характеристики позволяют подбор оптимального режима проведения процесса сернокислотного выщелачивания руд. Установлены оптимальные параметры вскрытия руд.

Практическая значимость работы заключается в разработке технологической схемы извлечения урана из ураносодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан», которые могут быть использованы на уранодобывающих предприятиях республики. Полученные в работе количественные данные по переработке руд могут быть полезны для реализации на уранодобывающих предприятиях. Результат работы отражен в акте испытания (приложение 1).

Методы исследования и использованная аппаратура:

- минералогические анализы проб проводились на CamScan со спектрометром Link и анализатором AN 10000 (производство Японии);
- рентгенодифракционный анализ порошковых препаратов проводился при помощи рентгеновского дифрактометра ULTIMA-IV фирмы Rigaku (производство Японии);
- спектральный анализ проб проводился с использованием спектрометра серии «Спектроскан-GF2E» с программным обеспечением «QAV»;
- рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) проводился на вакуумном спектрометре типа AxiosmAXAdvanced;
- термогравиметрия (ТГ) проводилась на приборе NETZSCH STA 449F3;
- альфа-спектральный анализ проводился на приборе Alpha Analyst;
- масс-спектрометрический анализ проводился на масс-спектрометре типа MC-ICP-MS;
- гамма-спектральный анализ проводился на приборе «Canberra» и «Baltic Scientific Instruments».

Основные положения, выносимые на защиту:

- сведения о технологических особенностях руд урановых месторождения «Центральный Таджикистан»;
- изучение физико-химических свойств процесса сернокислотного разложения руд с использованием пероксида водорода, азотной кислоты и диоксида марганца в качестве окислителей;
- определение кинетических и энергетических параметров сернокислотного разложения руд;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки урановых руд месторождений «Центральный Таджикистан».

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении

экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на: Международном научном симпозиуме «Возобновляемые источники энергии: проблемы и перспективы» (Худжанд, Таджикистан, 2011); V Международной научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан» (Чкаловск, Таджикистан, 2014); Материалы международной научно-практической конференции «Перспектива использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, Институт химии АН РТ, 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 11 работ, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации – «Доклады АН Республики Таджикистан», «Известия АН Республики Таджикистан» и 5 публикаций в материалах международных, республиканских конференций, а также других изданиях. Получен один малый патент Республики Таджикистан на изобретение.

Структура и объем диссертации. Данная работа включает в себя введение, три главы, выводы, список использованной литературы, включающий 94 наименований, и приложения. Диссертация изложена на 105 страницах компьютерного набора, включая 37 рисунков и 18 таблиц.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ (краткий литературный обзор)

1.1. Физико-химические свойства урана

Получение металлического урана имеет большое значение, поскольку он может быть использован во многих областях промышленности: изначально уран использовался для изготовления атомной бомбы, в дальнейшем - в качестве ядерного топлива. Получить чистый металлический уран в промышленных количествах крайне тяжело ввиду физических и особенно химических свойств этого вещества. На высоких значениях температурной шкалы уран взаимодействует с большинством огнеупорных материалов и металлов. Хочу отметить, что выбор металла для сосудов, в которых перерабатывают уран, крайне затруднён. Известно, что при обычной температуре дисперсный уран успешно взаимодействует со всеми компонентами атмосферного воздуха, кроме инертных газов. С учётом вышесказанного, для топлива в реакторах атомных электростанций уран требуется исключительно чистый [1].

Соединения урана относятся к категории трудновосстанавливаемых веществ, вследствие электроположительности этого металла (в этом уран схож с магнием и барием). Как показывают расчёты термодинамики, урана в металлическом виде нельзя получить через восстановление водородом или оксидом углерода. В промышленном производстве металлический уран обычно получают способом восстановления оксида урана или его соединений с химическими элементами 7-ой группы - электроположительными металлами. Другой способ получения металлического урана заключается в электроосаждении из его солей после расплава. Восстановление с химическими элементами 7-ой группы является более предпочтительным, поскольку позволяет получить более простой в дальнейшей обработке компактный металл вместо мелкофракционного

порошка, обладающего высокой пирофорностью и химической активностью. Для восстановления урана используется магний, поскольку с ним можно работать на воздухе без специальных приспособлений [2].

Структура кристалл урана. Уран в металлическом виде до температуры 1132,4°C (температура плавления) имеет три кристаллические модификации. При обычной температуре α -фаза является устойчивой. Структура её атомных слоев является «гофрированной», параллельных плоскости abc. Внутри слоев атомы тесно связаны, и прочность их связей сильнее, чем связей между атомами соседних слоев. Структура данной фазы сильно анизотропна, и уран в этом отношении схож с висмутом, сурьмой и мышьяком. Эти элементы, как и уран, также имеют слоистые структуры. В случае α -фазы урана расстояние между атомами внутри слоев ($2,8 \cdot 10^{-10}$ м) намного меньше, чем между атомами в соседних гофрированных слоях ($3,3 \cdot 10^{-10}$ м) [3].

Физические свойства α -фазы урана определяются расположением атомов в гофрированных слоях этой его структурной разновидности. К примеру, кристаллографическое направление α -фазы урана сильно зависит от термического коэффициента линейного расширения. Известно, что для металлов уникальна ромбическая структура α -фазы урана, что сильно ограничивает возможность образования твердых растворов урана с другими металлами [3].

В интервале температур от 668 до 775°C существует β -фаза урана. Кристаллическая решетка вышеупомянутой фазы принадлежит к тетрагональному типу. Если температура достигает значений выше 775°C, образуется γ -фаза урана с объемноцентрированной кубической решеткой. Изучение γ -фазы урана можно сильно облегчить посредством добавления молибдена. Как известно, молибден образует с ураном много твердых растворов и эта фаза стабилизируется при комнатной температуре. По физическим свойствам уран в γ -фазе весьма близок к обычным металлам -

отличается большей мягкостью и ковкостью по отношению к другим своим фазам, в которых он довольно хрупок [2, 3].

Физические свойства металлического урана. Температура плавления урана сравнительно высока - 1130°C , что несколько выше, чем температуры плавления меди (1084°C) и золота (1063°C). На заре его изучения уран считался тугоплавким металлом, но в реальности это не так. Можно провести в этом отношении какие-то аналогии с вольфрамом, хромом и молибденом, которые, как и уран, не являются тугоплавкими металлами [3].

Уран является веществом с крайне высокой плотностью, уступая в этом отношении только некоторым металлам платиновой группы, а также α -нептунию и α -плутонию. Как металл, уран находится между истинными металлами (серебром и т.д.) и полуметаллами, что можно заключить из его электропроводности, которая примерно совпадает с электропроводностью железа [4].

Уран пластичен и легко поддается прессованию выдавливанием; в целом его механические свойства заметно зависят от источника и способа хранения образца, и в значительной мере определяются ориентацией кристаллитов, тепловой обработкой и способом производства. Поначалу, исходя из пластичных свойств урана, делалось заключение об отсутствии у него ярко выраженной точки текучести, однако в настоящее время между означенными пластическими свойствами исследованиями установлена пропорциональность [4].

Прочность урана на растяжение и сжатие меняется от $3,44 \cdot 10^5$ кПа до $13,79 \cdot 10^5$ кПа и зависит от вида термической предыстории образца и метода холодной обработки. При температуре свыше 150°C уран теряет некоторые физические свойства. Например, прочность урана на растяжение снижается с $1,862 \cdot 10^5$ кПа при 150°C до $0,827 \cdot 10^5$ кПа при 600°C . То есть уран не является относительно твердым металлом. Известно, что на его твердость заметно влияют примеси: твердость литого урана по Бринеллю меняется от 200 до 220. При холодной обработке твердость урана растёт. В

этом случае имеются данные, что твердость может достигать 358. До температуры 200°C твердость меняется не заметно, а свыше 200°C резко уменьшается. γ -фаза урана является очень мягкой его модификацией. Это свойство затрудняет её механическую обработку. В то же время β -фаза тверже γ -фазы и более крепкая по сравнению с α -фазой [2-4].

Уран в металлическом виде является слабым парамагнетиком, его удельная магнитная восприимчивость составляет $1,6 \cdot 10^{-6}$ ед. СГС. Электропроводимость металлического урана относительно низка: при 300К сопротивление составляет 28 мкОм·м. Некоторыми исследователями в α -фазе урана отмечалось явление сверхпроводимости. Однако в отношении температуры сверхпроводимости T_c были выявлены противоречивые факты, показывающие, что она сильно зависит от давления [4].

Химические свойства металлического урана. Химическая активность урана в металлическом виде весьма высока. Взаимодействие его изучено почти со всеми химическими элементами, за вычетом инертных газов. Наиболее значимыми взаимодействиями являются реакции его с водой, азотом и кислородом.

На воздухе при обычной температуре уран окисляется безо всяких сложностей довольно активно - его поверхность сначала меняет цвет с блестящего серебристого на золотисто-желтый, а в течение 3 или 4 суток покрывается черной пленкой оксида и нитрида. Порошок его является пиррофорным. Благодаря лёгкости взаимодействия с растворёнными в воде и корродирующими газами его необходимо защищать при использовании воды в качестве замедлителя нейтронов или от контакта с водой в реакторах с водяным охлаждением. Защита должна быть организована с помощью простой многослойной металлической оболочки на внешней поверхности урановой оболочки или реализована посредством сложной конструкции с кожухом [5].

Очень хорошим растворителем для урана являются водные растворы соляной кислоты. В результате реакции с ними часто образуется большое

число черной твердой субстанции, состоящей преимущественно из гидратированного оксида урана и, с большой вероятностью, некоторого количества водорода. При растворении урана в соляной кислоте небольшие добавки фторосиликат-ионов предотвращают появление этого черного вещества. Некоторые кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF) не обладают окислительными свойствами. Азотная кислота, напротив, окисляет уран с большой скоростью. Если растворять мелкодисперсный уран азотной кислотой, может произойти взрыв. Щелочи не оказывают никакого воздействия на уран, если он встречается в металлическом виде. Добавление окислителей, например, H_2O_2 к раствору $NaOH$ приводит к растворению урана и образованию пероксоуранатов.

Влияние облучения на уран. При облучении ТВЭЛов из урана в металлическом виде в ядерном реакторе металл переносит значительные структурные и пространственные изменения. Помимо изменения пространственных габаритов, облучение также приводит к поверхностной шероховатости и короблению. Цилиндрические ТВЭЛы под действием излучения значительно удлиняются, а также претерпевают изменения в поперечном сечении – из круглых металлов становятся эллиптическими. Пространственные изменения уранового ТВЭЛа обусловлены следующими эффектами:

- в решётке урана образуются пустоты и происходит смещение атомов в промежуточные позиции в результате взаимодействия с ней быстрых нейтронов и осколков деления, что приводит к анизотропному росту и поверхностным нарушениям;

- атомы образованных продуктов деления внедряются в решётку урана, чем обуславливается разбухание.

Существует возможность воздействовать на анизотропное изменение размеров и степень переменчивости формы нелегированного металлического урана посредством механической и термической обработки. Также подобное воздействие можно организовать при помощи так называемой «доводки»

путем применения легирующих компонентов. Типичное урановое топливо с «доводкой» содержит 0,025% Fe, 0,08% Al, 0,035% Si и 0,06% C. К практическому использованию рекомендуются ТВЭЛы, представляющие собой полый урановый сердечник с добавкой 0,02-0,04% Fe, 0,05-0,12% Al, в оболочке из сплава, содержащего Zr, Mo, Nb или Al [3, 5].

Уран относится к группе тяжелых актиноидных элементов с электронной конфигурацией $[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$. Только уран, торий и протактиний из всего ряда актиноидов встречаются в естественной среде, остальные актиноиды были синтезированы искусственно, путём облучения изотопов урана тепловыми нейтронами. Особенности химических свойств урана определяются близостью энергетических уровней 5f-6d электронов, взаимное расположение которых может изменяться в зависимости от состава соединений. Степень окисления урана изменяется от +2 до +6, однако в природе уран встречается преимущественно в двух степенях окисления +4 и +6 [6, 7].

1.2. Основные соединения урана

Более 1% (свыше 150 штук) минералов, известных в современной науке, включают в себя уран как важный компонент, и еще около 50 других минералов содержат незначительные количества этого металла. В земной коре уран распространён довольно широко, составляя от $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ до $4 \cdot 10^{-4}\%$ её состава.

Минералы урана можно разделить на две основные категории: первичного и вторичного происхождения. Минералы урана первичного происхождения находятся в магматических гидротермальных жилах и пегматитах, то есть, иначе говоря, в породах с более низкой температурой плавления. Металлы концентрировались в земной коре континентов в результате подъёма легкоплавкой фракции магмы, вызванного её низкой плотностью. В пегматитах содержатся бериллий, вольфрам, тантал, ниобий,

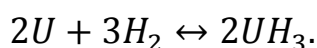
титан, цирконий, торий и лантаноиды; подобных минералов в пегматитах содержится очень много, но в более низких концентрациях и потому пегматиты не являются основным сырьём промышленного получения закиси-оксида урана [8].

Урановую смолку (U_3O_8) и уранинит (UO_2) относят к первичным урановым минералам. Минералы такого типа выгодны для получения металлического урана с экономической точки зрения. Большая часть мировых запасов урана содержится именно в них. Считается, что наиболее высокосортная урановая руда - это залежи уранинита жильного типа. В первичных минералах урана степень окисления его ниже VI; наружная окраска этих минералов является черной или других темных оттенков. Минералы урана вторичного происхождения содержат уран со степенью окисления VI. Наружная окраска их варьирует от желтого и зеленого до красного цветов [9].

На основе валентного состояния урана, А.А. Черников [10], В.Г. Мелков и Л.Ч. Пухальский [11] предложили классифицировать ураносодержащие и собственно урановые минералы по содержанию в них четырехвалентного, четырех+шестивалентного и шестивалентного урана. Четырехвалентный уран образует в основном первичные минералы, среди которых важное место занимают уранинит, настуран и урановые черни, которые представляют собой соединения переменного состава ($kUO_2 \cdot lUO_3$). Кроме того, четырехвалентный уран попадает в серии сложных оксидов - титанатов (дадивит, браннерит), танталатов, молибдатов, а также гидроксидов, фосфатов, редкоземельных элементов и силикатов (коффинит).

Практически во всех минералах четырехвалентного урана обнаруживается также и шестивалентный уран. Большая группа минеральных видов шестивалентного урана (вторичные минералы) встречается, главным образом, в зоне окисления урановых месторождений. Наиболее устойчивые в этой зоне минералы - фосфаты (отенит), арсенаты (метецейнерит), ванадаты (карнотит) и силикаты уранила (уранофан) [12].

Гидрид урана. Уран в металлическом виде реагирует с водородом при температуре 250 – 300°C, образуя гидрид урана UH_3 . Такие же реакции протекают с дейтерием и тритием [13]. Скорость данной реакции с водородом высока. Длина индукционного периода очень зависит от чистоты водорода и поверхности урана. Реакция протекает быстро, если поверхность урана тщательно очищена от оксидной плёнки, а водород - от кислорода. В результате реакции получается объемистый продукт - тонкодисперсный порошок черного цвета. Плотность полученного порошка составляет 3,4 г/см³. При давлении водорода в 1 атмосферу и температуре реакции в 225°C скорость образования гидрида урана станет максимум. Если температура станет выше 250°C, эта скорость резко снижается. Реакция является обратимой:



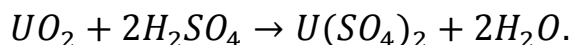
Оксиды урана. Уран в монооксиде UO находится в двухвалентном состоянии. Монооксид урана был выявлен в виде тончайшего поверхностного слоя на металлическом уране. Почти в чистом виде монооксид урана был получен в 1950 годах.

Монооксид урана имеет кубическую гранцентрированную решетку типа решетки $NaCl$ с параметром $a=4,61 \cdot 10^{-10}$ м. Это решетка очень похожа как по структуре, так и по параметру на решетки моноситрида ($a=4,88 \cdot 10^{-10}$ м) и монокарбида ($a = 4,95 \cdot 10^{-10}$ м) урана. Эти три изоморфные структуры обладают между собой непрерывный ряд неупорядоченных твердых растворов. Монооксид урана от UN и UC отличается тем, что не изменяет цвет при нагревании на воздухе. Если температура становится больше 2000°C, UO становится стабильным [14].

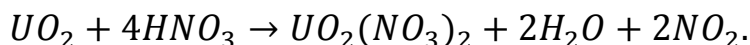
До настоящего времени известно много оксидов урана, чей стехиометрический состав описываются в следующем виде: UO_2 , U_4O_9 , U_2O_5 , U_5O_{13} , U_3O_8 , UO_3 , $UO_4 \cdot nH_2O$. Из этого списка U_2O_5 считается наиболее метастабильным оксидом. Системы уран-кислород имеют много гомогенных областей с изменчивым отношением U и O.

Если диоксид урана связывается с кислородом, он образует кристаллическую решетку и занимает вакантные места для анионов. В этом случае отрицательные заряды могут восстанавливать O_2 до O_3 , поскольку U^{4+} может быть окислен до U^{6+} . Введение кислорода в большем количестве компенсируется окислением урана.

Что касается физико-химических параметров основных оксидов урана: диоксид урана UO_2 - темно-коричневое вещество. Структурная форма диоксида урана идентично флюориту, имеющему гранецентрированную кубическую решетку, с параметром $a = 5,47 \cdot 10^{-10}$ м. Теоретически была определена его плотность, которая составила $10,96$ г/см³. Многолетние эксперименты позволили получить диоксид урана с плотностью от $8,11$ г/см³ до $11,1$ г/см³. Он является полупроводником с дырочной проводимостью. При температуре $500 - 600^\circ\text{C}$ был получен диоксид урана посредством восстановления триоксида урана водородом. Также диоксид был получен при температуре $150 - 170^\circ\text{C}$ на воздухе окислением урана. Он очень устойчив при нагревании. Температура плавления диоксида урана составляет 2875°C . Он проявляет только основные свойства, ему соответствует основной гидроксид $U(OH)_4$. Гидроксид урана может превратиться в гидратированный гидроксид $UO_2 \cdot H_2O$. Выявлено, что диоксид урана медленно переходит в раствор в сильных кислотах-неокислителях в отсутствие кислорода воздуха с образованием ионов U^{4+} :



Диоксид урана хорошо растворяется в азотной кислоте, образуя уранил-ион UO_2^{2+} :

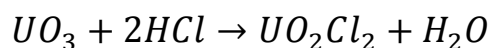


Многочисленные работы описывают закись-окись урана U_3O_8 как бесформенный порошок с цветом, меняющимся в зависимости от способа получения, от оливково-зеленого до черного. Установлено, что данный оксид имеет три кристаллические модификации. Самой устойчивой и изученной считается $\alpha - U_3O_8$. В эту структуру при прокалке на воздухе переходит

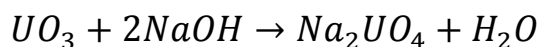
любой оксид урана. Кристаллическая структура $\alpha - U_3O_8$ является орторомбической с параметрами $a = 6,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $b = 11,94 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и $c = 4,14 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Реально её элементарная ячейка содержит 6 атомов урана и 16 атомов кислорода, и на основе рентгенографический анализ была определена плотность, которая составляет $8,39 \text{ г/см}^3$ [14]. В интервале температур от 650°C до 900°C закись-окись урана является устойчивой. U_3O_8 растворяется в концентрированных сильных кислотах. При растворении закиси-окиси в HCl и H_2SO_4 образуется смесь в степенях окисления +4 и +6. В азотной кислоте закись-окись растворяется с образованием $UO_2(NO_3)_2$. Неконцентрированная серная и соляная кислоты почти не реагируют с U_3O_8 даже при нагревании. При добавлении к этим растворам азотной кислоты и пиролюзита в качестве окислителей, резко увеличивает скорость окисления. Она термически неустойчива, при температуре выше 1000°C закись-окись урана разлагается с отщеплением кислорода. Возможно, превращается в UO_2 при температуре выше 1150°C [15].

При прокаливании полиуранатов аммония, из пероксида урана получается триоксид урана. То же самое с оксалатом уранила получится лишь при $300\text{-}500^\circ\text{C}$. Триоксид является порошком оранжевого цвета с аморфной структурой и плотностью $6,8 \text{ г/см}^3$. Триоксид урана имеет 6 кристаллических модификаций, которые обозначаются α , β , γ , δ , ϵ и η . Вышеперечисленные модификации получают при окислении U_3O_8 диоксидом азота, атомарным кислородом или кислородом под давлением. Плотность его находится в интервале $6,6 - 8,68 \text{ г/см}^3$. При переходе от одной фазы к другой цвет триоксида урана изменяется от оранжевого через темно-красный до коричневого. Триоксид урана взаимодействует с водой с образованием ряда гидратов [16].

Шестивалентный уран проявляет амфотерные свойства. При действии соляной кислоты на UO_3 или на его гидраты образуются соли уранила (UO_2^{2+}), окрашенные в желто-зеленый цвет:



В воде хорошо растворяется большинство солей уранила. Соли урановой кислоты – уранаты M_2UO_4 - образуются, если сплавить UO_3 с щелочами. Процесс описывается уравнением:



Также со щелочными растворами UO_3 образует соли полиурановых кислот - полиуранаты $xM_2O \cdot yUO_3 \cdot nM_2O$.

Пероксид урана существует только в виде гидратов с 2, 3, 4, 5 молекулами воды. Он ($UO_4 \cdot nH_2O$) может образоваться при действии H_2O_2 на раствор солей сульфат-уранила. Известно, что $UO_4 \cdot nH_2O$ является труднорастворимым соединением. Но с некоторой помощью его можно отделить практически от всех элементов, кроме тория, церия, плутония, нептуния, циркония и гафния. Пероксид урана проявляет кислотные свойства, имеет бледно-желтый цвет и плотность 5,15 г/см³ [15, 17].

Уранаты, полиуранаты, пероксоуранаты. Существует два способа образования уранатов: взаимодействие триоксида урана с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов и осаждение нитратов щелочных металлов из расплава. Если в водный раствор уранила добавляются растворы щелочей или гидроксида аммония, образуются полиуранаты. Получение полиураната аммония имеет большое значение, поскольку он выделяется в виде «желтого кека» на конечной стадии переработки урановых руд. Изучение химического состава «желтого кека» показало, что кроме диураната аммония $(NH_4)_2U_2O_7$, в его состав входят смеси $UO_3 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2U_6O_{19} \cdot 9H_2O$, $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_2U_3O_{10} \cdot 3H_2O$. Состав последних трёх уранатов был изучен методом рентгеновской дифракции [18].

Пероксоуранаты практически не растворимы в воде, в отличие от уранатов и полиуранатов (кроме Li_6UO_6). Уранаты и полиуранаты растворяются в воде очень хорошо. Пероксоуранаты образуются из уранатов или полиуранатов в результате воздействия на них окислителей, например, пероксида водорода. Вследствие нестабильности определить состав

пероксоуранатов очень трудно. По результатам исследований были описаны соединения Na_4UO_8 и $Na_2U_4O_{10}$, а также предложены их структуры [19].

1.3. Особенности переработки урановых руд и отходов урановой промышленности

В Таджикистане, начиная с начала XXI века начали интенсивно заниматься проблемами вторичной переработки отходов урановой промышленности и переработки руд различных месторождений страны [20-23].

Н. Хакимов и др. [24-29] составили паспорта всех хвостохранилищ северного Таджикистана и установили возможность вторичной переработки отходов Гафуровского и Бустоновского хвостохранилищ.

Исследовано инженерно-геологическое состояние и содержание урана в отходах гг.Гафуров и Бустон [25]. В работах [26-28] установлено, что содержание урана в отходах позволяет, минуя операции дробления, измельчения, сгущения и др., проводить выщелачивание и извлекать урановый концентрат с выходом более 98%.

Разработана принципиальная технологическая схема переработки урановых отходов хвостохранилищ гг.Гафурова и Бустона [29, 30].

В работах [31-35] изучены характеристики и технологические основы извлечения урана из шахтных и технических вод наследия урановой промышленности Таджикистана. Установлено, что шахтные воды содержат от 10 до 70 мг/л урана. Характеристики вод г.Истиклола и месторождения Киик-Тал показали целесообразность выделения из них урановых концентратов.

Изучена кинетика процесса сорбции урана из урансодержащих вод местными сорбционными материалами [34, 35].

Разработана принципиальная технологическая схема извлечения урана из шахтных и дренажных вод отходов урановой промышленности, которая

состоит из следующих стадий: подкисление, сорбция, обжиг, выщелачивание, осаждение, фильтрация, сушка [36].

В развитие работ [24-28], авторами работ [37-44] показана возможность переработки отходов хвостохранилищ «Карта 1-9» г.Бустона. Определены кинетические и энергетические условия выщелачивания отходов урана [40].

В [45, 46] разработана технология извлечения урана из рассола с высоким содержанием хлора. З.А. Разыков и др. [36] предложили извлечение урана из природных вод озера Сасык-Куль методом соосаждения его на гидроксидах железа и титана.

Авторами работ [46-48] предложена технология комплексной переработки рассола вод озера Сасык-Куль, состоящая из стадий: выпаривание рассола, серноокислотное разложение с одновременным улавливанием паров соляной кислоты и выделение урана.

И.У. Мирсаидов и сотр. [23, 48] изучили процесс выделения уранового концентрата из месторождения «Северный Таджикистан». Найдены оптимальные параметры серноокислотного выщелачивания урановых руд. Определена энергия активации, равная 34-56 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса разложения в диффузионной области. Определены физико-химические факторы, влияющие на степень выделения урана.

Разработана принципиальная технологическая схема переработки урансодержащих руд месторождения «Северный Таджикистан». Данная схема отличается от классических методов тем, что перед осаждением диураната аммония из десорбата известняком нейтрализуется часть избыточной кислоты [48].

Основы получения урановых концентратов из супесчаных почв и шахтных вод описаны в работах [49-52]. Изучены основы образования супесчаных почв на территориях залегания урановых руд северного Таджикистана. Определена роль отдельных почвообразующих минералов. Показано, что ионы урана имеют большую мигрирующую способность в

экосистемах. Разработана технологическая схема получения урана из урансодержащих супесчаных почв [49].

Исходя из результатов по использованию местных сорбционных материалов, авторами работ [48, 53] смонтирована опытно-промышленная установка по получению уранового концентрата (рисунок 1.1).

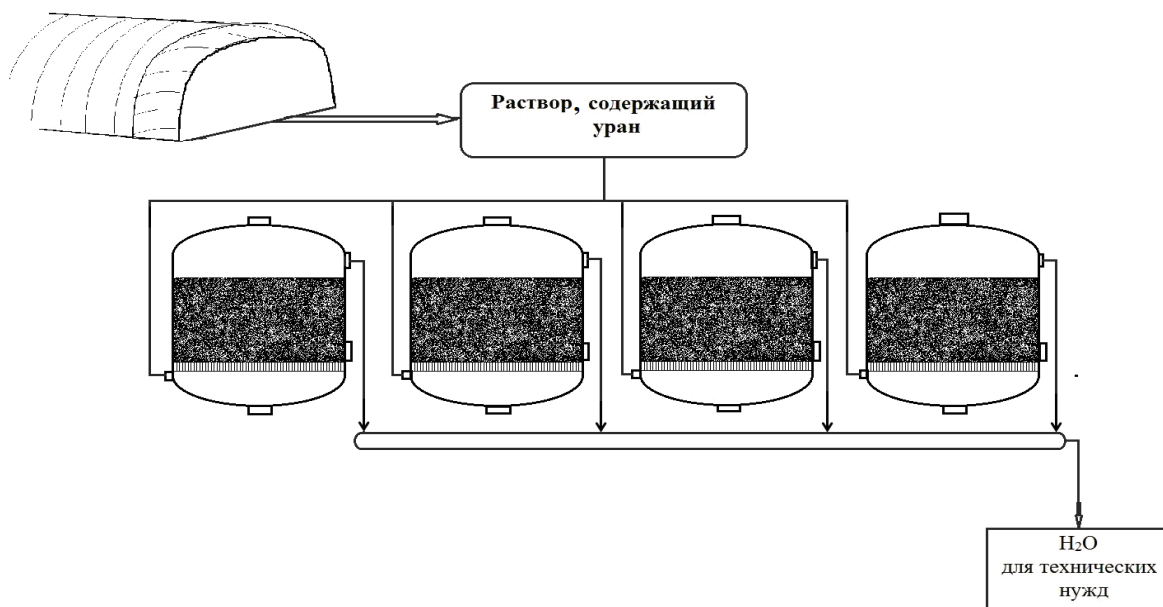


Рисунок 1.1 - Опытно-промышленная установка для получения уранового концентрата с использованием местных сорбционных материалов – скорлупы урюка.

По результатам экспериментов на пилотной установке [48, 53] для очистки шахтных вод месторождения Киик-Тал, найдены оптимальные параметры процесса сорбции скорлупой урюка: общая насыщаемость сорбента – 10 суток, среднее содержания урана в шахтной воде – 21 мг/л, содержание урана в сорбенте – 1,721 кг/т [48, 53].

На рисунке 1.2 представлена принципиальная технологическая схема получения U_3O_8 из шахтных и технических вод [48, 53].

Анализ извлечения урана из различных сырьевых ресурсов Таджикистана (рисунок 1.3) показывает, что извлечение урана из отходов и руд при кислотном разложении составляет свыше 93% [54-59].

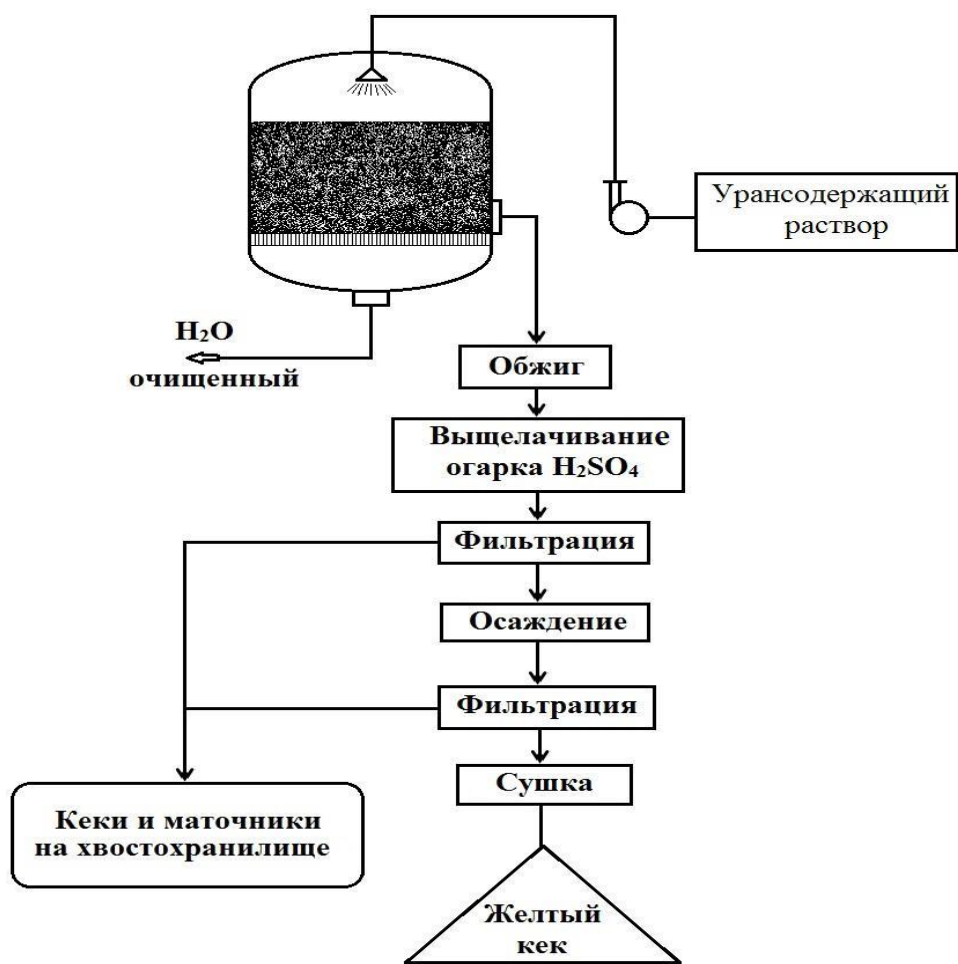


Рисунок 1.2 – Принципиальная технологическая схема получения уранового концентрата из урансодержащих шахтных вод.

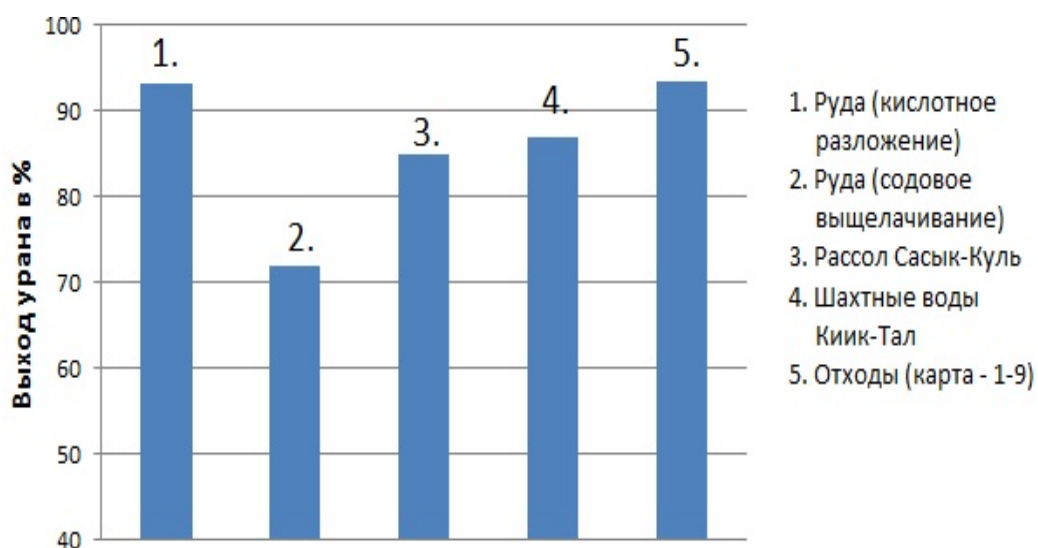
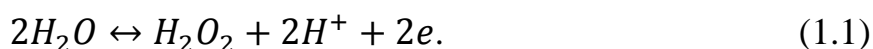


Рисунок 1.3 – Извлечение урана из различных сырьевых ресурсов Таджикистана.

1.4. Окисление диоксида урана в сернокислой среде с применением пероксида водорода, азотной кислоты и диоксида марганца в качестве окислителей

Кислород между молекулярным кислородом и кислородом воды в пероксиде занимает промежуточное положение. При наличии в растворе окислителей и восстановителей возможно протекание различных реакций с участием H_2O_2 . В кислой среде пероксид водорода может реагировать как окислитель в соответствии с уравнением:

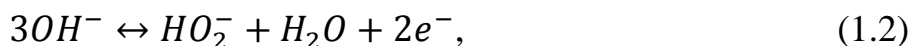


Потенциал этой реакции выражается уравнением:

$$E_1 = 1,76 + \frac{0,059}{2} \lg(a_{H_2O_2} \cdot a_{H^+}^2),$$

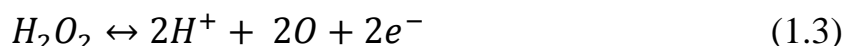
где 1,76 В - значение нормального окислительного потенциала.

В щелочных растворах, где образуются пергидроксил-ионы, отдельная система выражается уравнением:



потенциал которой $E_2 = 0,88 + \frac{0,059}{2} \lg\left(\frac{a_{HO_2^-}}{a_{3OH^-}}\right)$.

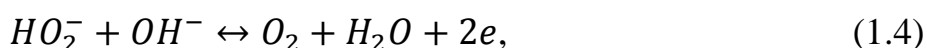
При окислении пероксида водорода в кислой среде отдельная система может быть представлена частным уравнением, где имеет место равновесие



$$\text{и } E_3 = 0,682 + \frac{0,059}{2} \lg\left(\frac{p_{O_2} \cdot a_{H^+}^2}{Q_{H_2O_2}}\right).$$

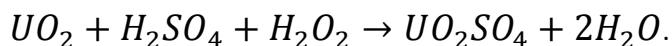
Нетрудно понять, что в присутствии других восстановителей атомарный кислород будет вести себя, как активный окислитель.

Поэтому отнесение H_2O_2 в данной реакции к восстановителям носит скорее формальный характер. Наконец, в щелочном растворе протекает частная реакция:



$$E_4 = -0,084 + \frac{0,059}{2} \lg\left(\frac{a_{O_2}}{a_{OH^-} \cdot a_{HO_2^-}}\right).$$

В рассмотренной литературе [60, 61] гетерогенные реакции взаимодействия H_2O_2 с UO_2 хорошо изучены. Реакция окисления диоксида урана с пероксидом водорода в сернокислой среде протекает на высокой скорости, выходным продуктом этой реакции является вода [62-64]:



Как правило, эти исследования сопровождались измерениями окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) системы. Этот метод позволяет не только оценить совокупный характер окислительно-восстановительного процесса, что имеет большое значение в случае гетерогенных реакций, но и осветить некоторые стороны его механизма.

Колебания ОВП растворов в интервале температур 20-80°C в различных средах (таблица 1.1) позволяют заключить, что температура не оказывает существенного влияния на величину ОВП растворов H_2O_2 .

Таблица 1.1 - Влияние температуры на величину ОВП растворов пероксида водорода 1 г/л ($V=100$ мл, $\tau=30$ мин)

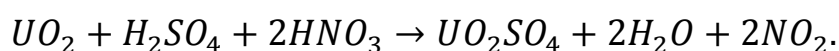
t, °C	Величина ОВП в растворах, мВ				
	0,5M H_2SO_4	0,5M NH_4HCO_3 pH=7,8	0,5M $NaHCO_3$ pH=8,3	0,5M $(NH_4)_2CO_3$ pH=9,0	0,5M Na_2CO_3 pH=11,5
20	555/555	145/145	145/145	160/155	-30/-30
40	555/550	125/105	105/75	90/85	-80/-75
60	550/545	105/85	95/75	90/80	-70/-70
80	550/545	75/75	85/70	80/70	-70/-70

Можно лишь отметить некоторую тенденцию к снижению реальных ОВП с ростом температуры в карбонатных средах, что, вероятно, связано с ускорением разложения пероксида водорода в этих условиях.

Азотсодержащие кислоты встречаются в виде азотной, азотистой и азотноватистой кислот. Наивысшую окислительную активность среди них проявляет азотная кислота. Азотная кислота является активным окислителем,

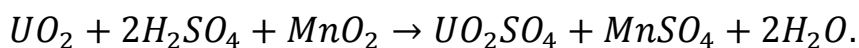
если раствор концентрированный; в разбавленных растворах она действует как слабый окислитель.

Эффект от применения азотной кислоты в качестве окислителя для растворения четырехвалентного урана в сернокислой среде заметен только при концентрации серной кислоты свыше 1 моля. В таких условиях эффективность азотной кислоты в качестве окислителя повышается с увеличением её концентрации. Реакция растворения диоксида урана в сернокислой среде с применением азотной кислоты протекает по следующей формуле:



Также окислительная активность азотной кислоты возрастает с ростом температуры. До достижения температуры в 60°C процесс окисления диоксида урана протекает очень медленно, после 60°C - растет скачкообразно [60]. Вышеуказанные особенности азотной кислоты объясняются при допущении, что в определенных условиях автокаталитическое разложение азотной кислоты протекает с большой скоростью, причем продукты распада представляют собой сильные окислители.

Диоксид марганца, как окислитель, является наиболее дешевым реагентом для окисления диоксида урана. Известно, что сернокислотное выщелачивание урана с применением пиролюзита в количестве 10-20 кг/т руды в течение 20-30 часов показало значительное ускорение процесса извлечения. Диоксид марганца обеспечивает необходимую скорость и степень окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} , которые непосредственно окисляют четырехвалентный уран в руде. Реакция растворения диоксида урана в сернокислой среде с применением диоксида марганца протекает по следующей формуле:



С точки зрения протекания процесса, MnO_2 , как и пероксид водорода, и азотная кислота, является активным окислителем, пригодным для окисления

диоксида урана при серноокислотном выщелачивании урановых руд. В ЮАР при обычной температуре холодных сезонов степень перехода урана в раствор в процессе выщелачивания с применением диоксида марганца в качестве окислителя (5 кг/т) составила 80-85% за 18-30 часов. Повышение температуры до 55°C дало возможность сократить продолжительность процесса до 8-12 часов и повысить степень извлечения урана до 90% [60]. Из проводившихся в ЮАР работ можно сделать вывод, что при повышении температуры среды, в которой проводится выщелачивание, течение реакции ускоряется, а степень извлечения урана повышается в случае применения 50% пиролюзита.

1.5. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

При выборе технологии переработки урановых руд большое значение имеет состав технологических проб. Если в урановых рудах содержится магнезит, кальцит или доломит, кислотный способ выщелачивания не является целесообразным, так как данный способ потребует большое количество реагентов. В противном случае, при выщелачивании урановых руд с высоким содержанием двуокиси кремния следует использовать кислотное выщелачивание, так как двуокиси кремния совершенно инертны по отношению к кислотам.

Кислотное разложение урановых руд можно с использованием азотной и соляной кислотами в качестве растворителей. Однако, с учетом экономических соображений лучше использовать дешевую серную кислоту.

В связи с этим, для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- исследовать химический и минералогический составы руд месторождения «Центральный Таджикистан»;
- установить изотопный состав урановых руд;

- изучить физико-химические основы процесса переработки руд месторождения «Центральный Таджикистан»;
- определить кинетические и энергетические параметры процесса выщелачивания урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»;
- разработать принципиальную технологическую схему переработки руд месторождения «Центральный Таджикистан».

ГЛАВА 2. ОПРОБОВАНИЕ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА УРАНОСОДЕРЖАЩИХ РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ТАДЖИКИСТАН»

2.1. Минералогический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан»

Месторождение «Центральный Таджикистан» было открыто в середине 20-го века. В это же времени проводились оценочные работы с помощью канав, шурфов и короткометражных штолен. По результатам исследования М.А. Биленского, руды данного месторождения являются «мелкими» с относительно высоким качеством. Позже планировалось проведение ещё нескольких разведочных мероприятий на данном месторождении, но эти планы остались нереализованными. По основной классификации изучаемое месторождение является эндогенным, гидротермального типа. Также было определено, что руды месторождения в основном содержатся настуран и уранинит [65].

Практическое значение данного месторождения как источника уранового сырья весьма велико. Прежде всего, урановое месторождение «Центральный Таджикистан» является первым по приоритетности промышленным урановым объектом Таджикистана. В виду этой особенности были проведены минералогические анализы руд данного месторождения.

Пробы были взяты из разных канав и проанализированы в лаборатории Ведущий научно-исследовательской институт химической технологии (ВНИИХТ) Российской Федерации. Анализы проводились на CamScan со спектрометром Link и анализатором AN 10000 (производство Японии). Результаты энерго-дисперсионного анализа минерального состава пробы 659 приведены в таблице 2.1.

Как видно из табличных данных, основными минералами урана в пробе 659 являются коффинит и Са-титаносиликата урана. На рисунках 2.1-2.3 отражены эти минералы в пробе.

Таблица 2.1 - Результаты энерго-дисперсионного анализа минерального состава пробы 659, мас%

Оксиды	Минерал					
	Коффинит	Са-титаносиликат урана	Оксид урана	КПШ	Альбит	Галенит
SiO ₂	16,33	12,20	0,01	64,84	64,86	0,00
Al ₂ O ₃	1,46	1,17	0,00	18,42	18,26	0,00
P ₂ O ₅	1,20	2,22	0,00	0,00	0,00	0,00
UO ₂	73,94	59,72	96,98	0,00	0,00	0,00
SO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,06
CaO	3,83	3,10	0,85	0,61	0,61	0,00
FeO	1,61	2,67	0,24	0,33	0,33	1,07
TiO ₂	0,19	15,88	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,06	2,18	1,67	0,00	0,00	83,60
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,27
K ₂ O	0,14	0,03	0,00	15,00	1,00	0,00
Na ₂ O	0,34	0,67	0,00	0,00	14,40	0,00
Сумма	99,10	99,84	99,75	99,20	99,46	100,00

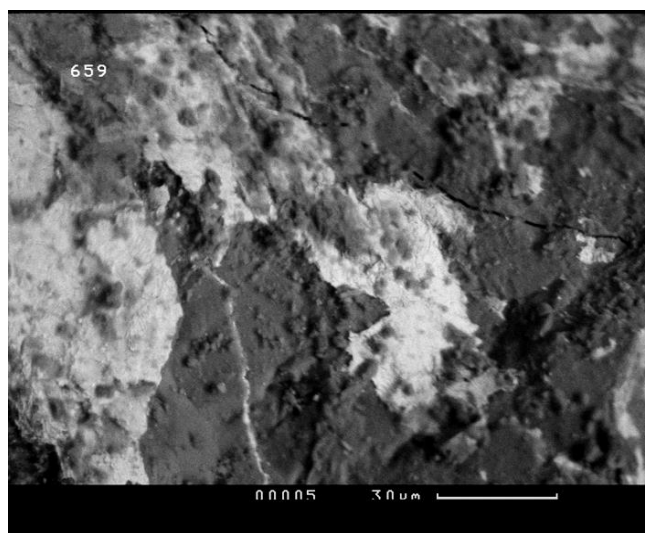


Рисунок 2.1 - Выделение коффинита (белый, снимок в отраженных электронах).

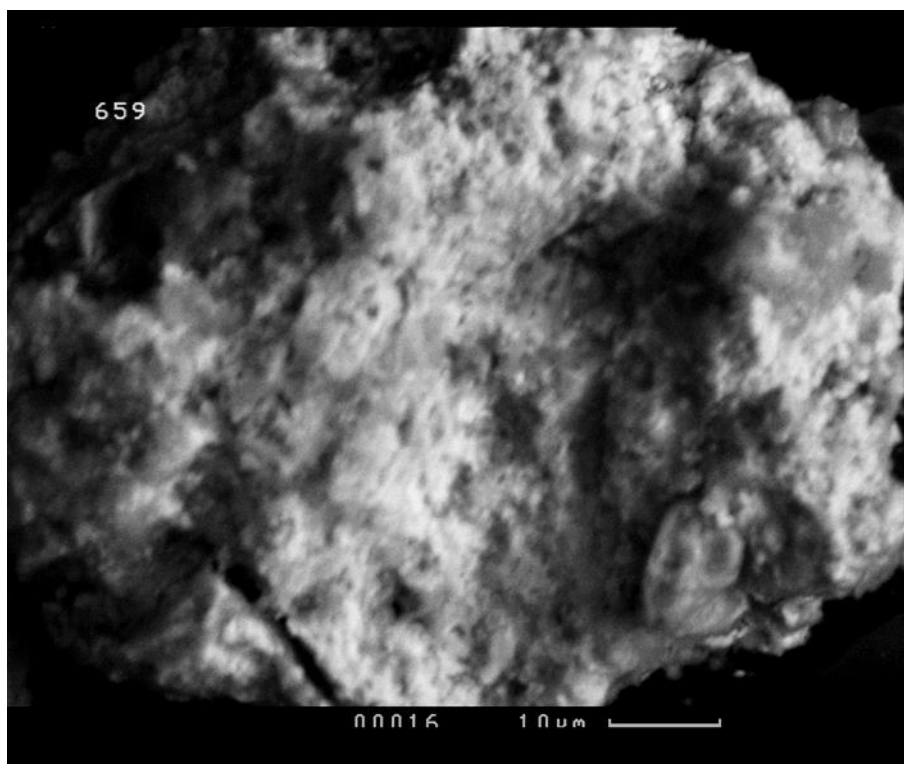


Рисунок 2.2 - Зерно Са-титаносиликата урана (снимок в отраженных электронах).

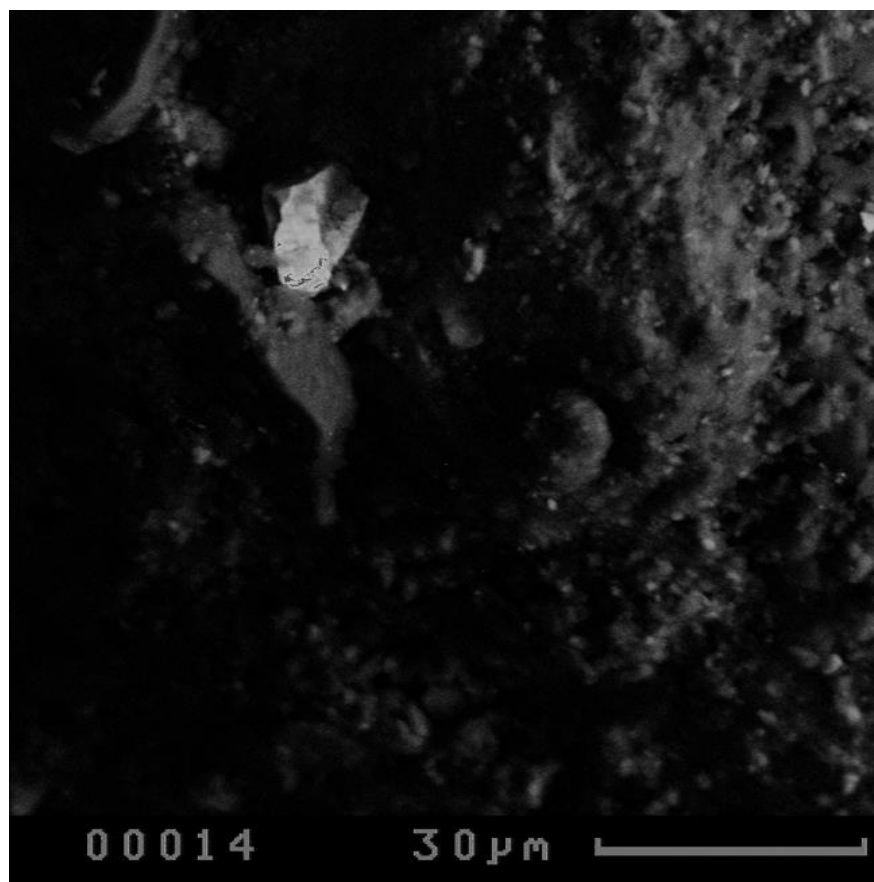


Рисунок 2.3 - Зерно галенита (белое в верхней части кадра) (снимок в отраженных электронах).

Результаты энерго-дисперсионного анализа минерального состава пробы 660 приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Результаты энерго-дисперсионного анализа минерального состава пробы 660, мас%

Оксиды	Минерал					
	Уранофан	Коффинит	Са-титаносиликат урана	KZnTaSi-фаза	Урановый циркон	Оксид урана, в смеси с FeS ₂ , CaTiSiO ₄
SiO ₂	16,33	16,43	12,20	1,76	35,01	2,59
Al ₂ O ₃	1,11	1,77	1,47	0,00	0,10	0,00
P ₂ O ₅	0,62	0,00	1,18	0,00	0,55	0,00
UO ₂	69,79	74,10	62,25	0,00	19,87	85,30
CaO	7,26	3,85	5,26	1,07	1,93	6,21
FeO	1,64	0,95	0,63	0,25	0,85	3,54
ZnO	0,00	0,00	0,00	3,22	0,00	0,04
CuO	0,00	0,00	0,00	1,29	0,00	0,00
TiO ₂	0,68	0,00	15,94	0,00	0,00	2,98
PbO	0,36	0,09	1,43	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,17	0,00	0,25	29,04	0,32	0,00
Na ₂ O	0,16	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	41,29	0,00
Ta ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	63,30	0,00	0,00
Сумма	99,12	99,19	100,00	99,93	99,92	100,00

Как видно из полученных данных, основными минералами урана в пробе 660 являются коффинит, уранофан, Са-титаносиликат урана, урановый циркон и оксид урана в смеси с FeS₂, CaTiSiO₄. Эти минералы отражены на рисунках 2.4-2.6.

Предыдущие геологические исследования данного месторождения отмечают, что в его рудах в основном были обнаружены настуран и уранинит [65]. Однако результаты нашей работы не подтверждают такого заключения.

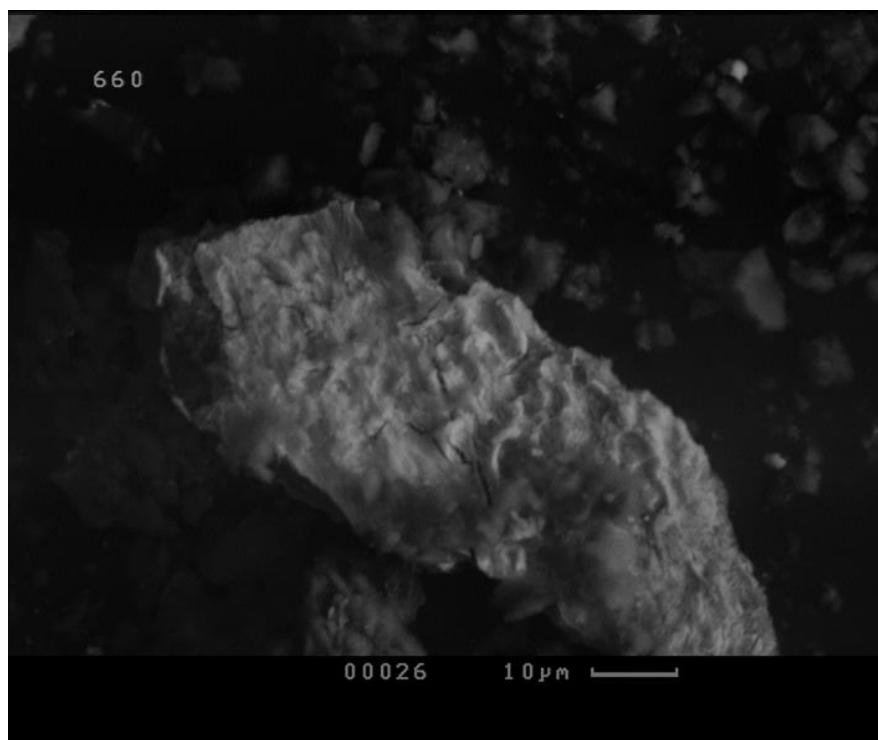


Рисунок 2.4 - Зерно коффинита (снимок в отраженных электронах).

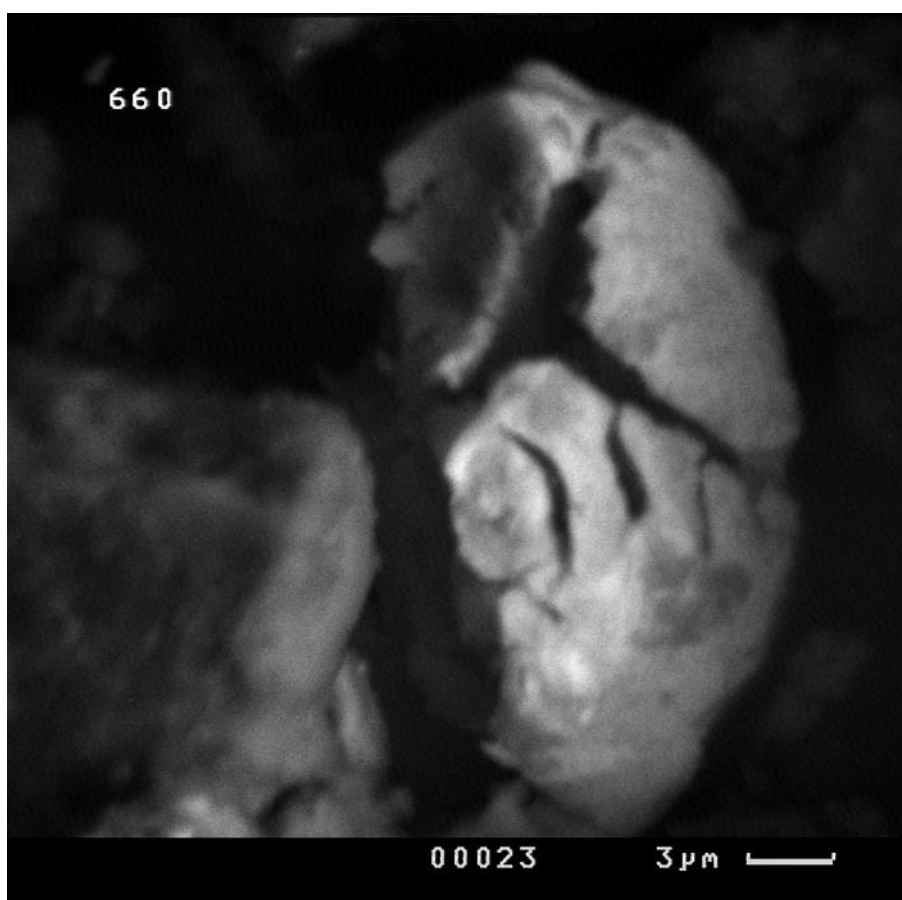


Рисунок 2.5 - Зерно Са-титаносиликата урана (снимок в отраженных электронах).

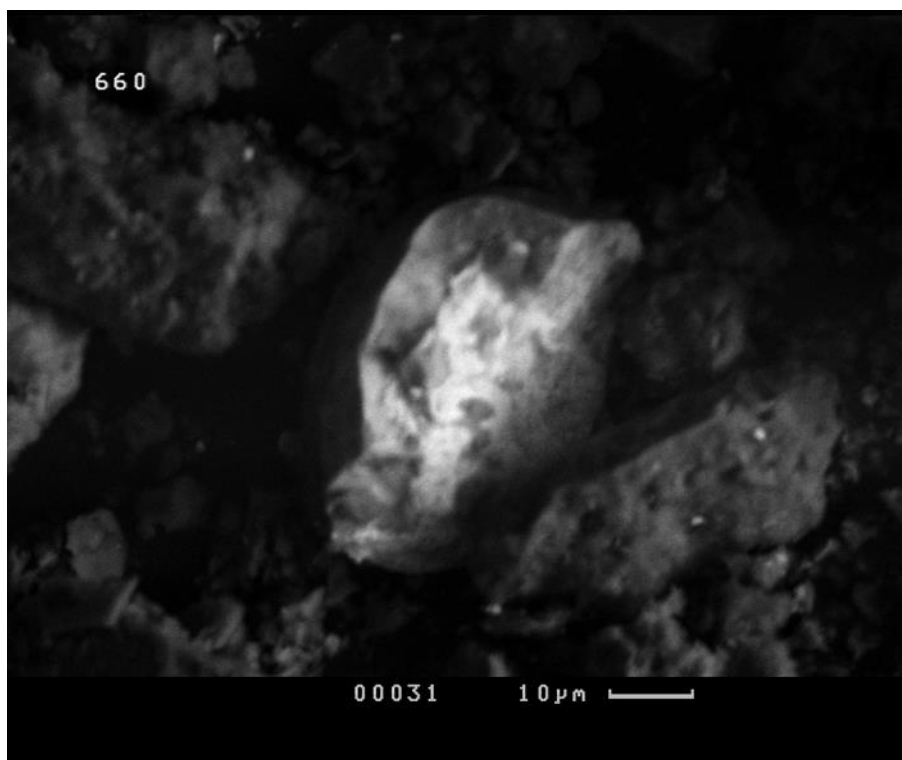


Рисунок 2.6 - Зерно высокоуранового циркона (в центре, светло-серое), (снимок в отраженных электронах)

Минералогический анализ проб проводился также в Институте геологии рудных месторождений (ИГЕМ РАН), в лаборатории кристаллохимии минералов имени Н.В. Белова. Ему предшествовала пробоподготовка.

Пробоподготовка. Технологические пробы месторождения «Центральный Таджикистан» были измельчены до состояния мелкого порошка и набивались в кюветы без прессования при постоянном контроле качества поверхности для приготовления максимально разориентированных препаратов.

Оборудование и условия съемки. Рентгенодифракционный анализ порошковых препаратов проводился при помощи рентгеновского дифрактометра ULTIMA-IV фирмы Rigaku (производство Японии). Данный дифрактометр имеет следующие параметры основного режима работы: напряжение и сила тока рентгеновской трубок - 40 кВ и 40 мА соответственно; интервал измерений – $3 - 65^\circ 2\theta$; шаг по углу сканирования

0,02° 2θ, фиксированная система фокусирующих щелей; никелевый фильтр; медное излучение. Для повышения полноты экспериментальных данных и быстрой съемки использовался полупроводниковый детектор типа - DTex/Ultra со скоростью сканирования 5° 2θ/минут.

Диагностика и анализ. Методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров из базы данных PDF-2 проводилась диагностика минерального состава в программном пакете Jade 6.5 компании MDI.

Количественный анализ. Методом полнопрофильной обработки рентгеновских картин от неориентированных препаратов по методу Ритвельда проводился количественный анализ в программном продукте BGMN. Погрешность расчетов количественных содержаний оценивается по методу Ритвельда и составляет 2-3%. Ошибка определения складывается из ошибок расчета для каждой фазы и дается в весовых процентах. При этом для отдельных фаз ошибка определений будет отличаться и может составлять от 0,5 до 2,0-3,0%.

Результаты рентгенодифракционного анализа проб 635 и 660 приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Минеральный состав проб 635 и 660

Проба 635		Проба 660	
Минерал	%	Минерал	%
Кварц	36,1	Кварц	34,5
Кальцит	6,9	Кальцит	3,0
Плагиоклазы (альбит)	23,2	Плагиоклазы (альбит)	30,7
Магнетит	1,1	Плагиоклазы (анортит)	2,9
Гематит	1,3	Магнетит	1,7
И/С ССМ*	25,5	И/С ССМ*	21,0
Хлорит	6,0	Хлорит	6,3
Примечание: *Иллит-сметит смешаннослойный минерал с преобладанием иллитовых межслоев			

На рисунке 2.7 отражены зависимости интенсивности от угла вращения для проб 635 и 660.

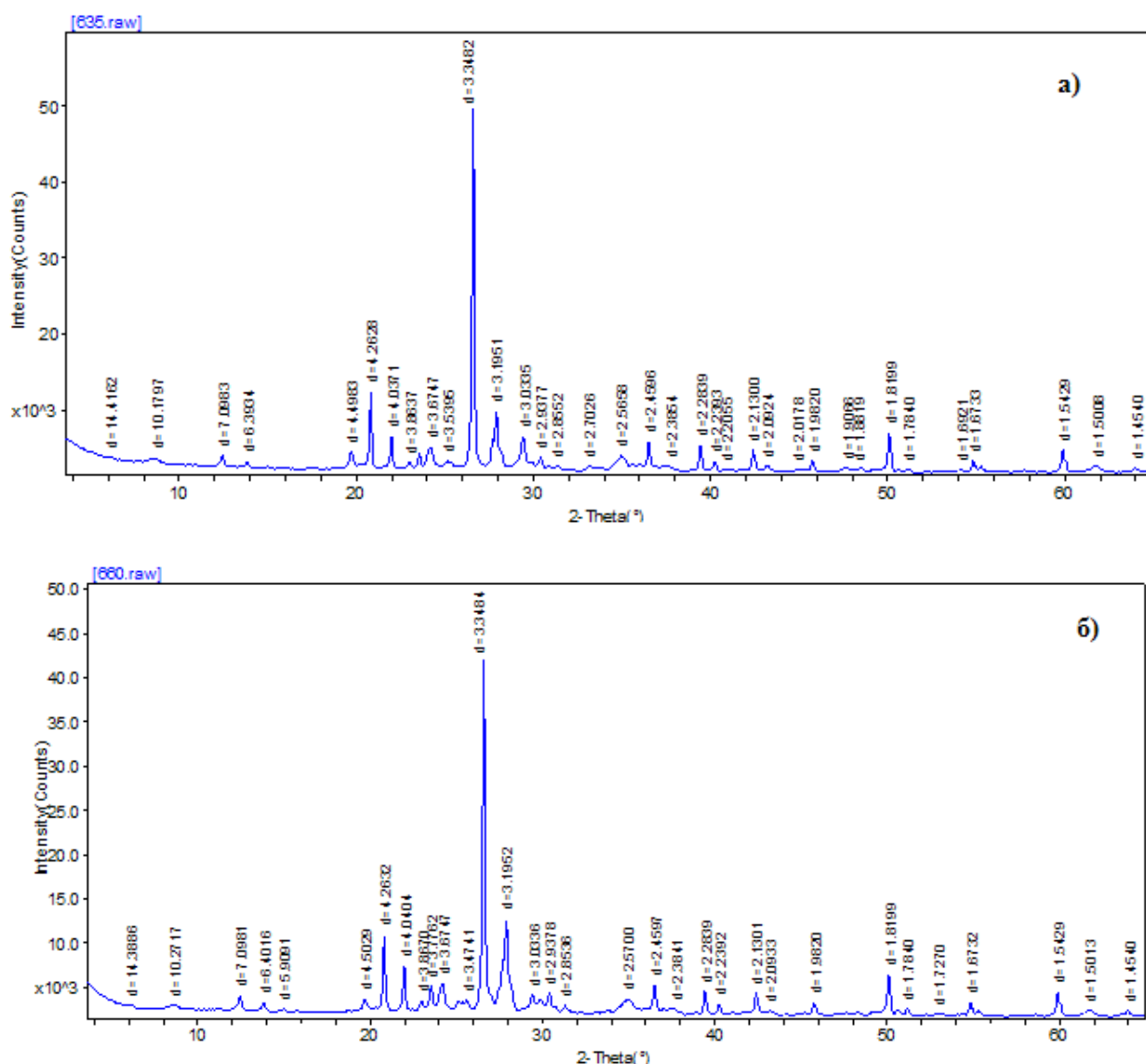


Рисунок 2.7 - Зависимости интенсивности от угла вращения: а) для пробы 635 и б) для пробы 660.

Из приведённых в таблицах 2.1-2.3 результатов можно сделать вывод, что урановая руда месторождения «Центральный Таджикистан» является силикатной и пригодна для серноокислотного выщелачивания.

2.2. Химический состав урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Химический анализ методом титрования с целью определения содержания урана в пробах месторождения «Центральный Таджикистан» был выполнен в НПЦ «Технология» (подразделение ГУП «Таджредмет»). Результаты химического анализа приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Химический анализ урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Наименования Проб	Определяемый элемент, %				
	Fe	Mg	Ca	SiO ₂	U
К-629	3,0	0,25	5,4	53,1	0,027
К-635	3,6	0,48	3,85	51,7	0,038
К-647	3,3	0,51	1,8	53,8	0,047
К-649	3,3	0,33	0,4	57,2	0,023
К-659	3,1	0,8	1,1	57,7	0,298
К-660	3,5	0,66	1,55	56,2	0,310

Анализ таблицы 2.4 данных показывает, что наиболее высокие концентрации урана характерны для канавы 659 и 660.

Для определения химического состава также был выполнен количественный анализ пробы с использованием спектрометра серии «Спектроскан- GF2E» с программным обеспечением «QAV». Данный анализ был выполнен в НПЦ «Технология» (подразделение ГУП Таджикистан).

Для расчета содержаний химических элементов используется классический регрессионный метод, при котором измеренная интенсивность сравнивается с градуировочной характеристикой, полученной заранее. Таким образом, программа имеет два этапа работы: «градуирование» и «анализ». Первый из них является подготовительной стадией - своего рода настройкой

программы для работы с пробами определенного продукта. Собственно же анализ происходит на втором этапе работы, когда все необходимые градуировки выполнены.

К сожалению, интенсивности, измеряемые спектрометром, зависят не только от содержания химических элементов, присутствующих в пробе. Существенное влияние на них оказывают и другие факторы - например, вид пробы (порошок, раствор, сплав), крупность частиц и гомогенность (для порошка и стружки), и так далее. Поэтому для обеспечения «похожести» анализируемых проб и проб, использованных для градуирования, введено понятие «продукт».

Спектрометры данной модификации «умеют» управлять как напряжением детектора и порогами дискриминатора, так и режимами рентгеновской трубки. Напряжение трубки может быть задано от 20 до 40 киловольт, а ток - от 20 до 200 микроампер. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа проб представлены в таблице 2.5.

Определение концентрации порообразующих и микроэлементов в пробах было выполнено в Институте геологии рудных месторождений (ИГЕМ РАН), в лаборатории кристаллохимии минералов имени Н.В.Белова, методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) на вакуумном спектрометре типа AxiosmAXAdvanced производства компании PANalytical. Мощность рентгеновской трубкой данного спектрометра с Rh-анодом составляла 4 кВт. Максимальное напряжение на трубке и анодный ток были равны 60 кВ и 160 мА соответственно. Для градуировки спектрометра в качестве стандартных образцов были использованы отраслевые и государственные эталоны минерального сырья. Для проверки достоверности результатов в качестве контрольных образцов были использованы стандартные образцы геологической службы США (USGS).

Таблица 2.5 - Рентгенофлуоресцентный анализ урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Наименования проб	Определяемый элемент, %										
	Sr	As	Zn	Cu	Fe	Mn	V	Ti	Bi	U	Th
К-629	0,0215	0,0182	0,0183	0,1901	3,0875	0,2202	0,0112	0,3726	0,0013	0,0268	0,0132
К-635	0,0218	0,1624	0,0248	0,1954	3,6332	0,1694	0,0060	0,4589	0,0033	0,0392	-
К-647	0,0268	0,0354	0,0192	0,1697	3,2018	0,0580	0,0018	0,4550	0,0026	0,0462	0,0067
К-649	0,0176	0,0263	0,0270	0,1812	3,3544	0,1830	0,0043	0,4893	0,0045	0,0254	0,0126
К-659	0,0420	0,1057	0,0262	0,1767	3,2221	0,1648	0,0042	0,4614	0,0183	0,3092	-
К-660	0,0467	0,1145	0,0264	0,1797	3,7281	0,2135	0,0025	0,4345	0,0201	0,3208	-

Анализ выполнен по методикам ИСАМ Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС) [66-71], обеспечивающим получение результатов III категории (табл.2.8) точности количественного анализа по ГОСТ РФ 41-08-205-04. Данная категория точности применяется для массового анализа проб минеральных веществ, контрольных анализов и подсчете запасов МПИ.

Технологические пробы месторождения «Центральный Таджикистан» предварительно были высушены при температуре 110°C и подготовлены к измерениям в спектрометре следующим образом:

- для анализа порообразующих элементов были изготовлены диски, отшлифованные путём индукционного плавления прокаленного материала проб с боратами лития при температуре 1200°C;

- после определения потерь массы при прокаливании (LOI) при температуре 1000°C был выделен прокаленный материал проб;

- препараты изготавливались методом холодного прессования сухого вещества пробы с добавлением пластикового наполнителя для выполнения анализа микроэлементов. Полученные таким образом, результаты представлены в табл.2.6-2.7.

Таблица 2.6 - Минеральный состав урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Наименования проб	Определяемый оксид, %											
	ППШ	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	P_2O_5	$S_{общ}$
К-629	6,78	2,40	1,11	13,55	61,85	2,89	6,31	0,48	0,110	4,52	0,12	<0,02
К-635	6,64	2,53	1,64	14,90	60,11	2,78	5,20	0,49	0,098	5,07	0,12	<0,02
К-647	4,26	3,78	1,29	15,32	64,44	3,32	2,92	0,53	0,081	4,09	0,13	<0,02
К-649	2,98	3,78	1,59	16,82	64,98	3,33	0,56	0,57	0,064	5,11	0,13	<0,02
К-659	3,44	3,88	1,45	15,51	65,18	2,97	1,70	0,50	0,071	4,80	0,12	<0,02
К-660	3,98	3,75	1,44	15,68	64,14	3,23	2,56	0,49	0,073	4,26	0,13	<0,02

Таблица 2.7 - Рентгеноспектральный - флуоресцентный анализ урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Наименования проб	Определяемый элемент, ppm											
	Cr	V	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	U	Th	Pb	As	Bi
К-629	11	65	52	<10	42	93	154	230	21	203	90	<20
К-635	16	59	57	<10	257	81	178	403	20	281	951	<20
К-647	15	66	69	<10	26	65	188	467	21	198	111	<20
К-649	21	73	40	<10	33	89	129	220	28	223	36	<20
К-659	15	63	59	<10	23	70	172	2965	22	376	221	<20
К-660	10	73	55	<10	27	72	170	3177	16	244	164	<20

Таблица 2.8 - Среднеквадратичные отклонения (отн. %) результатов анализа, выполняемого методами III категории

Интервал содержаний	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	P_2O_5	$S_{общ.}$	ППП
60-100			1,1	0,7					0,7			
50-60		1,4	1,2	0,8		1,2	0,8	0,8	0,8			
40-50		1,7	1,6	1,0		1,4	1,0	0,9	0,9		0,8	
30-40		1,8	2,1	1,3		1,8	1,2	1,1	1,1	1,1	1,0	
20-30		2,5	2,8	1,9		2,1	1,5	1,4	1,4	1,6	1,2	1,4
10-20	3,5	3,4	3,5	3,2	3,5	3,2	2,1	2,1	2,1	2,7	1,5	2,1
5-10	5,4	4,6	5,4	5,0	5,4	5,0	3,5	4,3	4,3	3,2	3,3	3,5
2-5	8,0	6,5	8,0	6,8	8,0	6,8	5,4	7,0	7,0	5,0	5,4	5,4
1-2	10,0	9,0	11,0	9,3	10,0	9,3	7,0	10,0	10,0	4,3	7,5	7,0
0,5-1	12,0	13,0	15,0	12,0	12,0	12,0	9,0	13,0	13,0	6,0	10,0	9,0
0,2-0,5	16,0	16,0	20,0	17,0	16,0	17,0	11,0	17,0	17,0	8,2	12,0	11,0
0,1-0,2	20,0	21,0	25,0	21,0	20,0	21,0	14,0	21,0	21,0	9,3	14,0	
0,05-0,1	24,0	27,0	28,0	27,0	24,0	27,0	18,0	25,0	25,0	12,0	17,0	
0,02-0,05	28,0	30,0	30,0	30,0	28,0	30,0	21,0	28,0	28,0	16,0	21,0	
0,01-0,02	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	27,0	30,0	30,0	21,0	26,0	
0,005-0,01						30,0	29,0	30,0	30,0	24,0		
0,002-0,005							30,0	30,0		25,0		
0.001-0.002								30,0				

Данные, полученные при измерении плавленных, прессованных препаратов и данные о потерях при прокаливании были объединены. Общие содержания серы вне зависимости от действительного валентного состояния даны в поле $S_{\text{общ.}}$, что является особенностью примененного метода анализа.

Экспериментальные данные показывают, что по части содержания урана результаты всех видов анализа (т.е. химического и рентгенофлуоресцентных) почти не различаются. Существующая разница находится в пределах погрешности. Это ещё раз подтверждает пригодность руд данного месторождения для сернокислотного выщелачивания.

2.3. Дифференциальный термический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан»

Синхронно-термический анализ (СТА) проводится посредством совместного использования дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) одного и того же образца на одном приборе. В данном случае условия проведения опыта почти одинаковы для обоих типов анализа. При непрерывном нагревании изменение массы образца регистрируется программой ТГ. Содержание термоактивных минералов в образце определяется количественно на основе кривых ТГ и качественно - на основе кривых ДСК. Данные кривые показывают зависимость теплового потока от температуры анализируемого образца. Производные от ТГ дифференциальные термогравиметрические кривые (ДТГ) фиксируют быстроту изменения массы образца. Если печь нагревается непрерывно, программа позволяет уточнить полученную по кривым ДСК информацию для определения температурных интервалов термических эффектов.

Методом ДСК проведено исследование двух представленных образцов. Синхронно записывались кривые ДСК и термогравиметрии (ТГ) на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®. Условия съемки: скорость – 10°/мин, тигли

корундовые с закрытыми крышками, навеска ~ 50 мг, атмосфера – воздух и аргон.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) образца 660. Анализ был проведён в Институте геологии рудных месторождений (ИГЕМ РАН). По термическим кривым (рисунок 2.8) идентифицируются следующие минералы: каолинит, кварц, слюда, доломит.

Каолинит. Кривым ДТА каолинита свойственны три основных эффекта - два эндотермических (81 и 518°C) и экзотермический (893°C).

Первый эндоэффект связан с несовершенством структуры минерала и отвечает за удаление адсорбированной на поверхности воды. Потеря массы при этом составляет 0,65%.

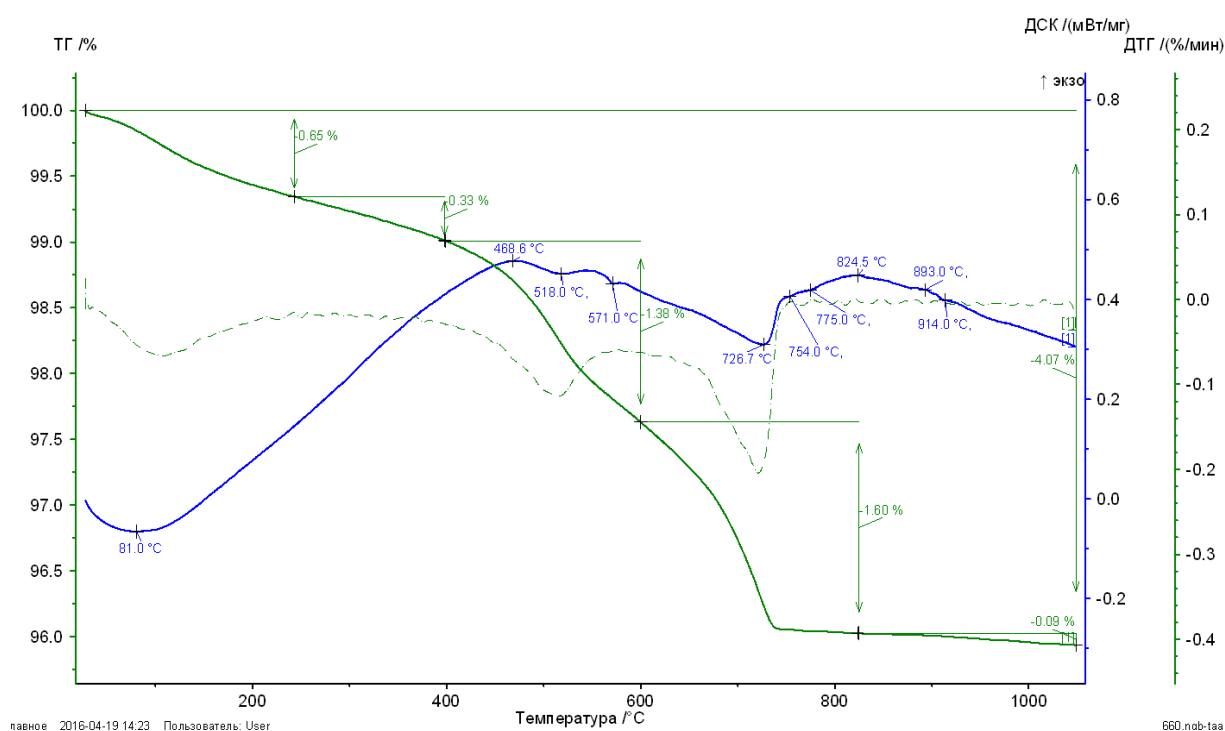


Рисунок 2.8 - Термические кривые образца 660.

Второй эндоэффект связан с дегидроксилизацией каолинита. Потеря массы в интервале температур 400-600°C составляет 1,38%, что соответствует 9,9% каолинита, присутствующего в пробе. Незначительный экзоэффект с максимумом при температуре 893°C говорит о дисперсности минерала и образовании шпинелевой фазы.

Кварц идентифицируется по характерному для него пику с максимумом при температуре α - β -перехода - 571°C.

Карбонат. На кривой ДСК в интервале температур 650-800°C отмечается эндоэффект, связанный с термической диссоциацией доломита, присутствующего в образце. Температура максимума эндоэффекта составляет 726,7°C. С этим процессом также связан небольшой эндоэффект с максимумом при температуре 775°C. Количественное соотношение примеси доломита в образце рассчитывается по количественным данным термогравиметрического анализа:

$$C_{(\text{доломита})} = \frac{M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}}{n \cdot M_{\text{CO}_2}} d = \frac{184}{2 \cdot 44} d = 2,09 \cdot 1,6 = 3,35\%,$$

где: М – молярная масса (для доломита 184 г/моль, для CO₂ 44 г/моль);

n – число молей (для доломита n=2);

d – потеря массы в процентах (с экспериментального графика).

Слюда. Высокотемпературный эндоэффект при температуре, близкой к 1000°C, отвечает за удаление конституционной воды и распад решетки минерала. Небольшой экзоэффект с температурой максимума при температуре 824,5°C связан с окислением железа.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) образца 635. По термическим кривым (рисунок 2.9) идентифицируются следующие минералы: каолинит, кварц, слюда, доломит.

Каолинит. Кривым ДТА каолинита свойственны три основных эффекта: два эндотермических (100,8 и 531°C) и экзотермический (903°C).

Первый эндоэффект связан с несовершенством структуры минерала и отвечает за удаление свойств адсорбирования на поверхности воды. Потеря массы при этом составляет 0,75%.

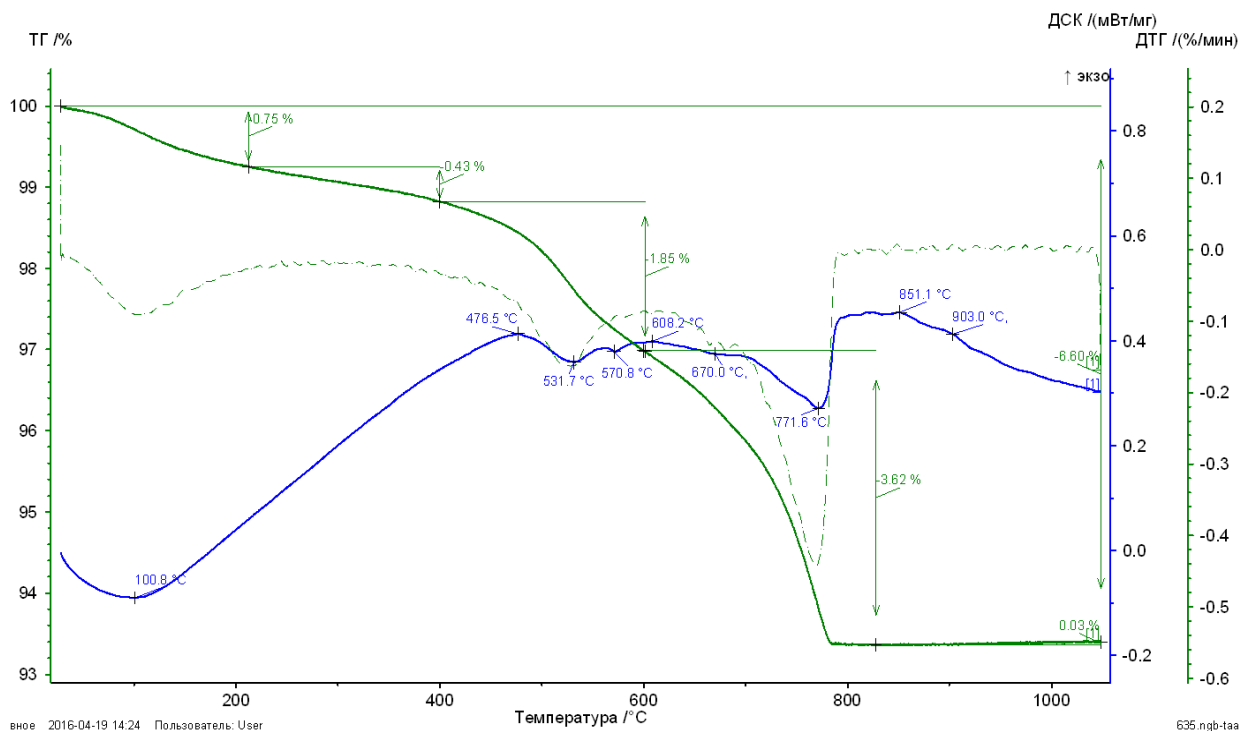


Рисунок 2.9 - Термические кривые образца 635.

Второй эндоэффект связан с дегидроксилизацией каолинита. Потеря массы в интервале температур 400-600°C составляет 3,62%, что соответствует 13,3% каолинита, присутствующего в пробе. Незначительный экзоэффект с максимумом при температуре 903°C говорит о дисперсности минерала и образовании шпинелевой фазы.

По сравнению с каолинитом из образца 660, частицы каолинита в образце 635 имеют больший размер и характеризуются большей упорядоченностью структуры, о чем свидетельствует более высокая температура максимума основных эндоэффекта и экзоэффекта.

Кварц идентифицируется по характерному для него пику с максимумом при температуре α - β -перехода - 570.8°C.

Карбонат. На кривой ДСК в интервале температур 650-800°C отмечается эндоэффект, связанный с термической диссоциацией доломита, присутствующего в образце. Температура максимума эндоэффекта составляет 726,7°C. С этим процессом также связан небольшой эндоэффект с максимумом при температуре 775°C. Количественное соотношение примеси

доломита в образце рассчитывается по количественным данным термогравиметрического анализа:

$$C_{(\text{доломита})} = \frac{M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}}{n \cdot M_{\text{CO}_2}} d = \frac{184}{2 \cdot 44} d = 2,09 \cdot 3,62 = 7,57\%$$

где: М – молярная масса (для доломита 184 г/моль, для CO₂ 44 г/моль);

n – число молей (для доломита n=2);

d – потеря массы в процентах (с экспериментального графика).

Слюда. Высокотемпературный эндоэффект при температуре, близкой к 1000°C, отвечает за удаление конституционной воды и распад решетки минерала. Небольшой экзоэффект с температурой максимума при температуре 851,1°C связан с окислением железа.

Гематит. Идентифицируется в образце по прибавке в весе на кривой ТГ в интервале температур 800-1000°C, составляющей 0,03%.

2.4. Альфа-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан»

Уран-изотопный метод нашел применение при гидрогеологических исследованиях для изучения процессов, происходящих в условиях активного водообмена. Метод основан на эффекте естественного разделения изотопов ²³⁴U и ²³⁸U, открытом В.В. Чердынцевым и П.И. Чаловым [72, 73].

Изучение соотношений между изотопами урана находит широкое применение при поисках уранового месторождения и решения технологических задач. В процессе поисков радиоактивных руд изотопный состав урана изучается с целью определения содержания и его природный изотопный состав.

Природный уран состоит из смеси трех изотопов - ²³⁸U, ²³⁵U и ²³⁴U. Эти изотопы распространены в природной среде. Распространенности этих изотопов были изучены и приведены в нескольких работах, но наиболее

надежными считаются работы Холдена. Соотношение этих изотопов в процентах составляет 99,275, 0,720 и 0,0050, соответственно.

В рамках данной работы альфа-спектрометрический анализ был выполнен силами Федерального медицинского биофизического центра (ФМБЦ) имени А. Бурназяна (Российская Федерация). На него были представлены шесть проб озоленной почвы с шифрами К-629 (масса 201,33 г), К-635 (масса 205,29 г), К-647 (масса 202,31 г), К-649 (масса 183,26 г), К-659 (масса 201,6 г) и К-660 (масса 202,4 г).

Для анализа проб, содержащих изотопы урана, использовалась инструкция НСАМ №433-ЯФ рег. номер №46-У-П/99-03 «Методика выполнения измерений удельной активности изотопов урана в горных породах на их основе альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой». Данная методика разработана для определения удельной активности изотопов урана (U-234, U-238) в образцах почв, грунтов, горных пород и строительных материалов на их основе. Диапазон измеряемой активности – от 5 до 10^4 Бк/кг по каждому изотопу. Суммарная неопределенность результата измерений не более 30% (при $P=0,95$). Минимальное значение измеряемой удельной активности изотопов урана составляет 5 Бк/кг (при аналитической навеске пробы 0,005 кг). Измерения выполнены на двенадцатиканальном радиометре-спектрометре альфа-излучения Alpha Analyst (производство фирмы Канберра, США) с детекторами излучения Alpha PIPS (приложение 2), оснащённым программным обеспечением Genie 2000 Alpha Analyst. Использовались два детектора с площадью поверхности 1200 мм^2 . Эффективность регистрации альфа-частиц для урановых проб месторождения составляла 32,2 % - 33,7 %.

Для калибровки спектрометра использовался эталонный источник альфа-излучения типа ОСАИ № У4У5У8-1 (приложение 3), содержащий смесь альфа-излучающих радионуклидов урана: ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U в соотношении 0,99:1,00:1,03 суммарной активностью 45,5 Бк на 20 марта 2015г. при погрешности 4% для доверительной вероятности 0,95.

В качестве метки для контроля химического выхода использовался образцовый радиоактивный раствор (ОРР) радионуклида ^{232}U (приложение 4, 5).

Для определения активности радионуклидов регистрация импульсов проводилась в следующих энергетических диапазонах:

Нуклид	Энергии основных пиков, кэВ	Выход, %	Средневзвешенная энергия, кэВ	Левая граница зоны интересов, кэВ	Правая граница зоны интересов, кэВ
^{232}U	5263,53 5320,34	31,20 68,60	5302,58	5225	5395
^{234}U	4723,80 4776,10	27,50 72,50	4761,72	4630	4830
^{235}U	4364,10 4370,00 4395,20	11,00 6,00 55,00	4388,35	4345	4455
^{238}U	4147,00 4196,00	23,00 77,00	4184,73	4055	4260

Результаты альфа-спектрометрических анализов проб приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 - Альфа-спектрометрический анализ урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Наименования проб	Удельная активность, Бк/г			$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
	U-238	U-235	U-234	
К-629	1,65±0,49	0,08±0,02	1,40±0,45	0,85
К-635	6,91±1,61	0,29±0,07	6,78±1,63	0,98
К-647	7,69±1,72	0,32±0,07	7,00±1,64	0,91
К-649	2,76±0,74	0,12±0,03	2,66±0,71	0,96
К-659	52,11±15,63	2,17±0,65	51,86±15,56	0,99
К-660	50,26±15,08	2,05±0,62	49,24±14,77	0,98

Изотопное отношение урана $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ часто используется как критерий при определении закрытости системы. Принимается, что если в ураносодержащих минералах в течение последнего миллиона лет происходило выщелачивание урана, то отношение активностей изотопов урана в нем будет меньше единицы $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} < 1$. В противном случае, поступление урана и осаждение его на поверхности микротрещин имеющегося минерала даст величину изотопного соотношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$.

Надо отметить, что соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ не всегда может служить адекватным критерием вышеупомянутой закрытости системы. Обуславливается это тем, что исходный магматический расплав и образовавшаяся из него порода характеризуются равновесным изотопным составом урана $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$ и равноправным распределением всех изотопов урана.

Таким образом, на основе полученных данных (таблица 2.9) можно сделать вывод, что миллион лет тому назад в месторождении «Центральный Таджикистан» происходило явление выщелачивания урана, о чем и свидетельствует замеренное соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Спектры пробы К-659 и К-660 приведены на рисунках 2.10-2.11 в качестве примеров.

Время измерения для всех спектров составляет >21600 секунд. Ось абсцисс – энергия альфа-частиц, МэВ; ось ординат – количество импульсов в энергетическом канале.

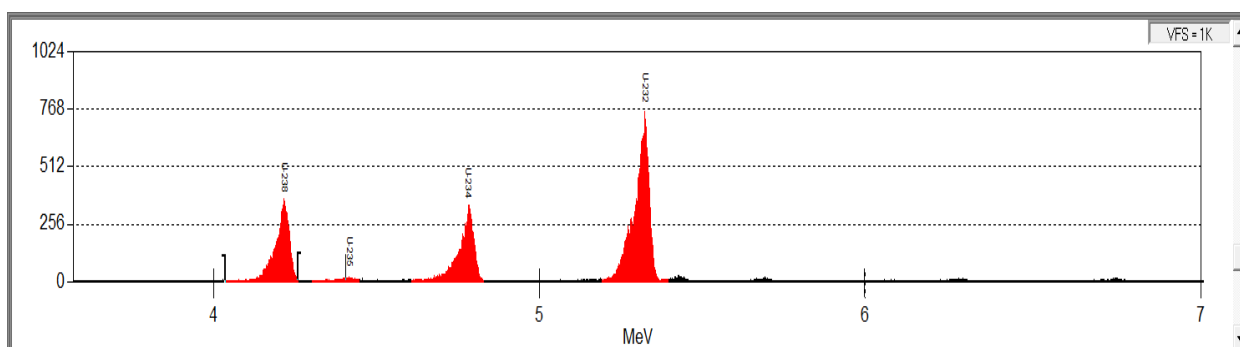


Рисунок 2.10 - Альфа-спектр изотопов урана, содержащихся в пробе К-659.

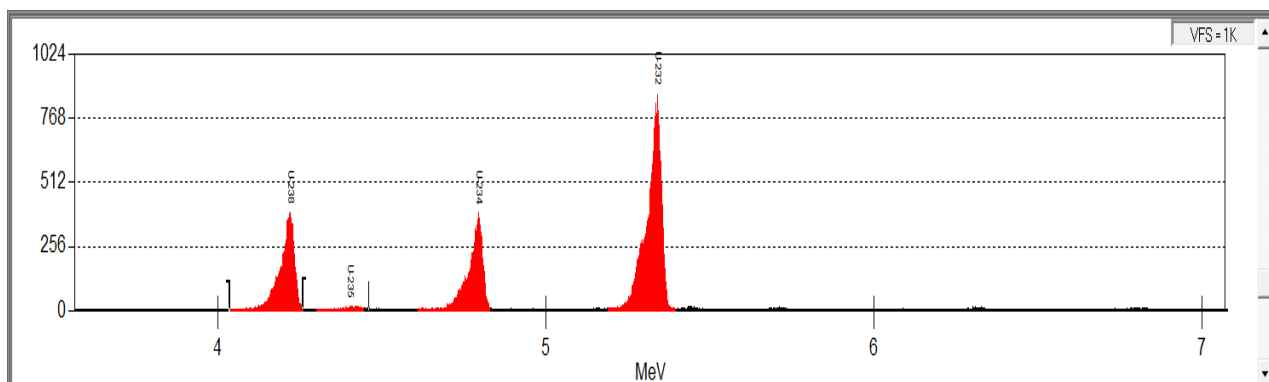


Рисунок 2.11 - Альфа-спектр изотопов урана, содержащихся в пробе К-660.

На спектрах отчетливо видны пики, соответствующие изотопам урана (238, 235, 234, 232). Все пики хорошо разрешены, что свидетельствует о качестве очистки и разделения изотопов урана в процессе радиохимической подготовки.

На рудах данного месторождения подобный анализ изотопного состава проводился впервые.

Анализ таблицы 2.9 данных показывает, что активность изотопов урана в данных пробах очень высока.

2.5. Гамма-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан»

Гамма-спектрометрия относится к радиоактивным методам, как один из наиболее широко применяемых аппаратурных аналитических методов качественного и количественного определения гамма-излучающих радионуклидов природного и техногенного происхождения. Радионуклиды, содержащиеся в пробе, испускают характеристическое гамма-излучение, энергия которого различна для каждого радиоактивного изотопа. Это дает основу для качественного анализа. Число гамма-квантов радионуклида пропорционально его концентрации, что обеспечивает возможность количественного анализа. Гамма-спектрометрический метод очень удобен,

как правило, не требует химического концентрирования и разделения. Подготовка пробы сводится лишь к взвешиванию измеряемой пробы, её гомогенизации и размещению в сосуде определенной формы [74, 75].

Для гамма-спектрометрического анализа по определению изотопов урана использовались гамма-спектрометры высокого разрешения из широкодиапазонного детектора на основе высокочистого германия коаксиального типа «Canberra» (ФМБЦ им А. Бурназяна) и «Baltic Scientific Instruments» (НПЦ «Технология»). На «Canberra» калибровка по энергии и эффективности проводилась с использованием стандартного препарата, содержащего смесь радионуклидов ^{241}Am и ^{152}Eu , излучающих гамма-кванты в энергетическом диапазоне от 10 до 2730 кэВ. Если определяемый радионуклид не входил в состав стандарта, то эффективность для него получали интерполяцией.

На рисунках 2.12-2.13 изображены кривые калибровки по энергии и эффективности, построенные с использованием аттестованных радионуклидов.

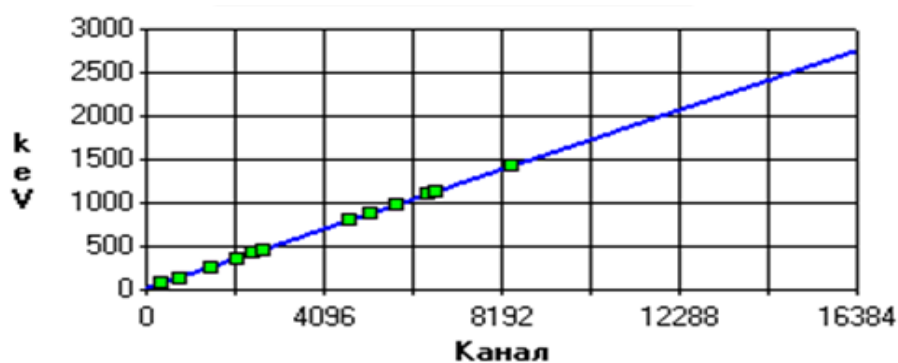


Рисунок 2.12 - Кривая калибровки спектрометра по энергии.

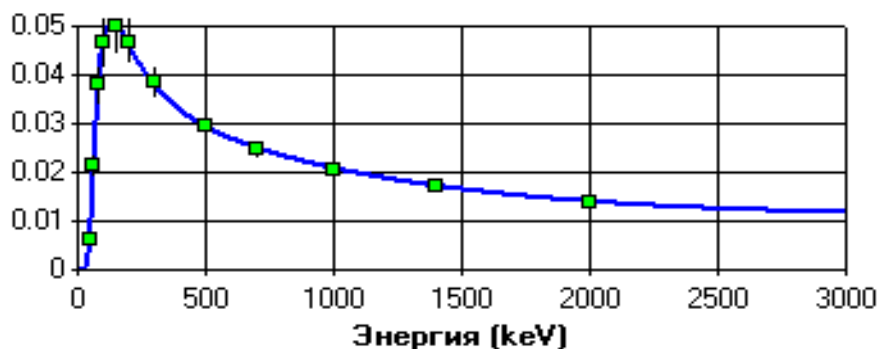


Рисунок 2.13 - Кривая калибровки спектрометра по эффективности.

Высокая линейность зависимости энергии гамма-квантов от номера канала спектрометра свидетельствует о надежности идентификации радионуклидов по значению номера канала. Для аппроксимации полученных экспериментальных данных при калибровке по эффективности использовали полиномиальную зависимость пятого порядка ($k=5$). Полиномы низкого порядка (второго, третьего и четвертого) не могли передать особенности зависимости эффективности от энергии для низкоэнергетической части кривой, вследствие чего появлялись систематические отклонения относительно набора калибровочных точек. Полиномы высокого порядка дают лишние физического смысла осцилляции, которые проявляются там, где калибровочные точки расположены наиболее плотно.

После того, как пробы были подготовлены к гамма-спектрометрическому анализу, они загрузились в детектор для регистрации гамма-излучения. Анализ гамма-спектров и расчет активности исследуемого радионуклида выполнялся с использованием программного обеспечения «Genie-2000». Особенностью расчета активностей в гамма-спектрометрическом анализе является использование современных методов численного интегрирования высокой кратности в учете геометрических и ослабляющих свойств анализируемого материала и материала детектора. В этом программном пакете описание аналитических линий и формы пика основано на Гауссиане с низкоэнергетичным экспоненциальным «хвостом» и функции «ступеньки». Форма пика характеризуется несколькими параметрами, которые имеют гладкую зависимость от энергии. Эти параметры определялись по небольшому числу хорошо разрешенных пиков и интерполировали для оставшихся пиков при обработке спектров.

Идентификация радионуклидов проводилась по энергии гамма-линий и их интенсивности. Определение энергии и интенсивности гамма-линий осуществляется с помощью калибровочных кривых. Перечень определяемых нуклидов ограничивался теми нуклидами, гамма-линии которых имели квантовый выход не менее 1-5%.

При определении активности радиоактивного препарата необходимо, кроме всего прочего, правильно определить скорость счета в пике полного поглощения. Пиком полного поглощения в спектре называют пик, энергия которого точно соответствует энергии излученного источником гамма-кванта. Так как любой гамма-квант может в процессе взаимодействия с материалом детектора не полностью потерять свою энергию, в спектре образуется сплошное распределение, обусловленное именно такими событиями. При этом гамма-квант может отдать детектору либо небольшую часть своей энергии, либо почти полностью потерять всю свою энергию. Лишь небольшая часть гамма-квантов, попавших в активный объем детектора, полностью передаст свою энергию материалу детектора на его ионизацию или полностью поглотится в детекторе. Эта часть гамма-квантов и образует в спектре пик полного поглощения.

Пики полного поглощения в спектрах полупроводниковых детекторов, как правило, наложены на сплошное распределение, обусловленное либо неполным поглощением квантов с большей энергией, либо комптоновским рассеянием, либо тормозным излучением электронов. Не анализируя детально природу такого сплошного распределения, можно констатировать следующее: для количественного гамма-спектрометрического анализа необходимо отделить импульсы, принадлежащие пику полного поглощения, от всех импульсов, зарегистрированных в данном энергетическом интервале.

Следует упомянуть, что с помощью этого прибора также можно отделить друг от друга два пика почти с равной энергией, например, ^{235}U и ^{226}Ra с энергией 186 кэВ для обоих изотопов. Это позволяет точнее определить изотопный состав пробы.

С целью уточнения удельной активности урана в пробах из данного месторождения пришлось использовать гамма-спектрометрический анализ. Для анализа было взято шесть проб из разных канав месторождения, однако расчёт по результатам анализа был проведён только для изотопов урана.

Результаты определения удельной активности изотопов урана (с указанием погрешностей измерения) представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 - Результаты измерения удельной активности изотопов урана на гамма-спектрометре Canberra

Наименования проб	Удельная активность, Бк/кг	
	U-235	U-238
К-629	61,44 ± 6,85	-
К-635	1494,16 ± 156,49	63865 ± 8498,5
К-647	211,20 ± 13,86	22914,56 ± 7284,06
К-649	225,9 ± 8,23	49296,68 ± 4647,18
К-659	2553,14 ± 78,81	496035,8 ± 41104,74
К-660	4221,07 ± 125,24	792335,1 ± 62259,54

На гамма-спектрометре производства «Baltic Scientific Instruments» калибровка по энергии проводилась с использованием стандартного препарата, содержащего радионуклид ^{228}Th , излучающий гамма-кванты в энергетическом диапазоне от 20 до 3000 кэВ. Анализ гамма-спектров и расчет активности исследуемого радионуклида выполнялся с использованием программного обеспечения «SpectraLine GP». Программа входит в состав семейства продуктов Lsrm 2010.

Идентификация радионуклидов проводилась по энергии гамма-линий и их интенсивности. Определение энергии и интенсивности гамма-линий осуществляется с помощью калибровочных кривых. Перечень определяемых нуклидов ограничивался теми нуклидами, гамма-линии которых имели квантовый выход не менее 1-3%. Результаты определения удельной активности изотопов урана (с указанием погрешностей измерения) представлены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 - Результаты измерения удельной активности изотопов урана на гамма-спектрометре Baltic Scientific Instruments

Наименования проб	Удельная активность, Бк/кг	
	U-235	U-238
К-635	1510 ± 139	64235 ± 9019
К-647	223 ± 14	21900 ± 7370
К-629	70 ± 8	15268 ± 1603
К-649	213 ± 10	48700 ± 4867
К-659	2590 ± 88	493324 ± 42109
К-660	4300 ± 120	770544 ± 63762

Данные таблицы 2.11 показывают, что удельная активность изотопов урана в пробах месторождения «Центральный Таджикистан» очень высока. Это позволяет говорить о целесообразности дальнейшей разработки месторождения.

2.6. Масс-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан»

В отделе радиационной безопасности и защиты Юлихского исследовательского центра (52425 Юлих, Германия) на основе высокоточного метода MC-ICP-MS была выполнена работа с целью определения изотопного отношения урана в технологических пробах месторождения «Центральный Таджикистан».

Для данной работы было предоставлено 6 проб из месторождения «Центральный Таджикистан». В качестве контрольных проб были использованы образцы, предоставленные Международным Агентством по Атомной Энергии (МАГАТЭ). Предоставленные МАГАТЭ образцы являются стандартными референтными материалами для проверки точности и качества радиологических анализов в лабораториях по всему миру с учётом различий по регионам.

Шесть проб почвы и 2 стандартных образца МАГАТЭ были высушены при температуре 60°C в течение 24 часов. Приблизительно 0,2 г каждого образца были перемешаны с 3 мл HCl, 1 мл HNO₃ и 1 мл H₂O₂, затем помещены в микроволновую печь. Образцы были разбавлены в соотношении 1 к 100, затем помещены в масс-спектрометр. Результаты измерений предоставлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 - Масс-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан», ppm

Наименования Проб	Фактор растворение	²³⁸ U	²³⁵ U	²³⁸ U/ ²³⁵ U
К-629	100	115,1	1,0	119,29
К-635	100	349,7	3,3	106,03
К-647	100	386,7	3,6	106,03
К-649	100	199,6	1,7	119,29
К-659	100	2570,4	21,5	119,29
К-660	100	2673,7	22,4	119,29
Standart IAEA-Soil-3	100	1,8	0,013	136,90
Standart IAEA-Soil-6	100	3,2	0,023	136,65

Как видно из результатов измерений, соотношение ²³⁸U/²³⁵U в пробах месторождения «Центральный Таджикистан» не соответствует принятому постоянному значению в 137,88 [76, 78].

Подобного рода аномалия была впервые обнаружена в рудах уранового месторождения Окло (Габон, Западная Африка) в 1972-ом году. Несоответствие изотопного отношения ²³⁸U/²³⁵U считающемуся постоянным значению позволило сделать вывод, что примерно 1,8*10⁹ лет назад внутри этого месторождения работал природный «ядерный реактор», вследствие

чего среднее содержание изотопа U-235 в рудах данного месторождения составляет 0,6% вместо нормальных 0,72%.

В 1975 году был проведен Международный симпозиум по обсуждению феномена Окло, инициированный МАГАТЭ. После этого симпозиума были предприняты поиски аналогичных природных «ядерных реакторов» в других урановых месторождениях, однако успехом эти поиски не увенчались.

Изотопные отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, полученные для стандартных проб МАГАТЭ и технологических проб месторождения «Центральный Таджикистан», приведены на рисунке 2.14.

Различия в изотопном составе урана в образцах Standart IAEA-Soil-6 и Standart IAEA-Soil-3 составляют 0,89 и 0,71% соответственно по отношению к постоянному значению 137,88. Эти различия находятся в пределах погрешности измерения.

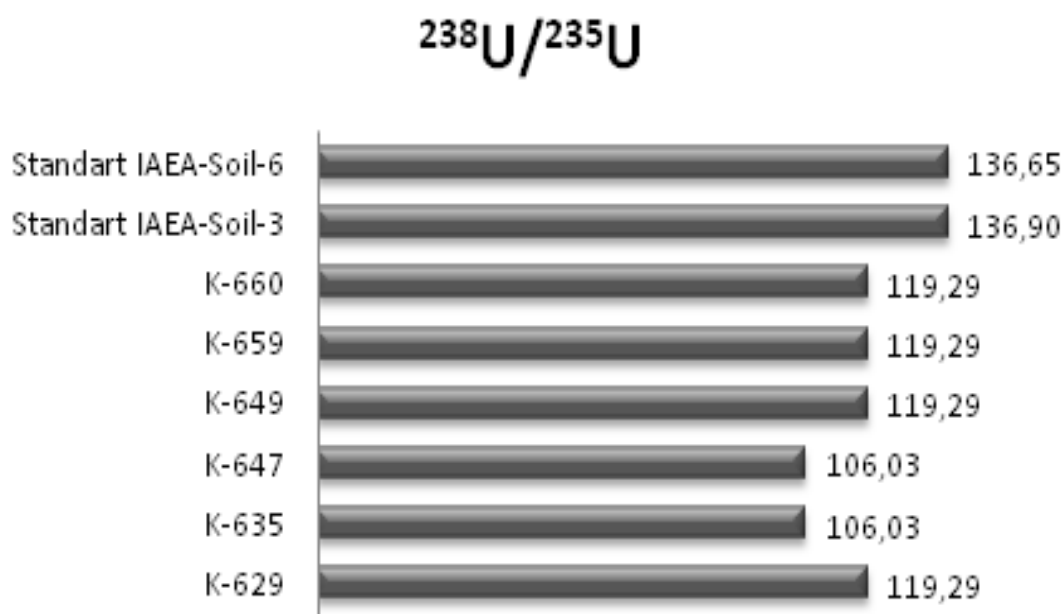


Рисунок 2.14 - Значения изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, полученные для стандартных проб МАГАТЭ и проб месторождения «Центральный Таджикистан».

Анализы на проверку изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ на пробах данного месторождения проводились впервые.

Также из результатов измерений следует, что, ввиду высокой активности урана в данных образцах, руда из указанного месторождения потенциально может быть переработана в урановый концентрат при условии доработки существующих технологий.

Вышеприведённые данные косвенно подтверждаются результатами химического и альфа-спектрометрического анализов тех же проб. Расхождения между результатами находятся в пределах статистической погрешности.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ТАДЖИКИСТАН»

3.1. Сернокислотное выщелачивание урана из руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Процесс выщелачивания в отрасли урановой промышленности является основной операцией при извлечении урана. В процессе выщелачивания выбор растворителя обуславливается минералогическим и химическим составом руд и вмещающих их пород [78-80].

Анализ минералогического состава руд месторождений «Центральный Таджикистан» показал, что в них входят (в %): кварц – 34,5; кальцит – 3,0; альбит – 30,7; плагиоклазы – 2,9; магнетит – 1,7; иллит – 21,0.

Уран в рудах находится в виде коффинита и уранофана (эндогенные и экзогенные минералы), имеющих миграционную способность. Так как уран в них содержится четырехвалентный и шестивалентный, руды могут подвергаться как кислотному, так и карбонатному выщелачиванию. Кислотный способ выщелачивания даёт более высокую степень извлечения урана по сравнению с карбонатным способом. В этом способе относительно дешевым растворителем является серная кислота [79, 80].

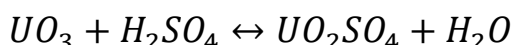
В литературных данных также отмечается, что в урановых рудах вышеуказанного месторождения содержатся минералы настуран и уранинит [65]. Поскольку уран в составе данных минералов содержится четырёхвалентный + шестивалентный, нам пришлось использовать окислители для достижения максимальной степени извлечения урана. С целью установления эффективности выщелачивания в подобных условиях был изучен процесс выщелачивания урана в сернокислой среде с добавлением пероксида водорода, диоксида марганца и азотной кислоты в качестве окислителей.

Исходя из этого, нами изучено сернокислотное разложение урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан» в присутствии пероксида водорода, азотной кислоты и диоксида марганца. Лабораторные исследования проведены в режиме агитации на навеске в 0,1 кг исходной руды на пробу с содержанием урана 0,27% [81-88]. Гранулометрический состав руды обобщен в таблице 3.1.

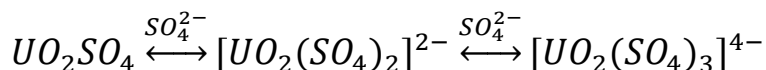
Таблица 3.1 - Гранулометрический состав урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Выход классов	Крупность классов, мкм						Σ выход классов
	+300	-300 +125	-125 +106	-106 +90	-90 +63	-63	
в граммах	63	308	82	37	6	4	500
в %	12,6	61,6	16,4	7,4	1,2	0,8	100

При сернокислотном разложении окисленных минералов уран переходит в раствор в виде уранил-иона:



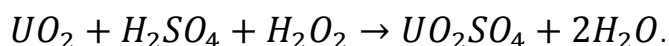
Наряду с сульфат-уранилом UO_2SO_4 , в растворе концентрируются и комплексные сульфаты уранила:



Существование данных комплексов в растворе зависит от сложного равновесия, то есть от концентрации в растворе ионов урана, сульфата, бисульфата и водорода. Наименьшая концентрация серной кислоты определяется условиями поддержания уранил-иона в растворенном состоянии в процессе перехода урана в раствор. Она зависит от варьирования кислотности (рН), осаждения урана (U^{6+}) из сернокислых растворов в присутствии анионов и расхода окислителя.

Из полученных авторами экспериментальных данных [60, 61] можно сделать вывод, что пероксид водорода является весьма активным окислителем, обеспечивающим высокую степень окисления диоксида урана в сернокислой среде в интервале температур 20-60°C и ОВП 400-550 мВ.

Реакция окисления диоксида урана с пероксидом водорода в сернокислой среде протекает на высокой скорости, выходным продуктом этой реакции является вода:



С экологической точки зрения применение в качестве окислителя H_2O_2 является предпочтительным по отношению к другим возможным окислителям (диоксид марганца и азотная кислота) и целесообразным с точки зрения эффективности производства [61, 88]. Нормальное агрегатное состояние пероксида водорода – жидкость, приготовление концентрированного раствора не требуется.

Из рисунка 3.1 видно, что оптимальный расход окислителя (25% H_2O_2) в условиях: $T=60^\circ C$, $\tau=4$ часа, $C_{H_2SO_4}=150$ кг/т, Т:Ж=1:2 (исходное Т:Ж=1:2 плюс отмывочная вода 1:3) составляет 50 л/т руды, при этом степень извлечения урана составляет 95,6%. В дальнейшем в опытах в качестве окислителя используется 25% раствор пероксида водорода в объёме 50 л/т. По окончании каждого опыта проводилась фильтрация и промывка кека водой с отношением Т:Ж=1:3.

Также сначала был изучен процесс выщелачивания урана без добавления окислителя. Полученный результат показал, что в отсутствие пероксида водорода процесс выщелачивания протекает очень медленно, и степень извлечения урана значительно снижается, составив 52,4% в течение 4 часов при условиях $T=60^\circ C$, $C_{H_2SO_4}=150$ кг/т, Т:Ж=1:2.

Такой результат является вполне ожидаемым, так как по итогам минералогического анализа было получено заключение, что уран в рудах находится в основном в виде коффинита, уранофана и Са-титаносиликата урана. Поскольку уран в этих минералах имеет валентность, равную четырём

и шести, они растворились в отсутствие окислителя и дали вышеуказанную степень извлечения.

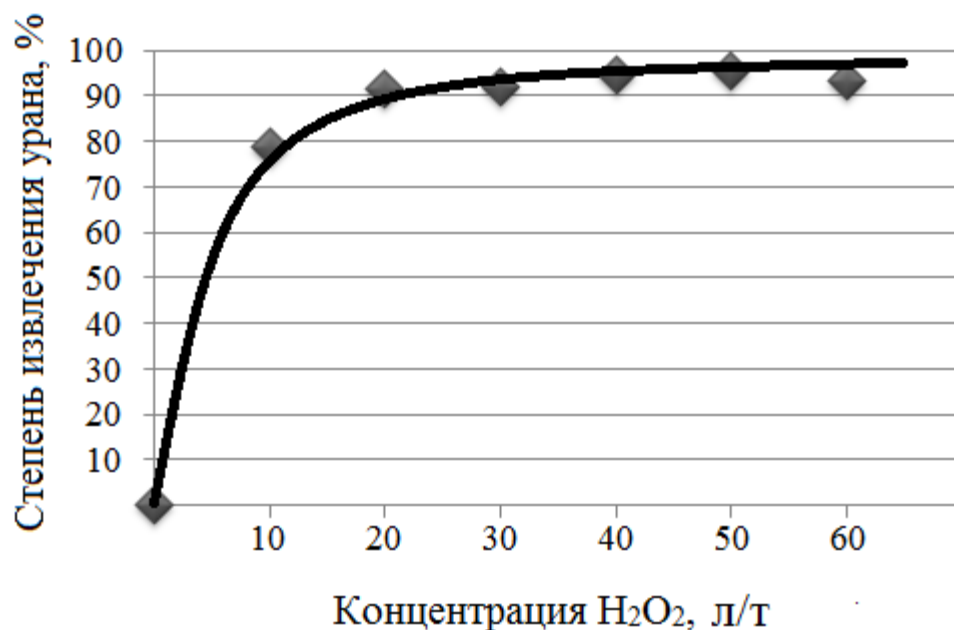


Рисунок 3.1 - Зависимость степени извлечения урана от расхода окислителя (25% H_2O_2) при условиях: $T=60^{\circ}C$; $\tau=4$ часа; $C_{H_2SO_4}=150$ кг/т; $T:Ж=1:2$.

Для минералов с шестивалентным и четырехвалентным ураном в составе применимы как кислотный, так и карбонатный способы выщелачивания. Кислотный способ в случае руд данного месторождения даёт более высокую степень извлечения урана по сравнению с карбонатным. Относительно дешевым растворителем в данном случае является серная кислота. Исходя из этого, нами и был изучен процесс сернокислотного разложения урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан» в присутствии пероксида водорода.

Результаты изучения процесса выщелачивания урана в сернокислой среде показали, что растворимость урана достигает оптимального значения при концентрации 150 кг/т серной кислоты. Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты при выщелачивании не оказывает значительного влияния на процесс растворения (рисунок 3.2).

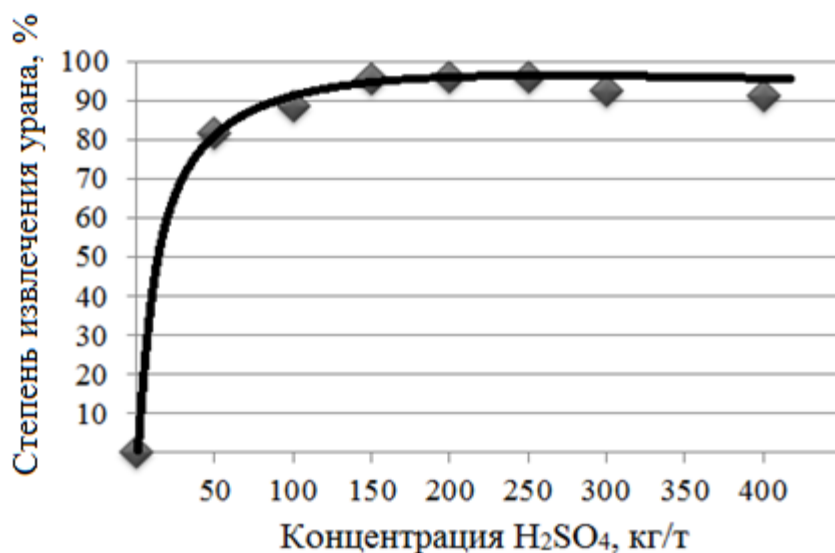


Рисунок 3.2 - Зависимость степени извлечения урана от концентрации серной кислоты при $T = 60^{\circ}C$, $T:Ж=1:2$, $\tau=4$ часа и $C_{H_2O_2}=50$ л/т.

Для сравнения степень извлечения урана из руд месторождения «Центральный Таджикистан» был изучен с добавлением в качестве окислителя азотной кислоты (63%) вместо пероксида водорода при разных концентрациях серной кислоты в среде. Применённые объёмы азотной кислоты составляли 50 л/т, при этом максимальная степень извлечения урана достигла 86,3% (рисунок 3.3).

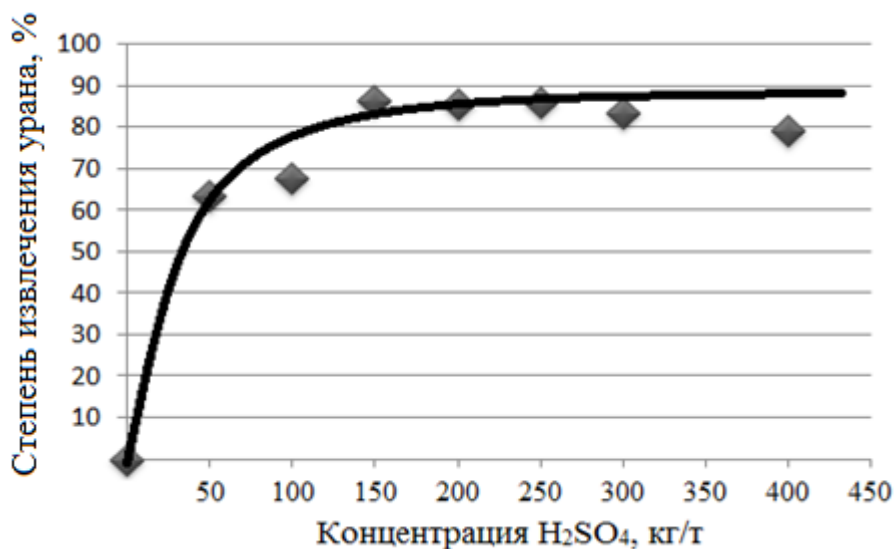


Рисунок 3.3 - Зависимость степени извлечения урана от концентрации серной кислоты при $T = 60^{\circ}C$, $T:Ж=1:2$, $\tau=4$ часа и $C_{HNO_3}=50$ л/т.

Аналогичные опыты по сравнению эффективности окислителей были проведены в режиме агитации в сернокислой среде с добавками пиролюзита (65%). При расходе пиролюзита в 50 кг на тонну руды максимальная степень извлечения урана составила 91,5%. Как видно из рисунка 3.4, с увеличением концентрации серной кислоты (выше 150 кг/т) степень извлечения урана уменьшается.

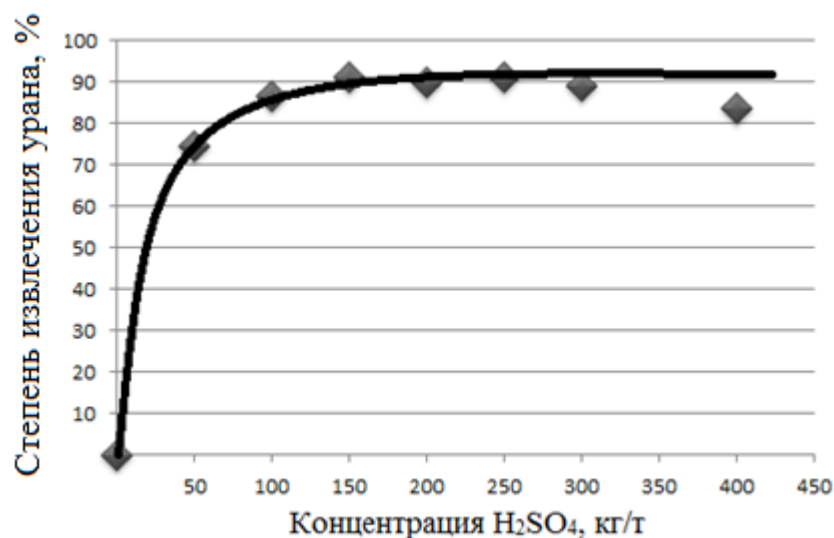
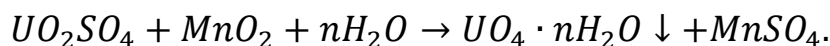
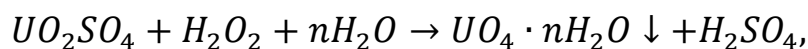


Рисунок 3.4 - Зависимость степени извлечения урана от концентрации серной кислоты при $T = 60^{\circ}\text{C}$, $T:Ж=1:2$, $\tau=4$ часа и $C_{MnO_2}=50$ кг/т.

На рисунках 3.2-3.4 видно, что максимальная степень извлечения урана достигается при использовании в качестве окислителя пероксида водорода. График сравнения эффективности пероксида водорода по отношению к другим окислителям (азотная кислота, пиролюзит) в сернокислой среде показан на рисунке 3.5. Как видно из рисунка 3.5, при повышении концентрации серной кислоты до уровня более 250 кг/т ($\text{pH} \leq 0,9$) эффективность окислительного действия всех окислителей (H_2O_2 , HNO_3 и MnO_2) снижается, и при концентрации её 400 кг/т степень извлечения урана составляет уже 91,11%, 79,34 и 83,7% , соответственно. При повышении концентрации серной кислоты до уровня более 250 кг/т имеет место осаждение урана из раствора, по-видимому, в виде пероксида, о чём свидетельствуют результаты химических анализов: для проб, взятых по

истечении 3,5 часов процесса, степень извлечения урана составила (в %) 92,5, 82,64 и 85,4, соответственно по отношению к вышеуказанным окислителям. Реакция образования пероксида урана протекает по следующим уравнениям:



На основе полученных результатов можно сделать вывод, что пероксид водорода в сернокислой среде является весьма активным окислителем и обеспечивает высокую степень извлечения урана из руд месторождения «Центральный Таджикистан».

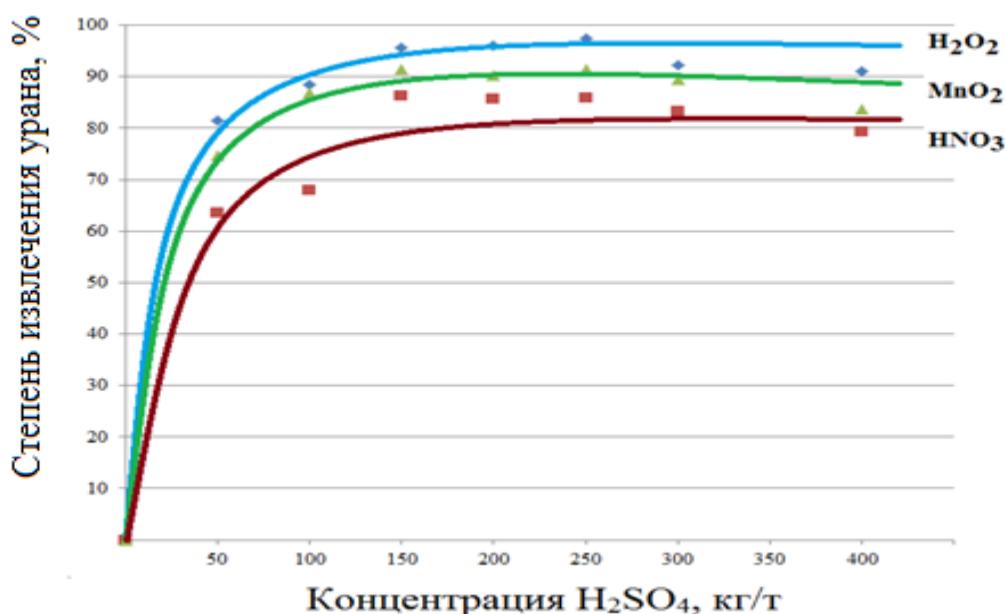


Рисунок 3.5 - Сравнительные графики степени извлечения урана по отношению к концентрации серной кислоты с различными окислителями при $T=60^{\circ}C$, $T:Ж=1:2$, $\tau=4$ часа, $C_{H_2O_2}=50$ л/т, $C_{MnO_2}=50$ кг/т и $C_{HNO_3}=50$ л/т.

Одним из важнейших параметров процесса выщелачивания является время. Процесс был изучен на интервале от 1 до 6 часов. Согласно полученным результатам, с увеличением времени выщелачивания степень растворения урана также увеличивается, достигая оптимального значения на продолжительности в 4 часа. Результаты по зависимости степени извлечения урана от времени выщелачивания приведены на рисунке 3.6.

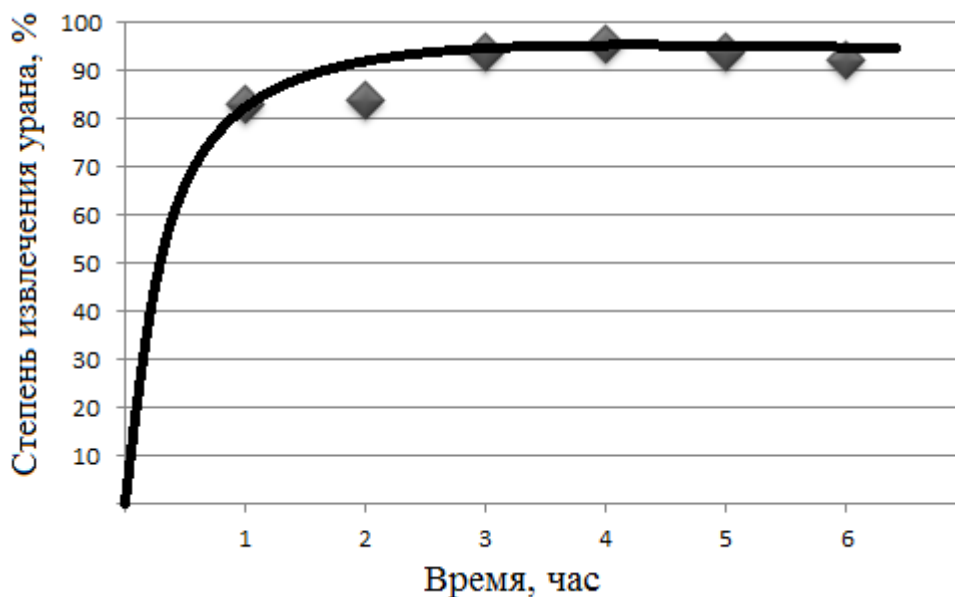


Рисунок 3.6 – Зависимость степени извлечения урана от времени при условиях: $T = 60^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 50 \text{ л/т}$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 150 \text{ кг/т}$; $T:Ж = 1:2$.

Результаты по агитационному выщелачиванию показывают возможность высокой степени извлечения урана (96%) из руды за 4 часа в сернокислом растворе с добавкой пероксида водорода. Затем процесс замедляется, после 5-6 часов продолжать выщелачивание нецелесообразно.

Для сравнения процесс выщелачивания был изучен с применением азотной кислоты вместо пероксида водорода в качестве окислителя. Максимальная продолжительность опытов - 6 часов, применённые объёмы азотной кислоты - 50 л/т руды. При этих условиях максимальная степень извлечения урана достигла 87,4% к 6-му часу протекания процесса (рисунок 3.7). Как видно из рисунка 3.7, при дальнейшем увеличении продолжительности процесса прирост степени извлечения урана незначителен.

Следует отметить, что степень извлечения урана в 86,3% при этих параметрах опыта была достигнута уже к 4-му часу. За последующие 2 часа прирост составил лишь 1,1%. Данный результат разительно отличается от результатов опыта с пероксидом водорода в качестве окислителя, где на 4-ый час процесса степень извлечения урана составила уже почти 96%.

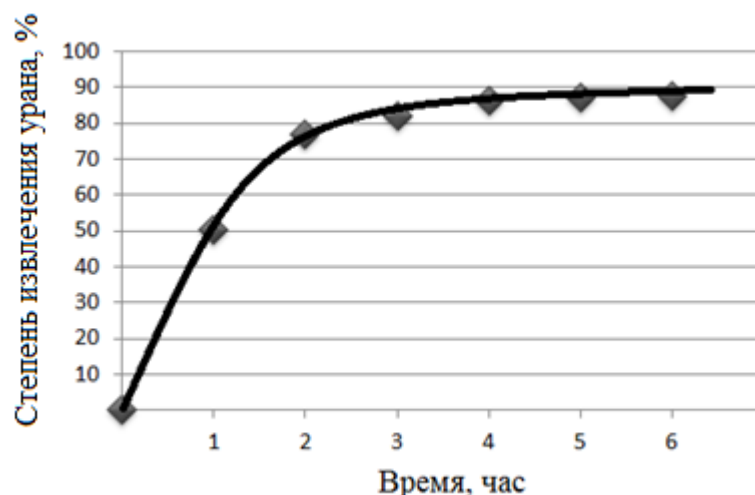


Рисунок 3.7 – Зависимость степени извлечения урана от времени при условиях: $T = 60^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{HNO}_3} = 50$ л/т; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 150$ кг/т; Т:Ж = 1: 2.

Аналогичные сравнительные опыты были проведены в режиме агитации в сернокислой среде с добавками пиролюзита ($\text{MnO}_2 = 65\%$) в качестве окислителя. При расходе пиролюзита в 50 кг на тонну руды максимальная степень извлечения урана составила 91,5% за 4 часа. Как видно из рисунка 3.8, с увеличением времени процесса выщелачивания (до 6 часов) степень извлечения урана увеличивается лишь незначительно и составляет 92% к 6-му часу протекания процесса.

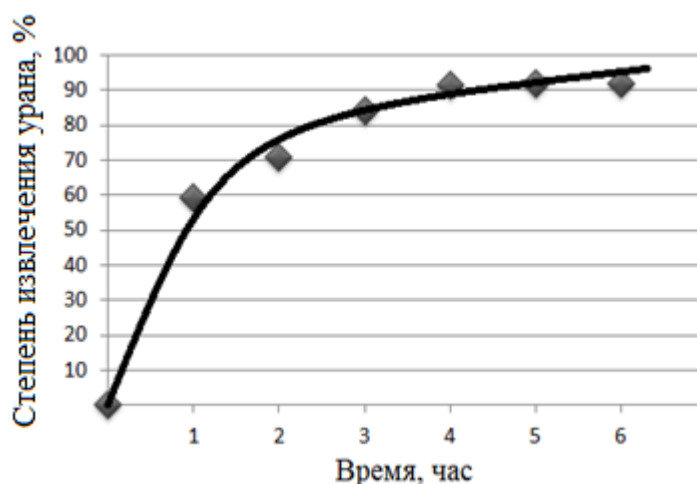


Рисунок 3.8 - Зависимость степени извлечения урана от времени при условиях: $T=60^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{MnO}_2}=50$ кг/т; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=150$ кг/т; Т:Ж=1:2.

Можно заключить, что пиролюзит по своим окислительным качествам превосходит азотную кислоту, но уступает пероксиду водорода на отрезке времени в 4 часа протекания процесса.

Температура также является важнейшим параметром процесса выщелачивания. Интервал температур, на которых был изучен процесс - 20-80°C. Прочие параметры: время - 4 часа; окислители - пероксид водорода, азотная кислота и диоксида марганца. При использовании в качестве окислителя пероксида водорода с увеличением температуры степень извлечения урана резко повышается (рисунок 3.9).

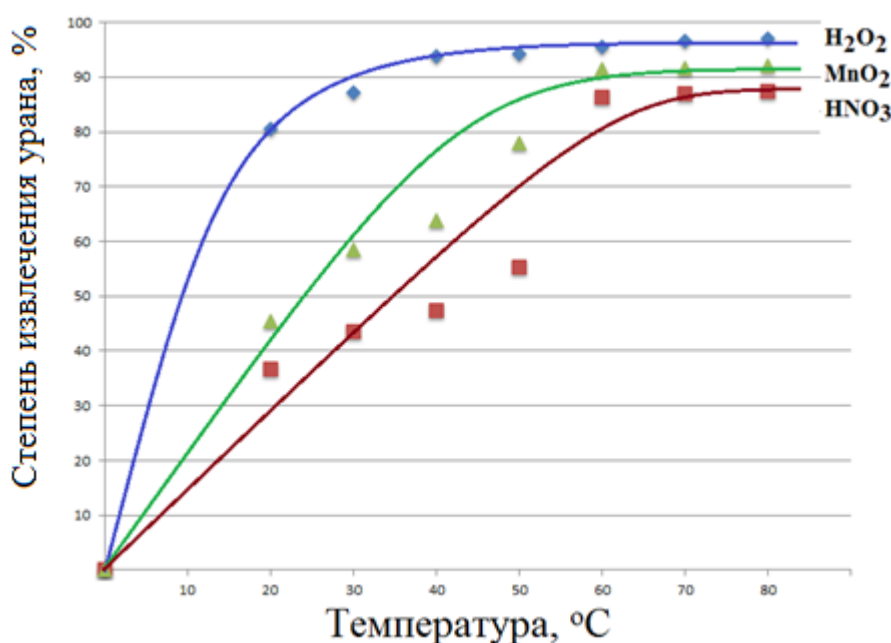


Рисунок 3.9 - Сравнительные графики степени извлечения урана в зависимости от температуры при условиях: $C_{H_2O_2} = 50$ л/т; $C_{HNO_3} = 50$ л/т; $C_{MnO_2} = 50$ кг/т; $C_{H_2SO_4} = 150$ кг/т; Т:Ж=1:2; $\tau=4$ часа.

В случае использования азотной кислоты как окислителя процесс растворения урана протекает медленно при температуре до 50°C, резко ускоряется после достижения этой температуры, и при 80°C степень извлечения составляет уже 87,4%. В случае же использования в качестве окислителя пиролюзита (диоксида марганца), процесс также ускоряется пропорционально температуре, однако общий вывод из его протекания таков,

что диоксид марганца является более активным окислителем, чем азотная кислота, но менее активным, чем пероксид водорода. Для сравнения полученных экспериментальных данных при одинаковых условиях с добавками разных окислителей в сернокислой среде были построены графики зависимости степени извлечения урана от температуры (см. рисунок 3.9).

Таким образом, проведённое исследование позволяет сделать следующие выводы:

1) Эффективное сернокислотное выщелачивание урана из ураносодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан» является технически возможным;

2) Поскольку руда содержит 34,5% кварца, расход серной кислоты остается минимальным;

3) Наиболее эффективным окислителем при заданных условиях является пероксид водорода;

4) Наивысшая степень извлечения урана (96%) достигается при следующих условиях: $T=60^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ часа, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=25$ л/т; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=150$ кг/т, Т:Ж=1:2.

Зависимость степени извлечения урана от рН растворов. В сернокислой среде заданные значения рН создавались путём варьирования концентрации серной кислоты: в опытах продолжительностью по 4 часа с исходной концентрацией серной кислоты не менее 50 кг/т изменение величины рН производилось путём увеличения концентрации серной кислоты в каждом следующем опыте. Эксперименты продолжительностью в 4 часа проводились со 100 г исходной руды при температуре 60°C с использованием в качестве окислителей 50 л/т пероксида водорода, 50 кг/т пиролюзита и 50 л/т азотной кислоты в отдельных опытах. Степень извлечения урана оценивалась посредством химического анализа раствора. Контроль рН растворов осуществлялся непрерывно.

В результате вышеописанных экспериментов по зависимости извлечения урана от рН раствора можно заключить, что наибольшая степень

извлечения для всех трёх окислителей достигается в интервале рН от 0,9 до 1,2. Крайние границы рН, в которых изучался процесс, составили 0,6 и 2,25, соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты не оказало заметного воздействия на течение процесса. Полученные результаты представлены на рисунке 3.10.

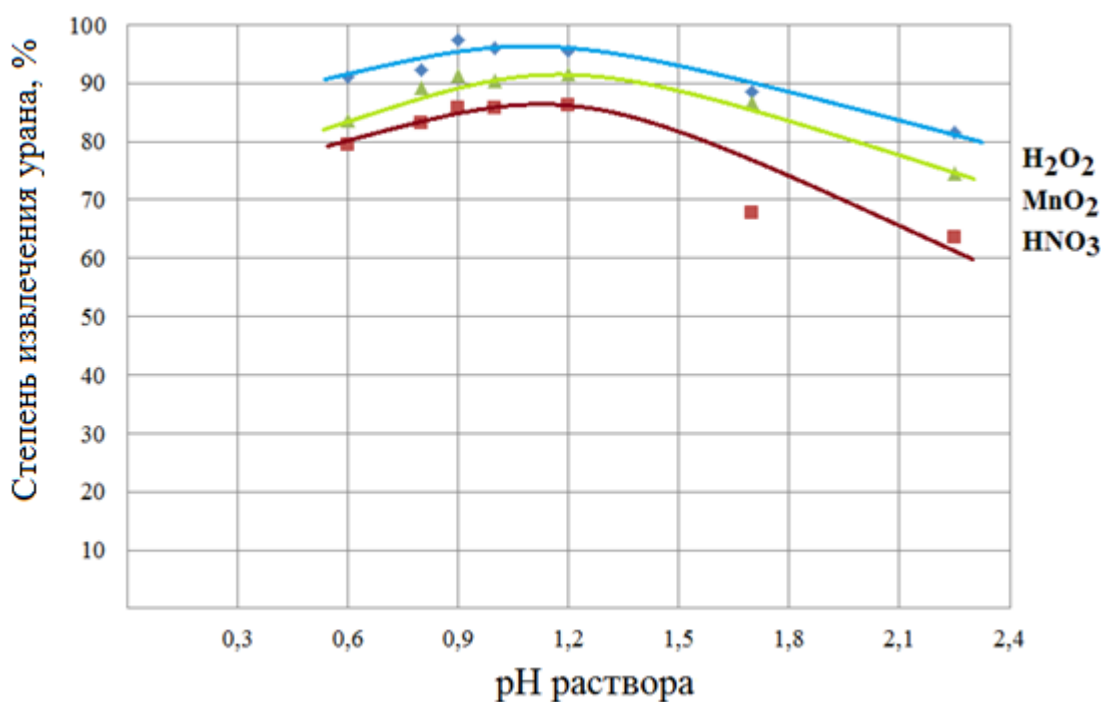


Рисунок 3.10 - Сравнительные графики степени извлечения урана в зависимости от рН растворов при T=60°C, Т:Ж=1:2, τ=4 часа, C_{H₂O₂}=50 л/т, C_{MnO₂}=50 кг/т и C_{HNO₃}=50 л/т.

Экспериментальные данные позволяют заключить, что окислительная активность пероксида водорода в сернокислой среде превосходит активность таких высокоактивных реагентов, как азотная кислота и пиролюзит, независимо от рН раствора (см. рисунок 3.10).

3.2. Кинетика процесса выщелачивания ураносодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Кинетика процесса сернокислотного выщелачивания руд с добавкой пероксида водорода, азотной кислоты и диоксида марганца исследовалась при условиях: $T:Ж=1:2$; $C_{H_2O_2}=50$ л/т; $C_{HNO_3}=50$ л/т; $C_{MnO_2}=50$ кг/т; $C_{H_2SO_4}=150$ кг/т в интервале температур 293 – 353К в течение 6 часов.

Как видно из рисунков 3.11-3.13, с увеличением времени выщелачивания и температуры степень извлечения урана возрастает. Особенно бурно уран растворяется на протяжении 1-2 часов от начала процесса выщелачивания при температуре 60-80°C.

При увеличении времени процесса выщелачивания до 4 часов и более степень извлечения урана остается практически постоянной, и поэтому дальнейшее увеличение времени не является целесообразным.

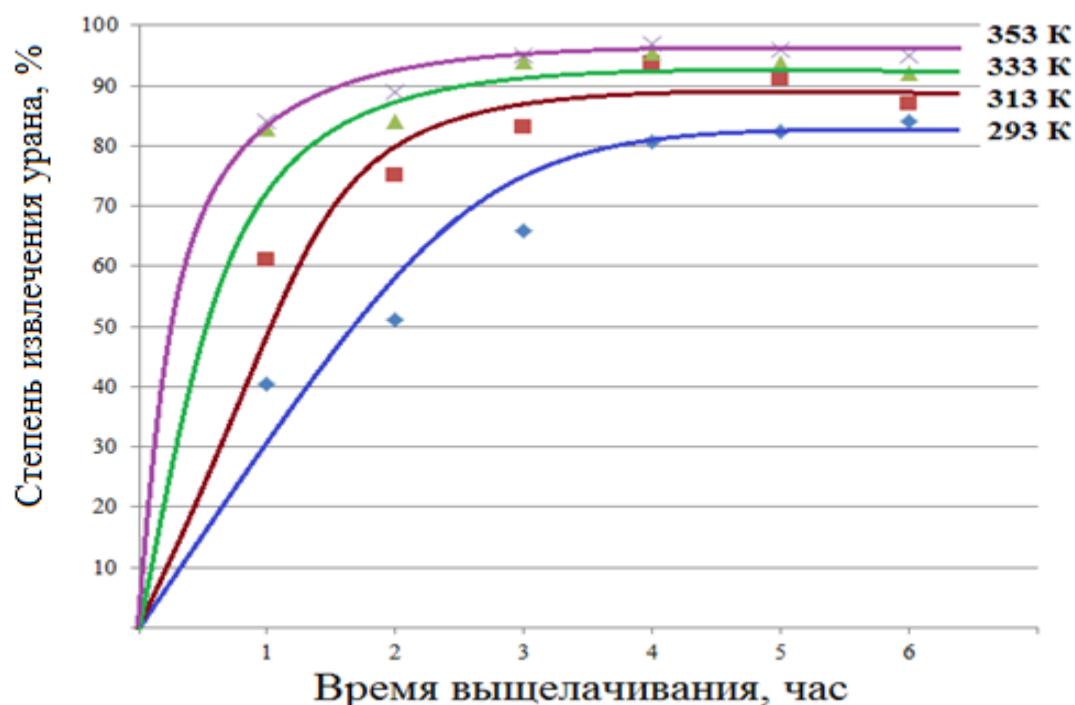


Рисунок 3.11 - Зависимость степени извлечения урана от времени выщелачивания при различных температурах с применением H_2O_2 в качестве окислителя.

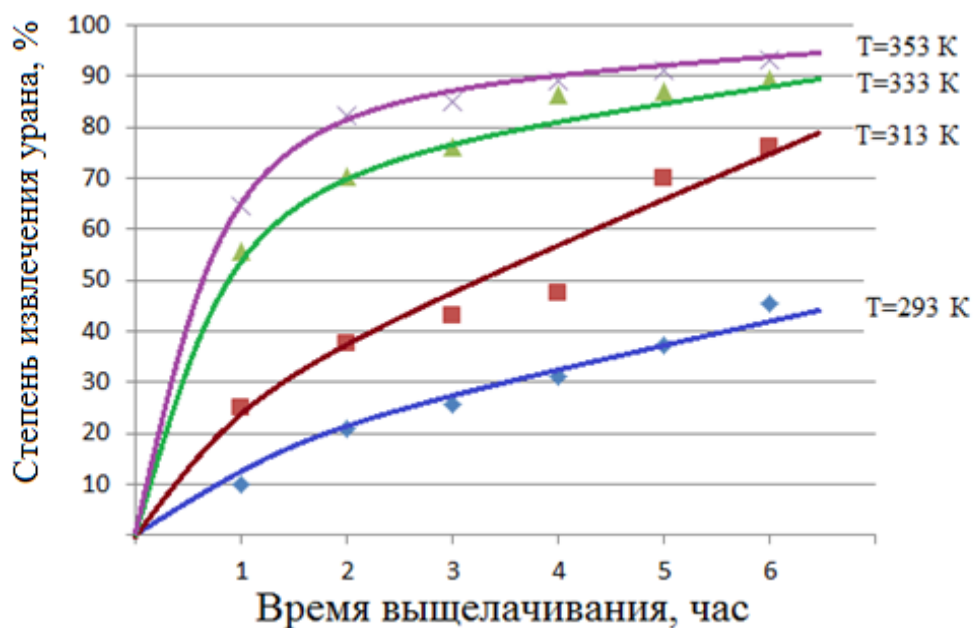


Рисунок 3.12 - Зависимость степени извлечения урана от времени выщелачивания при различных температурах с применением HNO_3 в качестве окислителя.

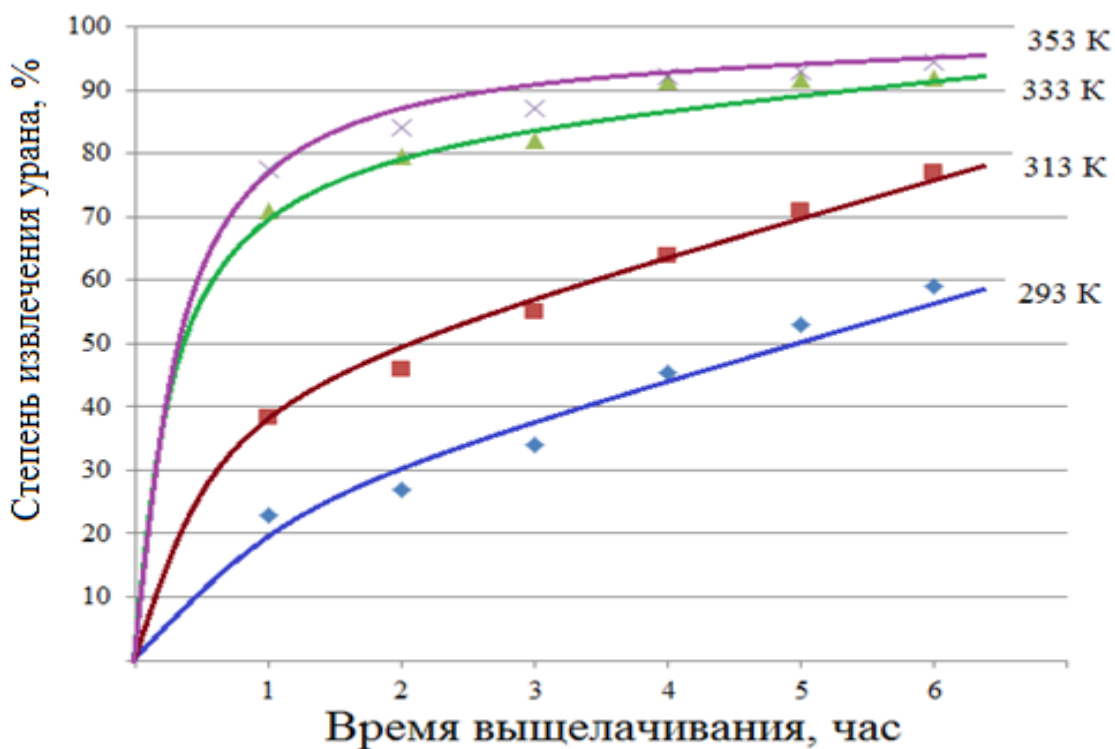


Рисунок 3.13 - Зависимость степени извлечения урана от времени выщелачивания при различных температурах с применением MnO_2 в качестве окислителя.

Эти кривые описываются уравнением первого порядка (Ерофеев-Колмогоров):

$$\frac{da}{d\tau} = k(1 - \alpha).$$

В этой формуле: α – степень извлечения урана, %;

τ – время процесса выщелачивания, час;

k – константа скорости процесса выщелачивания, час⁻¹.

После преобразований это уравнение можно представить в виде:

$$\lg(1 - \alpha) = \frac{k \cdot T}{2,303}$$

Затем из графика зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от τ (рисунки 3.14-3.16) были вычислены значения констант скоростей.

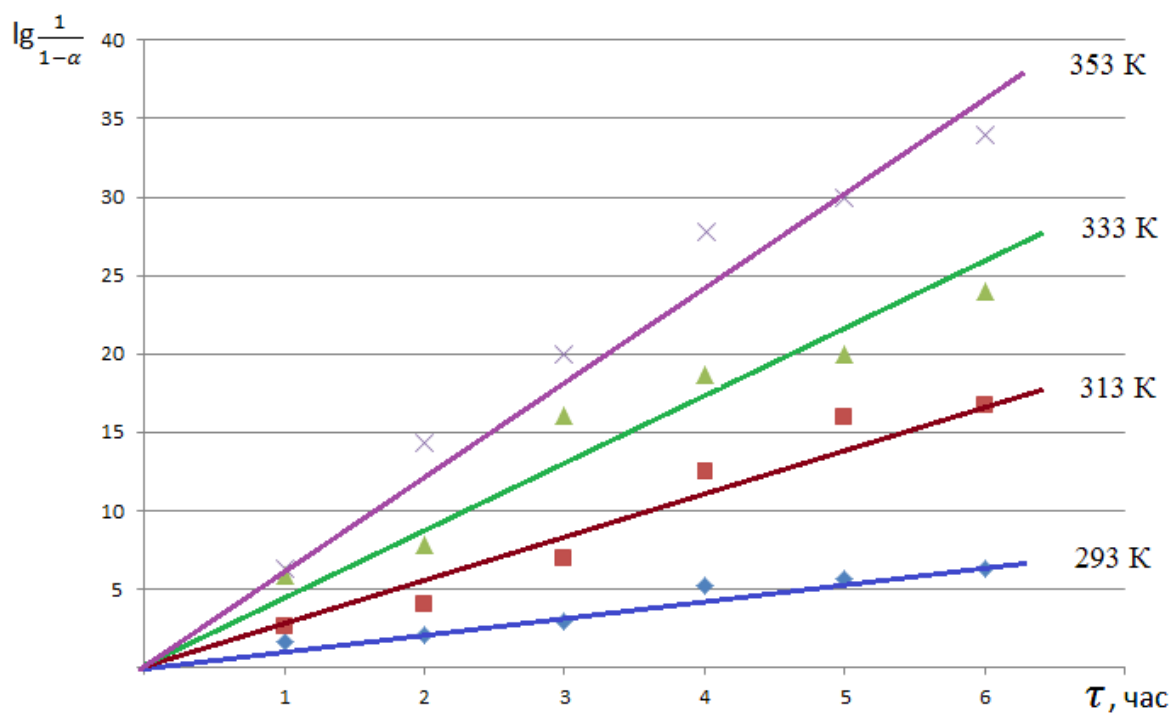


Рисунок 3.14 - Зависимость значения $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени процесса извлечения урана с применением пероксида водорода в качестве окислителя.

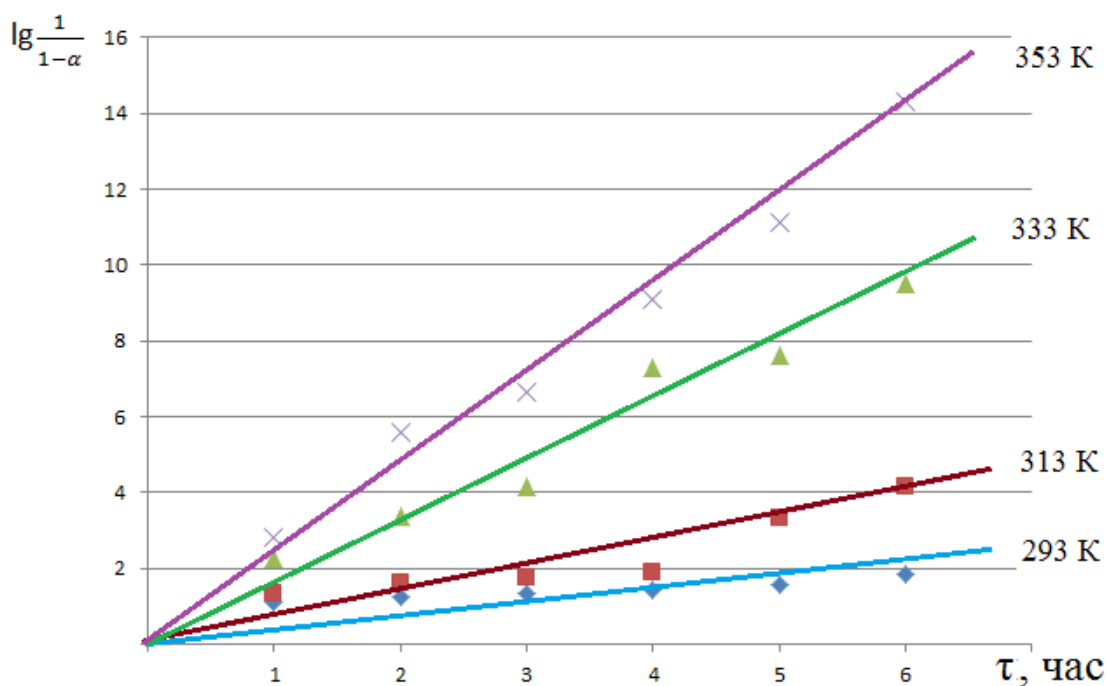


Рисунок 3.15 - Зависимость значения $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени процесса извлечения урана с применением азотной кислоты в качестве окислителя.

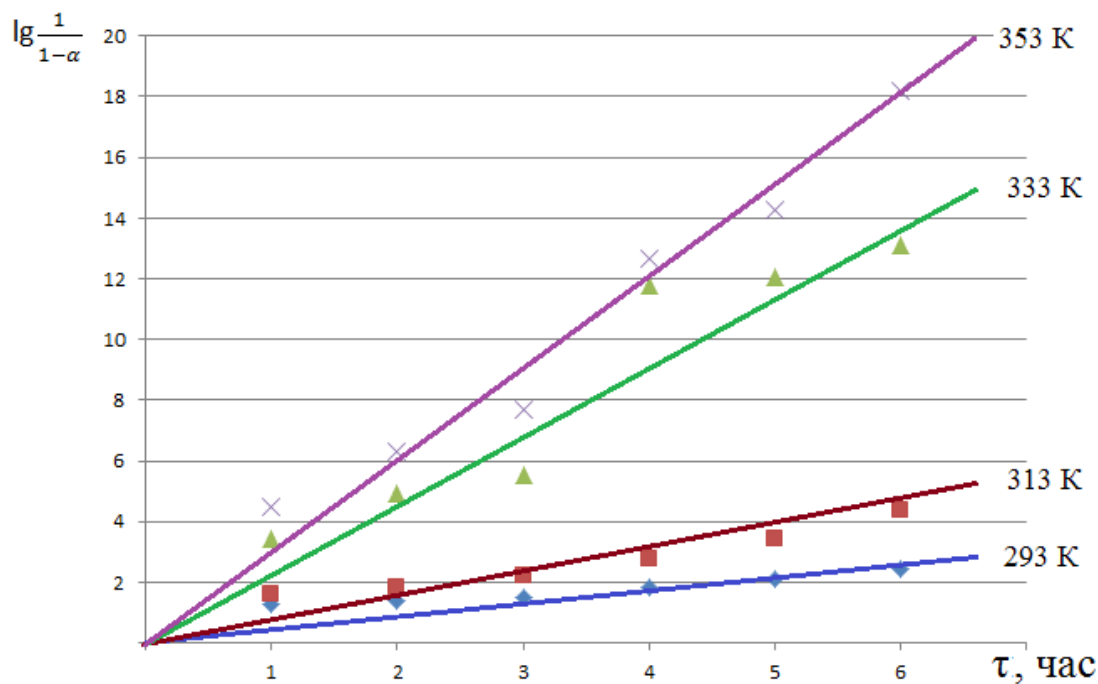


Рисунок 3.16 - Зависимость значения $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени процесса извлечения урана с применением диоксида марганца в качестве окислителя.

Зависимость константы скорости реакции от температуры может быть описана уравнением Аррениуса в виде:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

Как видно из графика зависимости константы скорости от температуры в координатах $\lg k = \frac{1}{T}$ (рисунки 3.17-3.19), все экспериментальные точки хорошо укладываются в прямую линию.

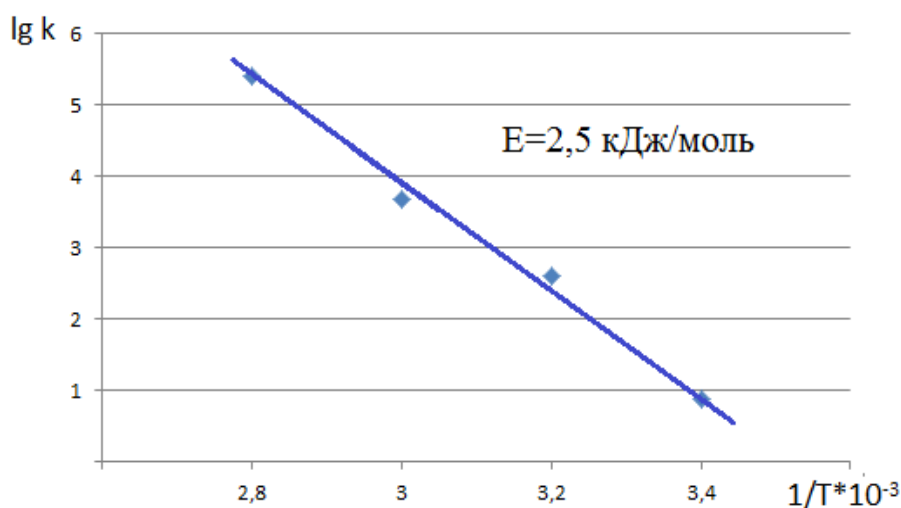


Рисунок 3.17 - Зависимость значения $\lg k$ от обратной абсолютной температуры процесса извлечения урана с использованием пероксида водорода в качестве окислителя.

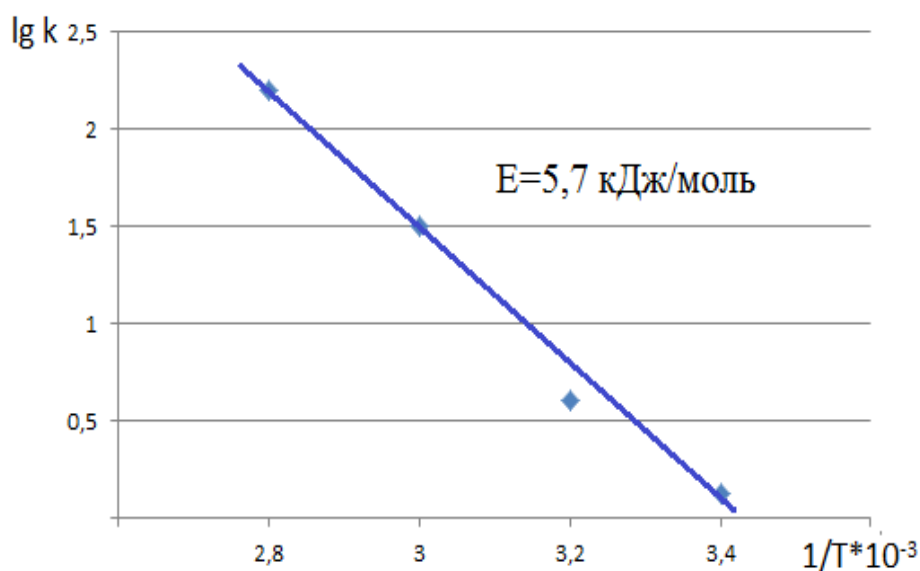


Рисунок 3.18 - Зависимость значения $\lg k$ от обратной абсолютной температуры процесса извлечения урана с использованием азотной кислоты в качестве окислителя.

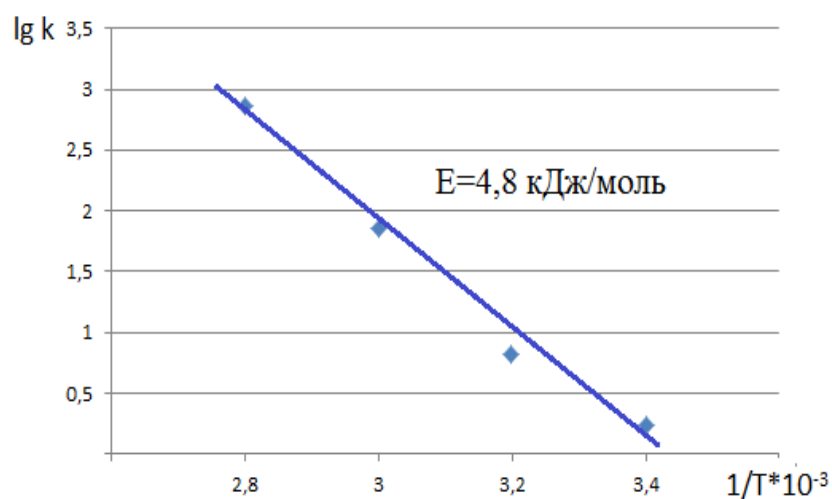


Рисунок 3.19 - Зависимость значения $\lg k$ от обратной абсолютной температуры процесса извлечения урана с использованием диоксида марганца в качестве окислителя.

Из тангенса угла наклона прямой по формуле:

$$E = 2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

были определены экспериментальные энергии активации. Их значения, равные 2,5, 5,7 и 4,8 кДж/моль (соответственно для H_2O_2 , HNO_3 и MnO_2), свидетельствуют о протекании процессов разложения в диффузионной области (таблица 3.2).

Проведенные исследования раскрывают механизм сернокислотного выщелачивания урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан». Кинетические значения дают возможность выбора оптимального режима осуществления процесса сернокислотного выщелачивания руды месторождения «Центральный Таджикистан».

Таблица 3.2 - Кинетические и энергетические параметры процесса разложения руды месторождения «Центральный Таджикистан» при условиях: $\tau_{\text{выщелач.}}=4$ часа; $C_{H_2SO_4} = 150$ кг/т; Т:Ж=1-2

Температура разложения, К	Истинная скорость разложения, г/час	Экспериментальная энергия активации, кДж/моль
$C_{H_2O_2} = 50$ л/т		
293	0,11	2,5
313	0,16	
333	0,22	
353	0,23	
$C_{HNO_3} = 50$ л/т		
293	0,05	5,7
313	0,10	
333	0,19	
353	0,22	
$C_{MnO_2} = 50$ кг/т		
293	0,06	4,8
313	0,10	
333	0,19	
353	0,20	

Результаты зависимости степени извлечения урана от различных его параметров обобщены в таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 - Зависимости степени извлечения урана от расхода окислителя, количества кислоты и вида окислителя, а также от температуры (Т:Ж=1:2)

№ п/п	От расхода окислителя (при $T=60^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{выщелач.}}=4$ часа, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=150$ кг/т)		От количества кислоты (при $T=60^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{выщелач.}}=4$ часа)				От температуры ($\tau_{\text{выщелач.}}=4$ часа, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=150$ кг/т)			
			H_2SO_4 , кг/т	50 л/т 25% H_2O_2	50 л/т 63% HNO_3	50 кг/т 65% MnO_2	t, $^{\circ}\text{C}$	50 л/т 25% H_2O_2	50 л/т 63% HNO_3	50 кг/т 65% MnO_2
	Окислитель (25% H_2O_2), л/т	Степень извлечения, %		Степень извлечения, %				Степень извлечения, %		
1	10	78,51	50	81,55	63,45	74,60	20	80,63	36,7	45,5
2	20	91,48	100	88,51	67,83	86,76	30	87,22	43,6	58,4
3	30	92,07	150	95,57	86,30	91,50	40	93,81	47,3	63,8
4	40	94,59	200	95,96	85,70	90,30	50	94,33	55,4	77,9
5	50	95,55	250	97,40	85,8	91,40	60	95,55	86,3	91,5
6	60	93,11	300	92,30	83,25	89,34	70	96,7	87	91,7
7			400	91,11	79,34	83,70	80	97	87,4	92

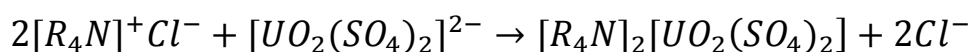
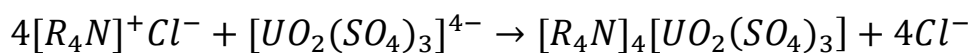
Таблица 3.4 - Зависимости степени извлечения урана от времени, а также от pH раствора (Т:Ж=1:2)

№ п/п	От времени (при Т=60°C, C _{H₂SO₄} =150 кг/т)				От pH раствора (при Т=60°C, τ _{выщелач.} =4 часа)			
	Время, час	50 л/т 25% H ₂ O ₂	50 л/т 63% HNO ₃	50 кг/т 65% MnO ₂	pH	50 л/т 25% H ₂ O ₂	50 л/т 63% HNO ₃	50 кг/т 65% MnO ₂
		Степень извлечения, %				Степень извлечения, %		
1	1	82,84	50,2	59,3	2,25	81,55	63,45	74,6
2	2	84,03	77	71	1,7	88,51	67,83	86,76
3	3	94,07	81,8	84,2	1,2	95,57	86,3	91,5
4	4	95,55	86,3	91,6	1,0	95,96	85,7	90,3
5	5	93,7	87	91,9	0,9	97,40	85,8	91,4
6	6	92	87,4	92	0,8	92,30	83,25	89,34
7					0,6	91,11	79,34	83,7

3.3. Сорбция урана из продуктивного раствора с использованием сорбента типа АМ(п)

После выщелачивания урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан» раствор был сорбирован анионитом типа АМ(п).

Использование ионообменной технологии на базе ионитов обусловлено тем, что уран в растворе после сернокислотного выщелачивания находится в виде различных комплексных анионитов уранила $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$, $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ [89-91]. Процесс сорбции комплексных анионитов уранила описывается уравнениями:



Далее сорбент типа АМ(п) использовали для сорбции урана из продуктивного раствора с содержанием урана 0,515 г/л. Сорбцию проводили в динамических условиях. Все эксперименты проведены при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Для маточного раствора сорбции был проведён химический анализ.

Процесс сорбции производился на колонке высотой 18 см и диаметром 2,4 см. 45 см³ сухого сорбента было уплотнено между двумя слоями медицинской ваты, продуктивный раствор пропускался через колонку в направлении снизу вверх со скоростью 30 мл/мин. По результатам опыта в данных условиях было сорбировано 47,6% урана. По результатам дальнейшей серии опытов была вычислена оптимальная объёмная скорость подачи раствора, составившая 12,3 мл/мин, при которой степень сорбции урана достигла 99%.

Данные, полученные в результате серии опытов по сорбции, приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Степень сорбции урана со смолой АМ(п) из продуктивного раствора ($V_{\text{смола}}=45 \text{ см}^3$, $\text{pH} = 1,5$, $C_U=0,515 \text{ г/л}$)

№ опыта	Объёмная скорость пропущенного через колонки раствора, мл/мин	Содержание урана на выходе колонки, г/л	Степень сорбции U, %
1	30	0,27	47,6
2	21	0,064	87,4
3	14	0,05	90,3
4	12,3	0,0051	99

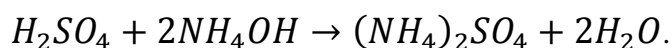
3.4. Десорбция урана с использованием аммиачной воды

Далее насыщенный сорбент (АМ(п)) подвергли десорбции. Согласно литературным данным, традиционно для десорбции используется раствор серной кислоты [89, 90, 92-94].

В целях опыта было взято 45 см^3 насыщенного сорбента и 15% раствор серной кислоты. Десорбция проводилась при условиях: $T=50-60^\circ\text{C}$; $\text{pH}=1$; $\tau_{\text{десорб.}}=6$ часов. При этом степень десорбции составила $\varepsilon_U^{\text{десорб.}}=99,4\%$.

Десорбат был нейтрализован в присутствии аммиачной воды до $\text{pH} = 8$.

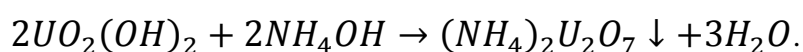
После десорбции урана из сорбента десорбат подвергается обработке аммиачной водой, и значительная его часть расходуется на нейтрализацию остаточной кислотности. Реакция протекает по следующей формуле:



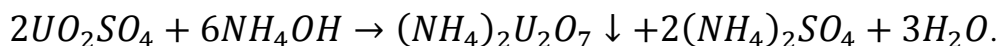
Когда значение pH достигает 3,8, начинается гидролиз уранилсульфата, и процесс протекает согласно уравнению:



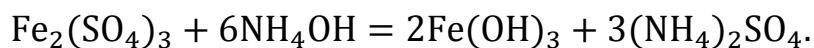
На следующей стадии $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ взаимодействует с аммиачной водой с образованием полиуранатов аммония:



В общем виде уравнение осаждения диураната аммония можно записать как:



В ураносодержащих растворах железо как примесь находится в виде сульфата трёхвалентного железа. Процесс нейтрализации десорбатов аммиачной водой для сульфата железа протекает следующим уравнением:



Вышеуказанные параметры процесса десорбции (температура, время и pH) были подобраны в целях получения крупного, хорошо фильтруемого осадка диураната аммония в процессе добавления аммиачной воды к раствору. Без обеспечения этих условий образуется мелкий осадок, который имеет высокую влажность и плохо задерживается в фильтре, проходя его насквозь.

Структура осадка зависит от многих факторов, таких, как концентрация компонентов, температура раствора при процессе осаждения урана, скорость перемешивания раствора, наличие механических взвесей, объём разового добавления аммиака, скорость изменения кислотности (pH) при добавлении аммиачной воды и т.д., воздействие которых часто неоднозначно и может приводить к различным результатам. Поэтому осаждение диураната аммония проводилось при непрерывном контроле. В проведении описанных экспериментов контроль осуществлялся непрерывно. Основными контролируемыми параметрами были температура раствора, pH раствора, время выдержки pH раствора на каждой стадии.

Опыты проводились на термостате, температура которого регулярно контролировалась и удерживалась в интервале 50-60°C.

Осаждали уран с раствором аммиака NH_4OH (по NH_3 – 18,5%) на протяжении $\tau=6$ часов. Степень осаждения урана из раствора в жёлтый кек доходила до 97,8%.

Для подготовки товарного продукта жёлтый кек подвергнулся прокалке при $T=700^\circ C$; $\tau_{\text{выдержка}}=1$ час. В результате был получен продукт с

содержанием $U_3O_8 = 74,7\%$.

По результатам вышеописанного ряда экспериментов была составлена принципиальная технологическая схема сернокислотного способа переработки урановой руды. Она состоит из следующих стадий: подготовка руды к переработке, выщелачивание, сорбция, десорбция и прокалка (рисунок 3.20).

Таким образом, методами выщелачивания, сорбции и осаждения из руд была получена U_3O_8 .

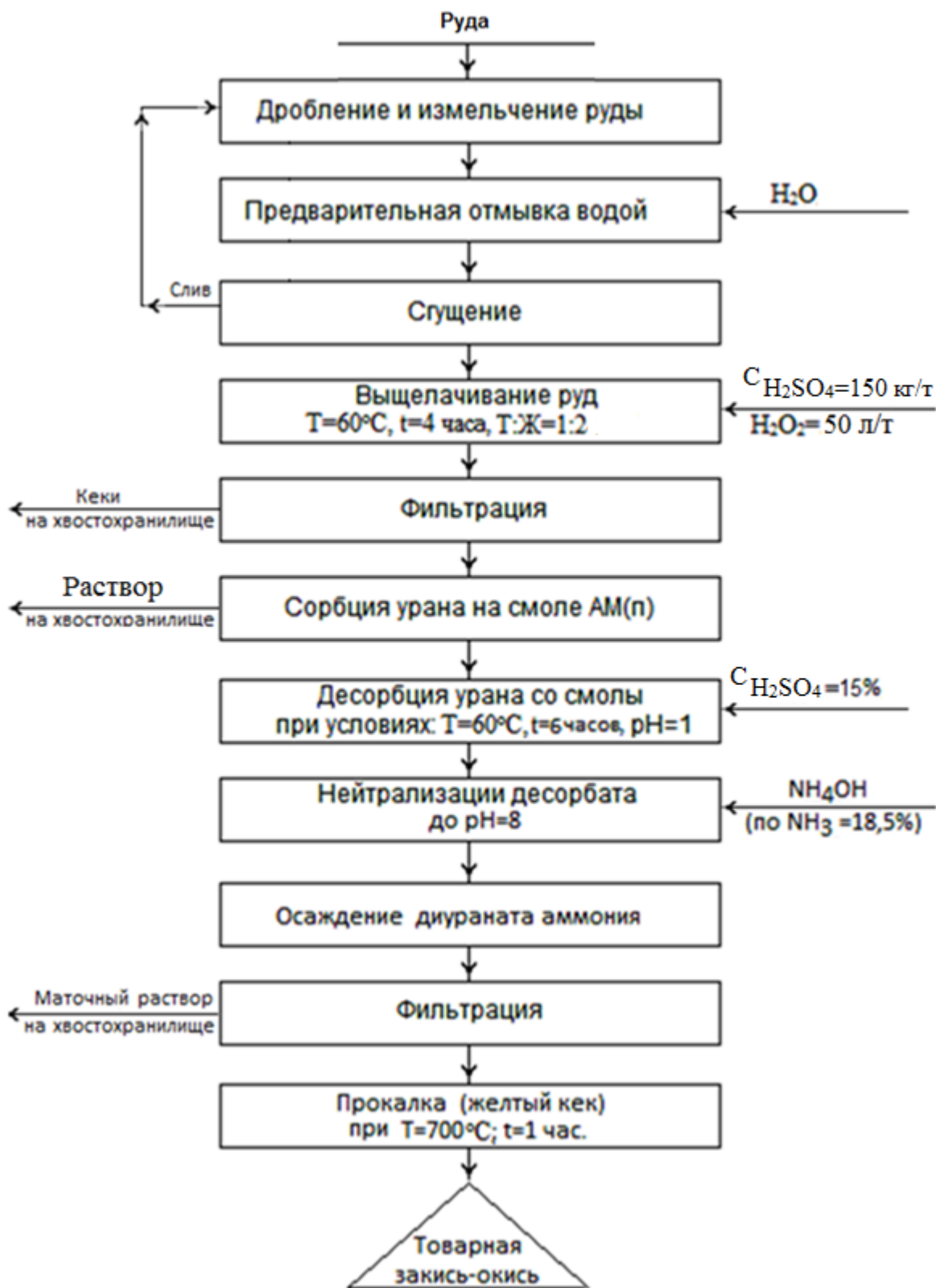


Рисунок 3.20 - Принципиальная технологическая схема сернокислотного способа переработки урановой руды месторождения «Центральный Таджикистан».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование выполнено в рамках темы «Изыскание технологических основ переработки урансодержащих руд и отходов урановой промышленности», государственный регистрационный номер 102 ТД 843.

При сернокислотном разложении руд месторождения «Центральный Таджикистан» с использованием пероксида водорода, диоксида марганца и азотная кислота железо не добавляли, поскольку в составе руды содержится 1,7% магнетита.

Таким образом, представленная нами принципиальная технологическая схема переработки урановых руд отличается от традиционных тем, что в процессе извлечения урана в качестве окислителя используется пероксид водорода, что приводит к значительному повышению степени извлечения.

С экологической точки зрения применение в качестве окислителя H_2O_2 является предпочтительным по отношению к другим возможным окислителям (диоксид марганца и азотная кислота) и целесообразным с точки зрения эффективности производства.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы химический и минералогический составы урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан». Установлен изотопный состав урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан».
2. Изучен процесс выщелачивания урана в сернокислых растворах с применением пероксида водорода, азотной кислоты и диоксида марганца (пирролюзита) в качестве окислителей. Показана зависимость степени извлечения урана в сернокислой среде от pH растворов с применением вышеуказанных окислителей.
3. Изучены кинетические кривые извлечения урана при различных температурах (293, 313, 333 и 353 К) и продолжительностях процесса (1-6 часов). Определены значения экспериментальных энергий активации процесса выщелачивания, которые составляют 2,5, 5,7 и 4,8 кДж/моль для трёх вышеуказанных окислителей соответственно в зависимости от расхода кислоты. Величина энергии активации свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.
4. Раскрыт механизм сернокислотного разложения урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан», установлены оптимальные параметры их вскрытия. Наиболее оптимальными параметрами извлечения урана (96%) по результатам опытов признаны следующие параметры: $T=60^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ часа, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=50$ л/т; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=150$ кг/т, Т:Ж=1:2.
5. Разработана принципиальная технологическая схема переработки урансодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан», которая включает стадии дробления руды, отмывку водой, выщелачивание руды серной кислотой в присутствии окислителей, фильтрацию, сорбцию урана, десорбцию, нейтрализацию, осаждение диураната, фильтрацию и получение жёлтого кека.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тананаев, И.Г. Уран: Учебное пособие / И.Г. Тананаев. – М.: НИЯУ МИФИ, 2011. - 92 с.
2. Тураев, Н.С. Химия и технология урана / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – М.: Руды и металлы, 2006. - 396 с.
3. Технология урана / Н.П. Галкин, Б.Н. Судариков, У.Д. Верятин [и др.]. – М.: Атомиздат, 1964. - 397 с.
4. Шевченко, В.Б. Технология урана / В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. – М.: Госатомиздат, 1961. - 330 с.
5. Харрингтон, Ч. Технология производства урана / Ч. Харрингтон, А. Рюэле. – М.: Госатомиздат, 1961. - 586 с.
6. Ионова, Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. – М.: Наука, 1990. - 240 с.
7. Кац, Дж. Химия актиноидов / Под ред. Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсс. – М.: Мир, 1999. - 647 с.
8. Термическое исследование урановых и урансодержащих минералов / Ц.А. Амбарцумян, Г.И. Басалова, С.А. Горжевская [и др.]. -М.: Госатомиздат, 1961. - 147 с.
9. Соболева, М.В. Минералы урана / М.В. Соболева, И.А. Пудовкина. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. - 150 с.
10. Черников, А.А. Поведение урана в зоне гипергенеза / А.А. Черников. – М.: Недра, 1981. - 207 с.
11. Мелков, В.Г. Поиски месторождений урана / В.Г. Мелков, Л.Ч. Пухальский. – М.: Госгеологтехиздат, 1957. - 219 с.
12. Батулин, С.Г. Экзогенные эпигенические месторождения урана / С.Г. Батулин, Е.А. Головин, О.И. Зеленова. - М.: Атомиздат, 1969. - 560 с.
13. Черняева, И.И. Комплексные соединения урана / И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964. - 240 с.

14. Кац, Дж. Химия урана: Пер. с англ. / Дж. Кац, Е. Рабинович. – М.: ИЛ, 1954. - 180 с.
15. Электронное строение группы UO_2 в соединениях уранила / М.Е. Дяткина, В.П. Марков, И.В. Цапкина, Ю.Н. Михайлов // Журнал неорганической химии. -1961. -Т.6. -Вып.3. -С.575-580.
16. Берсукер, И.Б. Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / И.Б. Берсукер. -Л.: Химия, 1971. - 312 с.
17. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. – М.: Metallurgy, 1993. - 400 с.
18. Липилина, И.И. Уранил и его соединения / И.И. Липилина. – М.: Академиздат, 1960. - 210 с.
19. Володько, Л.В. Ураниловые соединения: в 2 т. / Л.В. Володько, А.И. Комяк, Д.С. Умрейко. – Минск: Изд-во БГУ, 1981.
20. Хакимов, Н. Физико-химические и технологические основы переработки отходов урановой промышленности / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов. -Душанбе: Дониш, 2011. -125 с.
21. Khakimov, N. Physico-Chemical and Manufacturing Basis for Uranium Concentratis Production from Wastes of Hydrometallurgical Plants and Technical Waters / N. Khakimov, Kh.M. Nazarov, I.U. Mirsaidov. – Dushanbe, 2012. -210 p.
22. Хакимов, Н. Физико-химические основы получения урановых концентратов из отходов гидрометаллургических заводов и технических вод / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов. -Душанбе: Мавлави, 2012. -120 с.
23. Мирсаидов, И.У. Физико-химические основы получения урановых концентратов из отходов и сырьевых материалов / И.У. Мирсаидов. Душанбе: Дониш, 2014. -106 с.

24. Хакимов, Н. Инженерно-геологическое состояние хвостохранилища г. Гафурова / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, Д.Д. Камалов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т.48. -№7. –С.15-20.
25. Хакимов, Н. Экологический риск при вторичной переработке урановых отвалов Гафуровского хвостохранилища / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т.48. -№7. –С.43-48.
26. Переработка рентабельных отвалов ГП «Востокредмет» для добычи урана / У.М. Мирсаидов, Н. Хакимов, Х.М. Назаров, Д.Д. Камалов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т.48. -№7. –С.55-61.
27. Пути повышения извлечения урана из Гафуровского и Чкаловского хвостохранилищ на стадии выщелачивания / У.М. Мирсаидов, Н. Хакимов, Х.М. Назаров, Д.Д. Камалов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т.48. -№7. –С.103-109.
28. Мирсаидов, У. О возможности добычи урана из хвостохранилищ и шахтных вод месторождения Киик-Тал в Таджикистане / У. Мирсаидов, Н. Хакимов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т.48. - №1. –С.44-46.
29. Mirsaidov, U. Waste of the Uranium Industry – Valuable Raw Material for Reception of UO_2 and U_3O_8 / N. Khakimov, U. Mirsaidov // International Symposium «Uranium Protection and Raw Material for the Nuclear Fuel Cycle». - Vienna, Austria, 2005. – P.303-304.
30. Хакимов, Н. Физико-химические и технологические основы переработки отходов уранодобывающей промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н. Хакимов. – Душанбе, 2006. – 22 с.
31. Хакимов, Н. О возможности извлечения урана из шахтных вод месторождения Киик-Тал Таджикистана / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т.48. -№9-10. –С.100-104.

32. Хакимов, Н. Экологические проблемы извлечения урана из шахтных вод месторождения Киик-Тал Таджикистана / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов // Материалы Сахаровских чтений «Экологические проблемы 21 века». – Минск, 2007. – С.169.
33. Хакимов, Н. Экологические проблемы переработки отходов урановой промышленности Таджикистана / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов // Материалы Сахаровских чтений «Экологические проблемы 21 века». – Минск, 2007. – С.168.
34. Мирсаидов, И.У. Исследование сорбционных свойств скорлупы урюка / И.У. Мирсаидов, Н. Хакимов, Х.М. Назаров // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2007. – Т.50. -№1. –С.46-50.
35. Конструкционные особенности аппарата для сорбции урана из шахтных и технических вод / С. Гафуров, Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. – 2007. -№3(128). –С.78-82.
36. Мирсаидов, И.У. Физико-химические и технологические основы извлечения урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук / И.У. Мирсаидов. – Душанбе, 2007. – 23 с.
37. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 108. Способ переработки отходов урановой промышленности / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов. - Заявка №0700103 от 04.05.2007 г.
38. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 109 от 07.05.2007 г. Способ извлечения урана из шахтных вод / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов. - Заявка №0700104 от 04.05.2007 г.
39. А.с. № ТЈ 0184 от 11.09.2009 г. Природный сорбент и индикатор для урана / И.У. Мирсаидов, Н. Хакимов, Х.М. Назаров, Б.Б. Баротов.
40. Кинетика процесса сорбции урана скорлупой урюка / Б.Б. Баротов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, Н. Хакимов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2007. – Т.50. -№6. –С.532-535.

41. Извлечение урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности / Б.Б. Баротов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов, И.У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2007. – Т.50. -№8. –С.703-706.
42. Характеристика подпочвенных вод и радиационный фон на поверхности хвостохранилищ Северного Таджикистана / Б.Б. Баротов, М.З. Ахмедов, И.У. Мирсаидов, Н. Хакимов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2009. – Т.52. -№2. –С.105-106.
43. Uranium extraction from natural uranic ores Deposits of northern Tajikistan / I.U. Mirsaidov, N. Khakimov, Kh.M. Nazarov, V.V. Barotov // Труды 7-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика». – Алматы, Казахстан, 2009. - С.235.
44. Извлечение урана из природных урансодержащих руд месторождений Северного Таджикистана / Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов, Н. Хакимов // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. – С.228-231.
45. Извлечение урана из природных урансодержащих вод сложного солевого состава / З.А. Разыков, Г.К. Бакулина, Д.Т. Ниязмагова [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2002. –Т.45. -№1-2. –С.60-65.
46. Технология извлечения урана из рассола с высоким содержанием хлоридов / У.М. Мирсаидов, Н. Хакимов, Б.Б. Баротов [и др.]. – Сборник научных трудов сотрудников Агентства по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан. – Душанбе, 2010. –С.138-143.
47. О возможности извлечения урана из рапы озера Сасык-Куль Таджикистана / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. –Т.54. №8. –С.769-773.
48. Мирсаидов, И.У. Физико-химические и технологические основы получения урановых концентратов из местных сырьевых ресурсов

- Таджикистана: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / И.У. Мирсаидов. – Душанбе, 2016. – 48 с
49. Рахматов, Н.Н. Физико-химические основы получения урановых концентратов из супесчаных почв и шахтных вод: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.Н. Рахматов. – Душанбе, 2016. – 22 с.
50. Рахматов, Н.Н. Кинетика процесса выщелачивания супесчаных урансодержащих почв / Н.Н. Рахматов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. – С.80-83.
51. Извлечение урана из сернокислотных растворов супесчаных почв с промышленным сорбентом АМ (п) / Н.Н. Рахматов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. – С.83-84.
52. Рахматов, Н.Н. Физико-химическое состояние урана в супесчаных почвах / Н.Н. Рахматов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. – С.84-86.
53. Хамидов, Ф.А. Физико-химические основы выделения урановых концентратов из отходов и термодинамические характеристики торий-урановых соединений: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Ф.А. Хамидов. – Душанбе, 2017. – 20 с.
54. Физико-химические основы выделения урановых концентратов из отходов урановой промышленности / И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов, Ф.А. Хамидов [и др.] // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. -Душанбе, 2015. -С.16-17.
55. Мирсаидов, И.У. Опытнo-промышленные испытания сорбционных свойств местных сырьевых материалов при очистке урансодержащих руд / И.У. Мирсаидов, Ф.А. Хамидов, Н. Рахматов // Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2015. -С.72-73.

56. Физико-химические и технологические основы переработки урансодержащих отходов Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Н. Хакимов, Ф.А. Хамидов, Х.М. Назаров // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвящ. «Дню химика» и 80-летию со дня рожд. академика Международной инженерной академии Вахобова Анвара Вахобовича. - Душанбе, 2016. – С.224-226.
57. Извлечение уранового концентрата из различных сырьевых ресурсов Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов, Н.Н. Рахматов [и др.] // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвящ. «Дню химика» и 80-летию со дня рожд. академика Международной инженерной академии Вахобова Анвара Вахобовича. - Душанбе, 2016. – С.226-228.
58. Физико-химические основы получения урановых концентратов из местных сырьевых материалов Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Ф.А. Хамидов, И.У. Мирсаидов // Материалы Сахаровских чтений 2017 года «Экологические проблемы 21 века». – Минск, Беларусь, 2017. – С.96-97.
59. Баротов, Б.Б. Физико-химические и технологические основы получения урановых концентратов из местных сырьевых материалов Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Б.Б. Баротов. – Душанбе, 2011. -19 с.
60. Филиппов, А.П. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов / А.П. Филиппов, Ю.В. Нестеров. – М.: Руда и Металлы, 2009. – 543 с.
61. Шаталов, В.В. Уран России / В.В. Шаталов, С.Л. Кочубеева – М.:ФГУП «ЦНИИАТОМИНФОРМ», 2008, - 228 с.
62. Нестеров, Ю.В. Сырьевая база атомной промышленности. События, люди, достижения / Ю.В. Нестеров, Н.П. Петрухин // Под общей редакцией Н.П. Петрухина. – М.: ООО «ПАИС-Т», 2015. - С.72-118.

63. Бекман, И.Н. Уран / И.Н. Бекман. – М.: МГУ, 2009. - 300 с.
64. Медведев, А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации / А.С. Медведев. – М: МИСИС, 2005. - 240 с.
65. Разыков, З.А. Урановые месторождения Таджикистана / З.А. Разыков, Э.Г. Гусаков, А.А. Марущенко. – Худжанд: ООО «Хуросон», 2001. - 212с.
66. Методика количественного химического анализа. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение фтора, натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, скандия, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, стронция, циркония, ниобия в горных породах, рудах и продуктов их переработки. Методика №439-РС. – М.: 2000. МПР РФ. Федеральный научно-методический центр лабораторных исследований и сертификации минерального сырья “ВИМС”.
67. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. ОСТ РФ 41-08-205-04.
68. Бахтиаров, А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии / А.В. Бахтиаров. – Л.: Недра, 1985. - 144 с.
69. Афонин, В.П. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ / В.П. Афонин, Т.Н. Гуничева, Л.Ф. Пискунова. – Новосибирск: Наука, 1984.
70. Отраслевой стандарт комплексной системы Управления качеством аналитической работы «Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов». ОСТ 41-08-205-99.
71. Отраслевой стандарт комплексной системы Управления качеством аналитической работы «Оперативный лабораторный контроль воспроизводимости результатов количественных анализов минерального сырья». ОСТ 41-08-214-82.
72. Чалов, П.И. О механизме образования неравновесных соотношений между естественными радиоактивными изотопами в уран- и

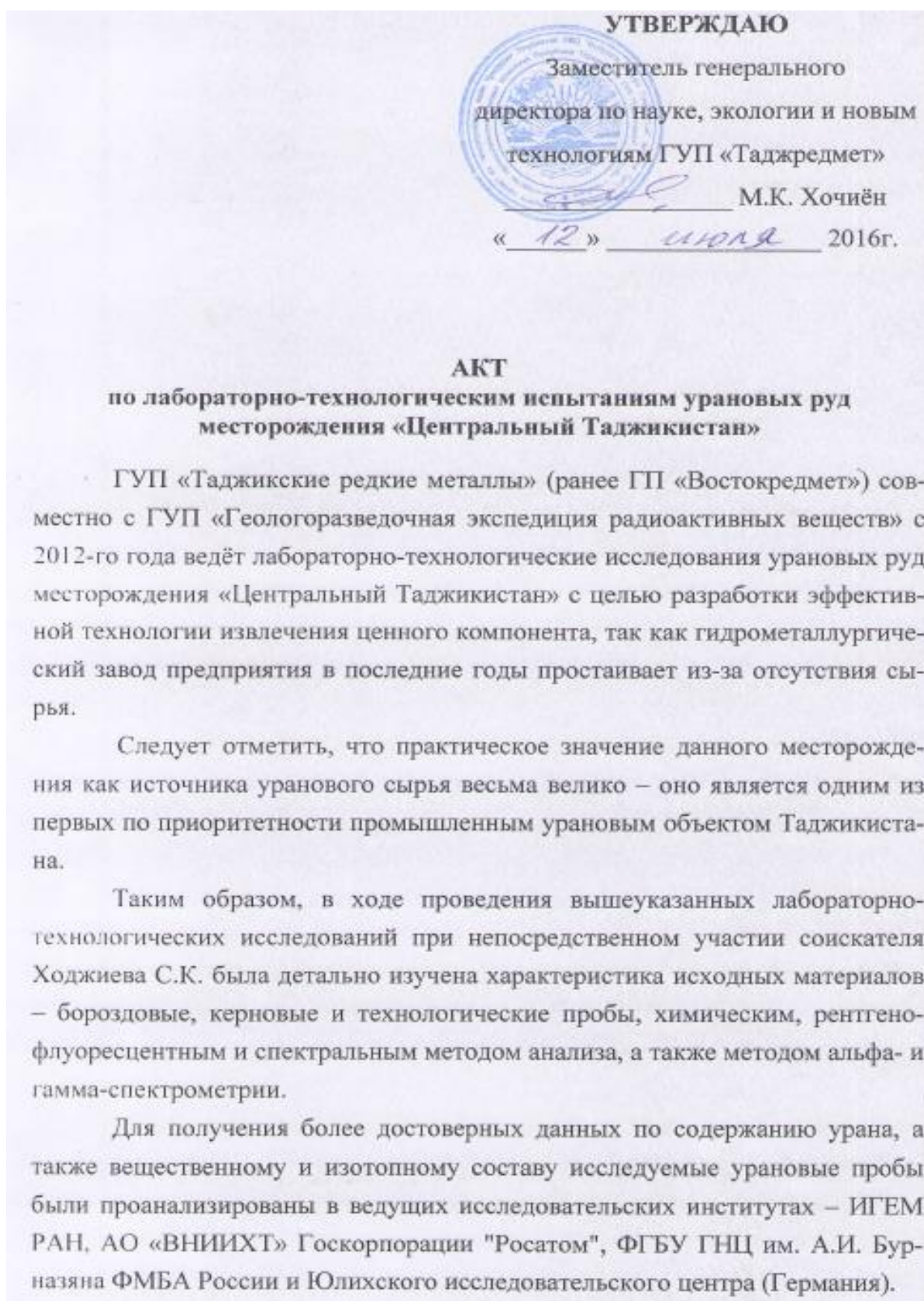
- торийсодержащих природных соединений / П.И. Чалов // Атомная энергия. -1969. -Т.27. -№1. -С.26-31.
73. Чалов, П.И. Изотопное отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в некоторых вторичных минералах / П.И. Чалов // Геохимия. -1959. -№2. -С.165-170.
74. Практическая спектрометрия ядерных излучений / А.В. Бушуев, А.Ф. Кожин, Т.Б. Алеева [и др.]. -М.: НИЯУ МИФИ, 2016. - 260 с.
75. Костеж, А.Б. Прикладная ядерная спектрометрия радионуклидов ураноториевых рядов в пробах окружающей среды / А.Б. Костеж, Т.В. Лаврова. – К.: Укр.НИГМИ, ЗАО «Випол», 2011. – 212 с.
76. Weyer, S. Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, V. 72, pp. 345–359.
77. Condon, D.J. Isotopic composition ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) of some commonly used uranium reference materials // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, V. 74, pp. 7127–7143.
78. Физико-химическое состояние урана в шахтных урансодержащих водах и в супесчаных почвах / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н.Н. Рахматов, Ф.Дж. Саломов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. - №9. -С.725-729.
79. Возможности переработки урансодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан» / С.К. Ходжиев, Х.М. Назаров, М.К. Хочиён [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. -Т.60. - №3-4. - С.168-172.
80. Физико-химические основы переработки урановых руд серноокислотным разложением / С.К. Ходжиев, М.С. Пулатов, С.В. Муминов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. -Т.60. -№5-6. -С.247-250.
81. Судариков, Б.Н. Процессы и аппараты урановых производств / Б.Н. Судариков, Э.Г. Раков. – М.: Машиностроение, 1969. - 381 с.

82. Кинетика сернокислотного выщелачивания урана / А.В. Коптелов, З.А. Разыков, М.М. Юнусов, Д.Х. Халиков // Доклады АН Республики Таджикистан. -2001. -Т.44. -№11-12. -С.49-53.
83. Литвиненко, В.Г. Сорбционное извлечение урана с использованием анионообменных смол различного состава / В.Г. Литвиненко // Горный журнал. -2003. -№11. -С.143-146.
84. Totsuka, T. Proc. Symp. Solvent Extraction / T. Totsuka. – 1987. - 115 p.
85. Большаков, К.А. Химия и технология редких и редкоземельных элементов. -Ч.2. / К.А. Большаков. - М.: Высшая школа, 1976. - 360 с.
86. Головин, В.Ф. Переработка урановых руд Стрельцовой группы месторождений / В.Ф. Головин, В.Г. Литвиненко // II Международная конференция «Актуальные проблемы урановой промышленности»: Сборник докладов. – Алматы, 2002. - С.94-95.
87. Гидрометаллургическая переработка ураново-рудного сырья / Ю.В. Смирнов, З.И. Ефремов, Д.И. Скороваров, Г.Ф. Иванов. – М.: Атомиздат, 1979. - 280 с.
88. Латимер, В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В. Латимер. – М.: Ил, 1954.
89. Вольдман, Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии / Г.М. Вольдман. – М.: Metallurgia, 1982. - 375 с.
90. Захаров, Е.И. Ионообменное оборудование атомной промышленности / Е.И. Захаров, Б.Е. Рябчиков, В.С. Дьяков. – М.: Электроатомиздат, 1987. - 248 с.
91. Чесноков, Н.И. Уранодобывающая промышленность капиталистических стран. Современный этап развития / Н.И. Чесноков, Е.А. Котенко, М.В. Грязнов. – М.: Атомиздат, 1979. - 144 с.
92. Назаров, Х.М. Осаждение диураната аммония из десорбата / Х.М. Назаров, Н. Хакимов, Б.Б. Баротов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. -Т.54. -№8. -С.657-660.

93. Стерлин, Я.М. Металлургия урана / Я.М. Стерлин. – М.: Госатомиздат, 1962. – 418 с.
94. Громов, Б.В. Введение в химическую технологию урана / Б.В. Громов. – М.: Атомиздат, 1978. – 336 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1




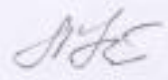


Соискателем Ходжиевым С.К. были поставлены многочисленные опыты, имеющие целью выяснение влияния природы выщелачивающего реагента на вскрываемость урановых руд, а также роль окислителей и влияния различных факторов на степень извлечения урана. Анализ результатов минералогического состава позволил заключить, что наиболее оптимальным выбором в качестве растворителя урана является серная кислота, которая широко используется в гидрометаллургии урана и имеет относительно невысокую стоимость.

Установлено, что процесс серноокислотного разложения урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан» приводит к более высокой степени извлечения урана в присутствии перекиси водорода по сравнению традиционно используемыми окислителями (пиролюзит, азотная кислота).

Предложенный способ вскрытия урановых руд обеспечивает условия сочетающие достаточную полноту извлечения ценного компонента в растворе с низкими расходами растворителя и окислителя и, соответственно, минимальными удельными затратами на проведение данной операции.

В предлагаемом способе для максимальной степени извлечения урана раствор ($\approx 96\%$) при $\text{pH}=0,9\div 1,2$ удельные затраты (только реагенты) составляют в среднем $9,6 \text{ \$/кг U}$ и, в целом, обеспечивает снижение себестоимости урана на $1,2\div 3,32 \text{ \$/кг U}$ по сравнению с традиционным (с применением азотной кислоты или диоксидом марганца).

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о высокой перспективности использования установленных технологических режимов при разработке данного месторождения, что могло бы вывести ГУП «Таджикские редкие металлы» на новый уровень развития.


Руководитель группы метрологического обеспечения производства и КИПиА		Б.Г. Файзуллоев
Инженер химического анализа		Л.В. Козлова
Лаборант-радиометрист		Д.С. Коптелов
Соискатель		С.К. Ходжиев

Общество с ограниченной ответственностью
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ИЗОТОП"
ООО НПП "ИЗОТОП"

СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПОВЕРКЕ

№ 03-0470 72

Действительно до
 " 20 " августа 2016 г.



MSO
083543066

Средство измерений **Радиометр – спектрометр альфа- излучения**

Alpha Analyst

серия и номер клейма предыдущей поверки МСЮ 061212704

заводской номер 13000025


принадлежащий ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России,
г. Москва, ИНН 7734581136

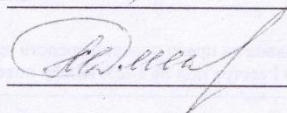
поверено в соответствии с «Радиометры-спектрометры альфа-излучения Alpha Analyst.
Методика поверки». Утв. ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 26.12.2005 г.

с применением эталонов: Источники альфа-излучения типа ОСАИ №№П8-333, У4П8П9-30
 (св-во № 42008.3П142 выдано ФГУП «ВНИИФТРИ» действительно до 12.09.2015 г.)

при следующих значениях влияющих факторов: T = 23° С, Н = 746 мм. рт. ст.,
относительная влажность 35%, МЭД= 0,12 мкЗв/ч.

и на основании результатов **периодической** поверки признан пригодным к
 применению в качестве **рабочего СИ.**

Начальник лаборатории 

Поверитель 

И.А. Чеховский

М.В. Дмитриева

« 20 » августа 2014 г.



Радиовый институт имени В. Г.
Хлопина

ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»



Федеральное
государственное
унитарное
предприятие



«Научно-производственное объединение
«Радиовый институт имени В. Г. Хлопина»

194021, Санкт-Петербург,
2-ой Муринский проспект, 28.

ПАСПОРТ № 368/1

на спектрометрический источник альфа-излучения типа ОСАИ
с радионуклидами уран-234+уран-235+уран-238

Источник № У4У5У8-1

- Конструкция источника.** Источник представляет собой плоский диск из нержавеющей стали диаметром 31 мм и толщиной 1 мм, в центре полированной стороны которого нанесен и закреплен радиоактивный материал. Диаметр активной части источника составляет 24 мм.
Источник не имеет защитного покрытия!
- Внешнее альфа-излучение источника** в тел. угле 2π ср составляет 22,8 част/с при погрешности 3% для доверительной вероятности 0.95.
- Суммарная активность альфа-излучающих радионуклидов** в источнике составляет 45,5 Бк на 20 марта 2012 года при погрешности 4 % для доверительной вероятности 0.95.
- Отношение активности основных радионуклидов** в источнике на дату выпуска составляют:
 $A(^{234}\text{U}):A(^{235}\text{U}):A(^{238}\text{U})=0,99:1,00:1,03$.
- Собственная ширина и сдвиг линии альфа-излучения** составляет ~ 25 кэВ.
- Поверхностная загрязненность** нерабочих частей источника при определении ее методом снятия мазка не превышает 3 Бк.
- Назначенный срок службы** источника – 5 лет со дня выпуска
- Классификация по ИСО/99/ С22121**

9. Свидетельство о приемке

9.1. Источники выполнены в соответствии с ТУ 95 703-87 и признаны годными к эксплуатации.

10. Гарантии изготовителя

10.1. Предприятие-изготовитель гарантирует соответствие источника требованиям ТУ 95 703-87, исключая изменение радиационных параметров за счет радиоактивного распада при соблюдении потребителем условий транспортирования, хранения и эксплуатации. Назначенный срок службы – 5 лет. Гарантийный срок эксплуатации источника – 3 года.

11. Дополнительные условия

11.1. Хранение источника необходимо проводить в упакованном виде в течение назначенного срока службы в складских помещениях при температуре от минус 50 °С до плюс 50 °С и относительной влажности до 98% при температуре 40 °С.

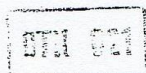
11.2. Допустимые условия эксплуатации. Источник сохраняет свои параметры при эксплуатации в пределах: температура – от минус 50 до + 50 °С, влажность – до 98 % при температуре до + 30 °С, давление – от 25 до 500 кПа, удар – не допускается, вибрация – частота от 5 до 50 Гц с ускорением от 5 до 50 м·с⁻².

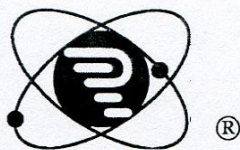
11.3. Во избежание разрушения источника и загрязнения окружающей среды радиоактивными веществами не допускается наносить механические повреждения источнику и воздействовать на него концентрированными кислотами и щелочами.

Дата выпуска источника: 01 марта 2012 г.

Подпись: _____

Печать ОТК (ОТК 021):





ООО "Научно-технический центр "РИМЭКС"
194021 г.Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28

П А С П О Р Т № 9087

НА РАСТВОР РАДИОНУКЛИДА

Наименование	Раствор радионуклида уран-232	
Номер	ампула № 1692/2	
Характеристики раствора на 01.11.2009 г.		
1. Внешний вид раствора	прозрачная бесцветная жидкость	
2. Масса раствора в ампуле, г	5,14±0,02	
3. Удельная активность урана-232, Бк/г	959	
4. Доля активности радионуклидных примесей (кроме дочерних)	не более 0,2 %	
5. Концентрация растворителя (HNO₃), моль/л	4,0 при T=18°C	
6. Погрешность, %, P=0.95	2,5	
Уран-232 в растворе не находится в радиоактивном равновесии с продуктами его распада		
Раствор помещен в запаянную ампулу из стекла типа "пирекс"		
Назначенный срок годности раствора при хранении в запаянной ампуле до 23 ноября 2014 г.		
При хранении открытой ампулы более 15 минут сохранение метрологических характеристик не гарантируется.		
Дата: 19 ноября 2009 г.	Подпись <i>Моренкова</i>	

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
 "ВНИИМ им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"
 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
 Факс: 7(812)113-01-14, телефон: 7(812)251-76-01, e-mail: info@vniim.ru, http://www.vniim.ru



СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПОВЕРКЕ

№ 1929/09 / **22757**

005313

Действительно до 23 ноября 2014 г.
 при хранении в запаянной ампуле

Раствор радионуклида уран-232, ампула № 1692/2, принадлежащий ОАО "В/О "Изотоп", ИНН 770 467 43 12, поверен и на основании результатов первичной поверки признан годным к применению в качестве рабочего эталона 1-го разряда.



Руководитель лаборатории

И.А.Харитонов

Поверитель



С.М.Аршанский

23 ноября 2009 г.