

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
АГЕНТСТВО ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ**

На правах рукописи

ХАМИДОВ ФАРХОД АБДУФАТХОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫДЕЛЕНИЯ УРАНОВОГО
КОНЦЕНТРАТА ИЗ ОТХОДОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОРИЙ-УРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность: 02.00.04 - физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,

И.У.Мирсаидов

Душанбе – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫДЕЛЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ УРАНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (Обзор литературы)	10
1.1. Физико-химические основы выделения урановых концентратов.....	10
<i>1.1.1. Сырьевая база урановой промышленности (на примере Республики Таджикистан)</i>	10
<i>1.1.2. Кучное и шахтное выщелачивание урана</i>	13
<i>1.1.3. Карбонатное кучное выщелачивание урана из забалансовых руд месторождения Чаркесар-II</i>	14
<i>1.1.4. Шахтное выщелачивание урана из забалансовых руд месторождения Табошар</i>	16
1.2. Основы выделения урановых концентратов.....	18
1.3. Характеристики хвостохранилищ северного Таджикистана.....	28
1.4. Поиск и оценка возможности получения урановых соединений из отходов урановой промышленности.....	33
1.5. Совместное присутствие 4f- и 5f-элементов в урансодержащих растворах.....	35
1.6. Термодинамические свойства актиноидов.....	39
1.7. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	43
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫДЕЛЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ОТХОДОВ УРАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	45
2.1. Радиоэкологический мониторинг хвостохранилищ Таджикистана.....	45
2.2. Получение уранового концентрата из хвостов г.Чкаловска.....	56
2.3. Получение уранового концентрата из отходов хвостохранилищ г.Истиклола.....	62

2.3.1. Методика проведения работ.....	62
2.3.2. Возможность получения урановых концентратов из отходов хвостохранилищ г.Истиклола.....	63
2.4. Изучение сорбционных свойств скорлупы урюка в сравнении с его семенами и плодами.....	68
2.5. Изучение сорбционных свойств скорлупы урюка на пилотной установке.....	70
2.6. Дегидратация уранильных соединений.....	72
2.7. Получение солей уранила и тория.....	74
ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЙ (IV) И УРАНИЛА	76
3.1. Термическое разложение и термодинамические характеристики уранилнитрата.....	76
3.1.1. Дегидратация и термическое разложение уранилнитрата.....	76
3.1.2. Термодинамические характеристики процессов дегидратации и термического разложения $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	81
3.1.3 Рентгенофазовый анализ гексагидратоуранилнитрата и его продуктов пиролиза	86
3.2. Термическое разложение и термодинамические характеристики тригидратоуранилсульфата.....	88
3.2.1. Дегидратация и термическое разложение тригидратоуранилсульфата.....	89
3.2.2. Термодинамические характеристики процессов дегидратации и термического разложения $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$	91
3.2.3. Рентгенофазовый анализ тригидратоуранилсульфата и продуктов его пиролиза.....	94

3.3. Термическое разложение и термодинамические характеристики нитратов тория (IV).....	98
3.4. Метод Фурье-спектроскопии.....	101
3.4.1. Интерференционная картина.....	103
3.5. Термодинамические характеристики индивидуальных ураниловых соединений.....	105
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	107
ВЫВОДЫ.....	117
ЛИТЕРАТУРА.....	119

ВВЕДЕНИЕ

В бывшем советском Союзе добыча урана проходила централизованно, управлялась государством. Информация по урану и его переработке была закрытой и контролировалась Министерством среднего машиностроения СССР и его соответствующими структурами. В самих добывающих компаниях не были сохранены технологические сведения о добыче и переработке, также отсутствовал обмен данными и технологиями между различными комбинатами по добыче и переработке урановых руд. После распада СССР все данные, полученные ранее по производству и переработке урана, оказались в архивах бывшего Министерства среднего машиностроения Российской Федерации, и для стран Центральной Азии стали недоступны.

Во второй половине 20 века более 30% производимого в СССР уранового концентрата в виде «жёлтого кека» производилось в среднеазиатских странах. Министерство среднего машиностроения и входящие в его состав проектные и научно-исследовательские организации разрабатывали технологии добычи и переработки урановых руд. Характеристики наследия урановых площадок в Казахстане, Кыргызстане, Таджикистане и Узбекистане отличаются. В некоторых странах Центральной Азии было сильно развито подземное выщелачивание, в других – традиционный гидрометаллургический способ.

В среднеазиатских республиках Советского Союза (Казахстане, Кыргызстане, Таджикистане и Узбекистане) добыча урана проводилась на значительном количестве рудников и шахт. На многих рудниках добыча урана была остановлена в период 1961-1995 гг., однако затем на незначительном количестве объектов, располагающихся около основных населенных пунктов, были проведены восстановительные мероприятия.

В Таджикистане, в районе густо населенного г.Гафуров, отвалы переработанных урановых руд закрывались покрытием из грунта слоем около одного метра, для снижения на поверхности отвалов дозы гамма излучения и эманации радона. Однако, в настоящее время данные отвалы являются факторами риска для населения, так как находятся всего в 50 м от жилых построек.

Например, Дигмайское хвостохранилище, находящееся всего в двух км от ближайших населенных пунктов, является открытым, не покрытым грунтом, на нем отмечается выпас скота, так как поверхность хвостохранилища заросла растительностью, а также возможно проникновение людей с целью поиска металлолома.

Следует отметить, что лишь на небольшом количестве объектов были проведены реабилитационные мероприятия, или не проводились совсем, также не создавалось специальных фондов для восстановления радиационной обстановки вблизи хвостохранилищ. Данная ситуация наблюдается во всех странах-участницах проекта. Тем не менее, начиная с середины 90-х гг. прошлого столетия дальнейшая судьба уранового наследия в различных республиках Центральной Азии существенно различалась. Так, в Казахстане и Узбекистане до настоящего времени продолжается добыча, а в Кыргызстане и Таджикистане добыча и переработка урановых руд практически были прекращены.

В Узбекистане и Казахстане в настоящее время подземное выщелачивание является основным методом добычи урана, в результате чего образуются очень малые количества отходов в сравнении с тем, когда уран добывался рудным способом. Для уранодобывающих компаний, действующих в настоящее время, характерно достаточно ответственное отношение к вопросам охраны окружающей среды, они берут на себя определенные обязательства по проведению мониторинговых исследований и надзора за хвостохранилищами для обеспечения необходимых данных по планированию реабилитационных мероприятий. Важно, чтобы проблемы образовавшихся в результате прошлой деятельности отходов, решались надлежащим образом. Страны Центрально-азиатского региона не имеют достаточных финансовых ресурсов для рекультивации хвостохранилищ. Кроме того, развитие национальных планов, направленных на рекультивацию, существенно тормозит отсутствие или недостаточность регуляторной инфраструктуры.

Внимание многих исследователей в настоящее время направлено на рекультивацию территорий, на которых ранее были развернуты предприятия по

добыче радиоактивных веществ. Радиоактивные отходы, скопившиеся в хвостохранилищах в течение многих лет, не находят применения в настоящее время, но с целью утилизации отходов и добычи уранового концентрата их можно вторично перерабатывать.

Поэтому создание новых технологий по переработке отходов урановой промышленности, а также исследование и изучение свойств полученных в процессе выделения урана соединений, является актуальным.

Целью и задачами работы является разработка физико-химических основ извлечения из отходов урановой промышленности уранового концентрата, изучение термодинамических характеристик торий-урановых соединений.

Поэтому основными задачами данной работы являются:

- радиологический мониторинг хвостохранилищ Таджикистана;
- получение уранового концентрата из хвостов и отвалов урановой промышленности;
- получение уранового концентрата с использованием местных сорбентов;
- изучение термической устойчивости и термодинамические характеристики уран-ториевых соединений;
- разработка принципиальных технологических схем извлечения концентрата урана из отходов.

Научная новизна. Определены оптимальные условия и кинетика извлечения уранового концентрата из шахтных урансодержащих вод и отходов урановой промышленности Таджикистана на основе местных сорбентов.

Определены температурный интервал, ступенчатый характер и термодинамические характеристики процессов дегидратации и термического разложения, также термодинамические характеристики торий-урановых соединений.

Выявлены закономерности изменения термодинамических характеристики оксидов лантаноидов и актиноидов в зависимости от природы металлов и от степени их окисления с проявлением тетрад-эффекта.

Практическая значимость работы состоит:

- в разработке технологических схем по извлечению урановых концентратов из отходов урановой промышленности и урансодержащих вод Республики Таджикистан на основе местных сорбентов и исследовании свойств извлеченных продуктов;
- в пополнении банка термодинамических величин химических веществ новыми значениями по торий-урановым соединениям.

Основные положения, выносимые на защиту:

- радиоэкологический мониторинг хвостохранилищ Таджикистана;
- результаты извлечения концентрата урана из урансодержащих вод и отходов урановой промышленности;
- разработка принципиальной технологической схемы извлечения уранового концентрата из отходов урановой промышленности и шахтных и дренажных урансодержащих вод;
- результаты термического распада и термодинамические характеристики ториевых и уранильных соединений.

Публикации. Результаты работы отражены в 29 научных публикациях, из которых 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, а также в материалах 24 международных и республиканских конференциях.

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на: XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (РССТ-2009) (Казань, 2009); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии (Душанбе, 2009); VI Нумановских чтениях (Душанбе, 2009); 17th International Conference on «Solid Compounds of Transition Elements» (Annency, France, 2010); IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2010); 11 Международной научной конференции «Сахаровские чтения 2011 года: экологические проблемы 21 века» (Минск, Беларусь, 2011); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы

современной координационной химии» (Душанбе, 2011); XVIII Международной конференции «Химическая термодинамика в России» (Самара, 2011); 6 Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2012); XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, Россия, 2013); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Россия, Казань, 2014); XX International conference on chemical thermodynamics in Russia (Nizhni Novgorod, 2015); Международной конференции «21 век: Ядерные технологии и проблемы нераспространения» (Астана, Казахстан, 2015); Международной научно-практической конференции, посвящ. 1150-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази (Душанбе, 2015); XII Нумановских чтениях (Душанбе, 2015); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2016).

Вклад автора заключается в нахождении способов и решении поставленных задач, применении экспериментальных и расчётных методов для достижения намеченной цели, обработке, анализе и обобщении полученных экспериментальных и расчётных результатов работы, также их публикации. Формулировке и составлении основных положений и выводов диссертации.

Объем и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 133 страницах компьютерного набора, содержит введение, обзор литературы, результаты исследований и их обсуждение, выводы, а также список цитируемой литературы, включающий 139 наименований библиографических ссылок. Работа иллюстрирована 39 таблицами и 26 рисунками.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫДЕЛЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ УРАНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (Обзор литературы)

1.1. Физико-химические основы выделения урановых концентратов

1.1.1. Сырьевая база урановой промышленности (на примере Республики Таджикистан)

В 1942 г. во время Великой отечественной войны с фашистской Германией, когда руководство Советского Союза получило информацию о проведении Великобританией, Германией и США работ по использованию в военных целях энергии деления урана, было принято решение организации в СССР производства урана из отечественного сырья.

В 1943 г. стало известно о том, что первый в мире ядерный исследовательский котел Chicago Pile-1 (CP-1) — «Чикагская поленница» — на управляемой цепной реакции деления ядер урана (потом его назвали ядерным реактором) был запущен в г. Чикаго в США 2 декабря 1942 г. группой физиков и инженеров из США, Великобритании и Канады (канадец Зинн, венгры Сциллард, Вигнер, американцы Комптон, Андерсон, Хилберн, а также Вейл, Лихтенберг, Найтер, Грейвс и др.) под руководством известного итальянского ученого, лауреата Нобелевской премии Энрико Ферми [1].

В Советском Союзе в 1943 г. академику И.В. Курчатову было поручено приступить к решению проблемы овладения ядерной энергией, прежде всего в военных целях.

8 декабря 1944 г. ГКО СССР было принято решение по созданию в Средней Азии на базе месторождений Узбекистана, Киргизии и Таджикистана крупного предприятия по добыче урана, руководство этими работами из Наркомцветмета были переданы в НКВД. В 1945 г. был создан первый в СССР Комбинат №6 по добыче и переработке урановых руд на базе Тюямуюнского, Табошарского (открыто в 1926 г.), Адрасманского, Майлисуйского (открыто в 1934 г.),

Уйгурсайского месторождений, в то время слабо разведанных и изученных и явившихся первыми источниками уранового сырья в СССР [1].

В состав Комбината №6 при его создании вошли рудник на базе месторождения Табошар (Таджикская ССР), а также переданные из Наркомцветмета СССР несколько ГРП и эвакуированный в 1941 г. в поселок Табошар завод «В» Главного управления редких металлов, в составе которого был гидрометаллургический цех (завод №4), и одесский филиал Гиредмета.

К началу 1945 г. единственным действующим горнопромышленным предприятием, находящимся в стадии подготовки и промышленной разведки, а не эксплуатации, являлось Табошарское рудоуправление.

С организации Комбината № 6 началось развитие сырьевой отрасли атомной промышленности СССР [1-5].

К началу деятельности Комбината № 6 в Средней Азии были известны четыре недоразведанных урановых месторождения - Табошар, Майлису, Уйгурсай и Адрасман.

13 октября 1945 г. Совнарком СССР постановил проведение геологической разведки в различных регионах страны для расширения добычи урана. В связи с этим, было создано специальное Геолого-разведочное управление, входящее в состав Министерства геологии и охраны недр [1-6].

В 1945 г. вблизи г. Ленинабада был создан опытный завод №4 для переработки урановых руд Майлисуйского и Уйгурс-Сайского месторождений с выпуском 40% уранового концентрата, а на базе Табошарского цеха организован опытный завод №3, который перерабатывал руды Табошарского и Майлисуйского месторождений с выпуском 40% уранового концентрата и производил доводку своих урановых концентратов и концентратов завода №4 до технической закиси-окиси [5].

Рост добычи урановой руды и урана в ней, а также объема горнопроходческих работ по отдельным предприятиям и в целом по Комбинату №6 с 1946 по 1950 г. приведен в таблицах 1.1-1.3 [6].

Таблица 1.1 – Добыча урановой руды по отдельным предприятиям и в целом по Комбинату №6 с 1946 по 1950 гг.

Предприятие	Добыча товарной руды, тыс. т				
	1946 г.	1947 г.	1948 г.	1949 г.	1950 г.
Предприятие №11 (Табошар)	26.9	87.2	122.2	193.2	246.9
Предприятие №12 (Адрасман)	0.2	7.9	36.9	28.8	59.9
Предприятие №13 (Майлису)	16.1	34.9	68.4	138.0	187.2
Предприятие №14 (Пап)	0.3	18.0	23.9	47.5	94.4
По комбинату в целом	43.5	148.0	251.4	407.5	588.4

Таблица 1.2 - Добыча урана по отдельным предприятиям и в целом по Комбинату №6 с 1946 по 1950 гг.

Предприятие	Добыча урана, т				
	1946 г.	1947 г.	1948 г.	1949 г.	1950 г.
Предприятие №11 (Табошар)	22.2	56.6	83.3	103.4	118.7
Предприятие №12 (Адрасман)	0.1	3.8	7.5	12.1	26.5
Предприятие №13 (Майлису)	14.2	20.1	39.1	76.1	96.7
Предприятие №14 (Пап)	0.1	6.0	5.8	8.7	16.2
По комбинату в целом	36.5	86.5	135.7	200.3	258.1

Таблица 1.3 – Объем горнопроходческих работ и в целом по Комбинату №6 с 1946 по 1950 гг.

Предприятие	Объем горнопроходческих работ, пог. м				
	1946 г.	1947 г.	1948 г.	1949 г.	1950 г.
Предприятие №11 (Табошар)	5167	9872	22424	45923	53890
Предприятие №12 (Адрасман)	1662	3113	6767	10834	21222
Предприятие №13 (Майлису)	6148	9024	16477	22090	25910
Предприятие №14 (Пап)	2844	3719	8071	12676	11523
По комбинату в целом	15821	25728	53739	91523	112545

Период 1951-1960 гг. характерен развитием урановой промышленности за счет механизации, автоматизации и существенного совершенствования на основе научно-технических достижений [6].

Были разработаны технологические процессы кучного и шахтного выщелачивания урана [10, 16, 17].

1.1.2. Кучное и шахтное выщелачивание урана

Кучное выщелачивание (КВ) урана на Комбинате №6 (Таджикская ССР) проводилось на месторождениях Чаркесар-II и Алатаньга, а шахтное выщелачивание (ШВ) - на месторождениях Табошар, Чаркесар-II и Чаркесар-I [7-9].

С 1976 г. на месторождении производилось КВ отвалов радиометрической обогатительной фабрики (РОФ) и рудосортировочных контрольных станций (РКС).

Отвалы забалансовых руд и хвостов РОФ, используемые для КВ, размещались на крутом склоне горы в 4-5 км от промплощадки рудника. Транспорт рудной массы и отсыпка отвалов для КВ производились автосамосвалами. КВ велось сезонно в период положительных температур (с марта-апреля по ноябрь). Рабочие растворы подавались до орошаемого участка по магистральному трубопроводу [6-8].

Выщелачивание рудных отвалов велось растворами серной кислоты с концентрацией 6–8 г/л. Одновременно орошалось 2000 м² площади отвала (карта 40×50 м). Плотность орошения - 75 л/ч·м². Продолжительность орошения одной карты составляла 3-3,5 месяца. Орошение рабочих карт осуществлялось с помощью металлических вращающихся форсунок. Продуктивные растворы самотеком стекали по склону горы и собирались в бетонный растворосборник емкостью 400 м³. К растворосборнику через перемычку примыкал аварийный растворосборник емкостью 250-300 м³. Продуктивные растворы перекачивались на технологическую установку. После сорбции маточные растворы поступали в

резервуар-смеситель, доукреплялись серной кислотой и насосами подавались на орошение рудной массы [6-8].

Технологическая установка по переработке продуктивных растворов состояла из сорбционной колонны ($d=2,5$ м, $h=6,0$ м, $Q=150-200$ м³/ч), колонны десорбции, узла приготовления рабочих растворов, склада кислоты. Сорбция урана из продуктивных растворов осуществлялась на ионообменный сорбент АМП.

В 1975 г. в процессе опытных работ по КВ урана было переработано около 45000 м³ продуктивных растворов и получено ~1,9 т урана.

В 1976-1978 гг. закисло ~5 млн. т горной массы с содержанием ~0,01% U. В этот период было получено ~776 тыс. м³ продуктивных растворов, содержащих ~19,2 т урана. Извлечение урана из горной массы в 1976, 1977 и 1978 гг. составляло соответственно 47,5; 35 и 37,6%. Извлечение урана на стадии сорбции достигало ~86-87%. Расход серной кислоты составлял 155-230 кг/кг U. Полная себестоимость получения 1 кг U находилась в пределах 29-34 усл. ед. [10-14].

1.1.3. Карбонатное кучное выщелачивание урана из забалансовых руд месторождения Чаркесар-II

В 1970 г. осуществлялось карбонатное кучное выщелачивание урана из лежалых хвостов РОФ и забалансовых руд месторождения Чаркесар-II. Использовалась горная масса, образующаяся при проходке (подготовке) компенсационных пространств (щелей) для взрывного дробления в «зажиме» блоков забалансовой руды с целью извлечения из нее урана методом серноокислотного ШВ на месте залегания [1, 6].

Для КВ урана было заскладировано в виде кучи площадью 4000 м² около 205 тыс. т горной массы (включая 92,7 тыс. т хвостов РОФ) при среднем содержании урана в руде 0,018%. Количество урана в ней составило 37,9 т [1, 6].

Было осуществлено КВ урана без использования товарных химических реагентов. При этом в качестве выщелачивающих агентов использовались кислород воздуха и бикарбонаты кальция и магния шахтных вод

гидрокарбонатно-кальциевого типа с $\text{pH} \sim 7,5-8$, содержащих 3-8 мг/л урана и 150-250 мг/л HCO_3^- -ионов [1, 6].

Выщелачивание урана шахтными водами производилось в теплый период времени путем поочередного орошения частей (зон) рудной кучи площадью каждая до 200 м^2 с плотностью орошения 15-60 л/ $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ [1, 6].

Из образующихся продуктивных растворов уран в виде уранилкарбонатных комплексов извлекался сорбцией на анионите АМП в отдельной колонне СНК.

Маточные растворы сорбции с концентрацией урана $< 1,5$ мг/л направлялись в хвостохранилище или после смешения с очищенными от урана до < 1 мг/л шахтными водами на специальной установке из трех последовательно соединенных сорбционных колонн, работавшей с производительностью от 250 до 400 $\text{м}^3/\text{сут.}$ использовались для полива неплодовых деревьев и кустарника в условиях острого дефицита воды, особенно в летний период.

В дальнейшем КВ урана производилось растворами соды с исходной концентрацией 2-17 г/л. При этом среднегодовая концентрация урана в продуктивных растворах в 1975, 1976, 1977 и 1978 гг. составляла соответственно 16,4; 10,6; 10,6 и 4,7 мг/л.

Десорбция урана осуществлялась крепкими карбонатными растворами. Десорбат с содержанием урана 5-10 г/л обычно использовался затем при переработке продуктивных сернокислых растворов ШВ урана из забалансовых руд месторождения Чаркесар-II с помощью ЭД-процесса. Удельный расход соды достигал 75-115 кг/кг урана [1, 6].

В процессе КВ урана было переработано примерно 556 тыс. м^3 продуктивных растворов и получено 10,1 т урана при его 26,7% извлечении из забалансовой руды.

Себестоимость произведенного урана была не выше таковой при сернокислотном ШВ урана из тех же руд [6-14].

1.1.4. Шахтное выщелачивание урана из забалансовых руд месторождения Табошар

В 1972 году из забалансовых и потерянных балансовых руд месторождения Табошар было начато шахтное выщелачивание урана серноокислотным методом. Данные руды были образованы в 1957 году после горно-шахтной отработки балансовых руд, полученных из ствола шахты №7 и штольни. Были отработаны широкие ореолы забалансовых руд карьерным (открытым) способом до уровня третьего горизонта, проведено их кучное выщелачивание и радиометрическое обогащение [1, 6].

Урановая минерализация руд представляла собой черни и слюдки, сравнительно легко растворимые в серноокислой среде.

Первоначально в зону обрушения отработанных запасов руд через специально пробуренные скважины и ствол шахты №7 проводилась закачка выщелачивающих растворов серной кислоты с концентрацией 3-10 г/л.

Выщелачивающие растворы открытым способом по окончании добычи забалансовой руды подавались непосредственно через дно карьера, карьер заполнялся растворами на глубину 5-6 м. Всего было закачено серноокислых выщелачивающих растворов около 4,6 млн. м³.

Продуктивные растворы фильтровались через горнорудную массу и содержали около 8-10 мг/л урана, затем улавливались в расположенной на 5-6 м ниже дна карьера штольне и поступали в зумпф ствола шахты. Далее они откачивались на сорбционно-десорбционную установку для извлечения урана.

Извлечение урана из продуктивных растворов происходило при pH 2-2,5 путем сорбции анионитом АМ(п) при циркуляции растворов в количестве ~500 м³/ч.

С насыщенного анионита АМ(п) десорбцию урана проводили 5-10% серноокислотными растворами при добавлении азотной кислоты в количестве 1-5 г/л при температуре от 20 до 25°C, получали десорбат с концентрацией урана до 10 г/л.

Из полученного десорбата методом осаждения получали полиуранаты аммония, их фильтровали, растворяли в серной кислоте и получали товарный раствор урана (концентрацией не менее 100-150 г/л).

Урансодержащий товарный раствор направлялся в специальных автоцистернах на дальнейшую экстракционную переработку на ГМЗ для получения закиси-оксида. ГМЗ от сорбционно-десорбционной установки располагался на расстоянии 45 км.

В период 1972-1978 гг. было переработано урансодержащих продуктивных растворов ШВ около 14,7 млн. м³ и получено более 112 т урана, имевшего себестоимость на 30-40% меньше, чем себестоимость урана при переработке балансовых руд на ГМЗ [13, 14].

Система оперативно-диспетчерского управления (ОДУ) на всех рудниках занимала важное место [11-13].

Создание на рудниках высокоорганизованной и технически развитой системы ОДУ выявила необходимость в математической обработке большого потока информации с выдачей рекомендаций диспетчеру и послужила основанием для создания автоматизированных систем управления (АСУ) горнодобывающим производством.

Группой специалистов комбината совместно с ПромНИИпроектом гг. Ташкента и Москвы были проведены предпроектные и научно-исследовательские работы, составлен и внедрен проект автоматизированной системы управления технологическими процессами на горнодобывающем производстве «Гранит», который обеспечивал:

- улучшение качества сырья;
- снижение материальных, энергетических и трудовых затрат.

Период 1961-1970 гг. характерен внедрением новых эффективных технологий и аппаратов [15-20].

Период 1971-1980 гг. характерен интенсификацией технологических процессов за счет разработки и внедрения прогрессивных параметров ведения процесса в автоматическом режиме. 1981 и последующие годы - проведение

научно-исследовательских и проектных работ, внедрение автоматизированных систем управления технологическими процессами на горнодобывающем производстве (АСУТП «Гранит»), на подземном выщелачивании на гидрогенных месторождениях (АСУТП «Мираж» и «Прометей»), в гидрометаллургии (АСУТП «Оазис»), люмометрическом, радиометрическом и флотационном обогащении, а на уровне комбината - внедрение управляющей системы предприятием (АСУП «Памир») с выходом на отраслевую АСУ («Плутон-1») [15-20].

Впервые в отрасли на ГМЗ было внедрено тонкодисперсное измельчение пиролюзита в пароструйной мельнице, а затем исключено его использование, как окислителя, с заменой на трехвалентное железо, получаемое по разработанному ЛГХК и ВНИИХТ способу. Это позволило значительно повысить технико-экономические показатели процесса выщелачивания урана [13, 14].

Были существенно усовершенствованы процессы сорбции и десорбции урана с использованием катионо- и анионообменных смол, разработаны эффективные способы очистки десорбатов от эмульгаторов [14-20].

В результате выполненных НИР в ПО «Востокредмет» были созданы:

- высокоэффективная технология переработки урановых руд и растворов;
- новый перспективный метод извлечения урана подземным выщелачиванием;
- аппараты для радиометрического обогащения урановых руд («Памир», «Днепр», «Вятка», «Одиссей»);
- малые серии специализированной аппаратуры для геофизических исследований и решения задач охраны окружающей среды.

1.2. Основы выделения урановых концентратов

Основы выделения урановых концентратов, очистка и технология получения урана описаны во многих работах и монографиях [22-30].

Общая технологическая схема переработки урановых руд представлена на рисунке 1.1. Рассмотрим отдельные стадии общей схемы.

Как видно из рисунка 1.1, начальным процессом переработки урановых руд является механическая переработка, целью которой была подготовка руд к выщелачиванию. Механическая обработка урановых руд включала следующие стадии: дробление руды с последующим измельчением и обогащением.

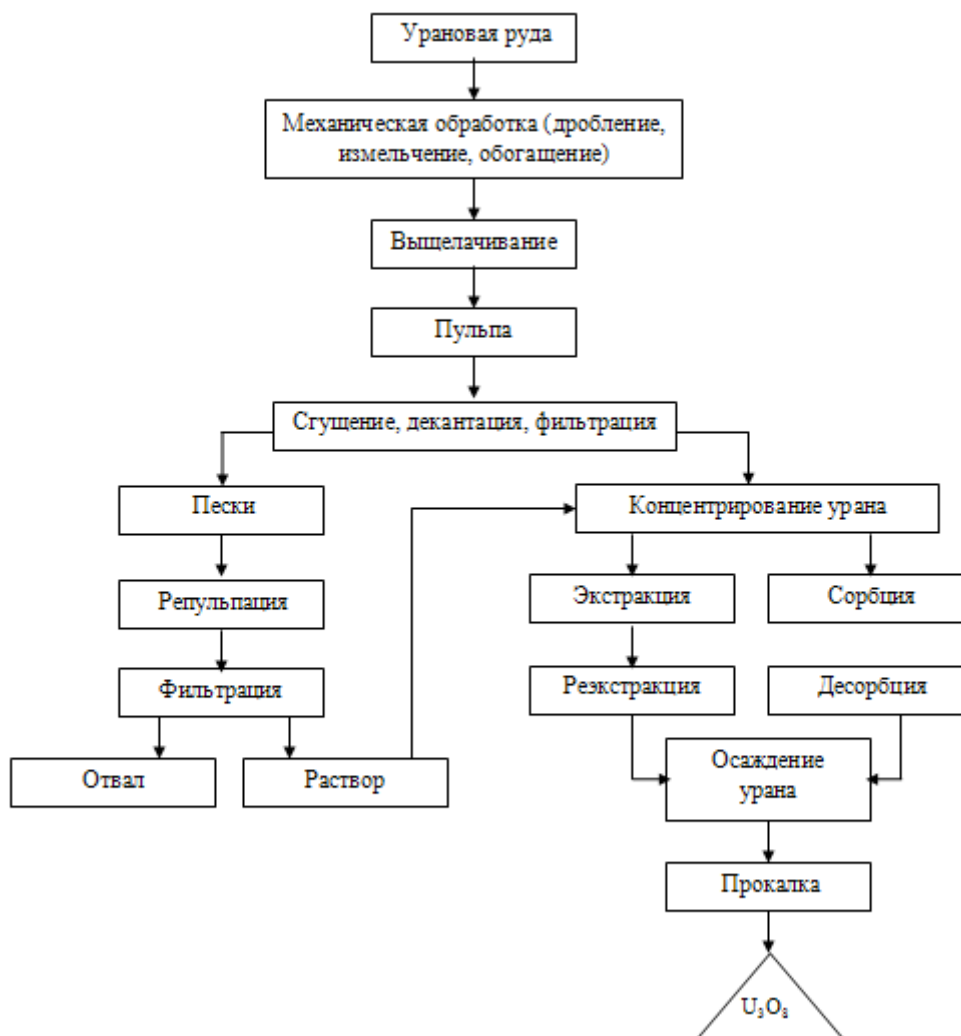


Рисунок 1.1 – Схема получения концентратов урана.

Добыча урановых руд производится шахтным или открытым методом. Урановая руда из рудника на дальнейшую переработку поступает в виде кусков. Минералы урана в исходной руде значительно рассеяны. Чаще всего в руде размер зёрен минералов урана колеблется в пределах 0,01-1,00 мм. Минералы пустой породы практически полностью экранируют минералы урановой руды. Поэтому первая стадия переработки урановых руд включает их дробление и измельчение.

Дробление и измельчение урановых руд, в зависимости от специфики дальнейшей переработки, происходит до определенных размеров частиц:

- для выщелачивания - до 0,07-0,60 мм;
- для обогащения методом флотации - до 0,07-0,13 мм;
- для обогащения гравитационным методом - до 1,0-10,0 мм;
- для обжига - до 0,30-3,00 мм;
- для обогащения радиометрическим способом - до 25,0-300,0 мм.

На сырьевых заводах по переработке урансодержащих руд обычно используют стадийное дробление и измельчение, которое происходит обычно в три стадии: крупное, среднее дробление и тонкое измельчение [22-25].

При стадийном дроблении и измельчении главным показателем является степень дробления и измельчения, определяется как уменьшение диаметров кусков руды до измельчения (дробления) и после него.

Урановые руды подвергают радиометрическому обогащению, которое подразумевает использование радиоактивности - специфического свойства урановых руд. При механическом разделении руд на продукты с отвальным, а также другим содержанием урана, учитывается измерение интенсивности γ -излучения отдельных порция (или кусков) урановой руды [22-26].

На рисунке 1.2 приведена схема радиометрической сортировочной машины.

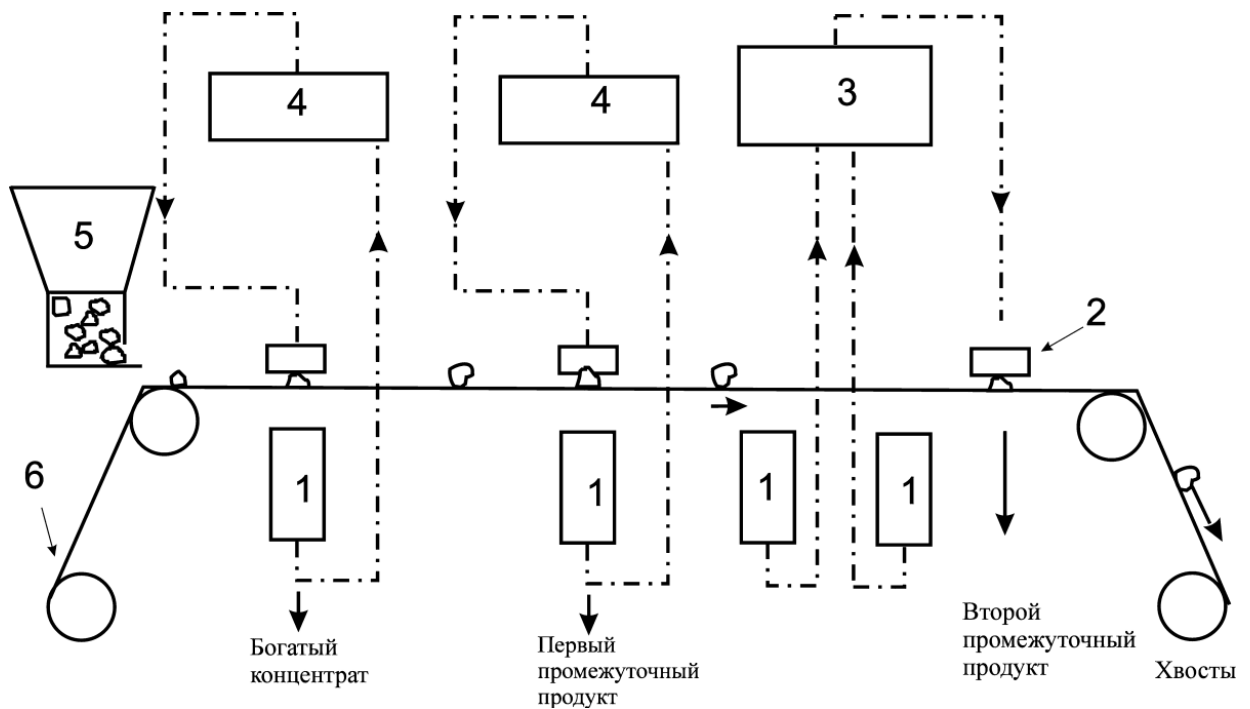


Рисунок 1.2 – Схема радиометрического сепаратора.

На рисунке 1.2 показаны три сбрасывающих устройства на одном конвейере; это позволяет разделять продукт на низкосортную и высокосортную руду.

Раздельная переработка богатого и бедного продуктов повышает степень извлечения урана при меньших затратах на реагенты, энергию и т.д. по сравнению с прямой гидрометаллургической переработкой необогащённой руды по единой схеме [22, 27].

Кроме радиометрического применяются гравитационный и флотационный методы обогащения урановых руд. Гравитационный метод основан на разнице значений плотности урановых минералов и минералов пустой породы. Как правило, минералы урана тяжелее пустой породы в 1,5-2 раза (минералы браннерит, давидит и др.), а такие минералы, как настуран и уранинит, в 3-4 раза тяжелее породы, плотность которой в среднем равна $2,5-2,7 \text{ г/см}^3$. Преимуществом гравитационного обогащения является сравнительная дешевизна оборудования и малые эксплуатационные расходы. Основной недостаток – сравнительно низкая степень извлечения минералов в концентрат (от 50 до 85%).

Гравитационное обогащение можно успешно комбинировать и с другими процессами, например с флотацией. Флотационный процесс обогащения основан на различии физико-химических свойств поверхности минеральных частиц руды и пустой породы. Благодаря различной смачиваемости, частицы одних минералов прилипают к пузырькам воздуха и поднимаются вместе с ними на поверхность пульпы, образуя минерализованную пену, а частицы других минералов остаются в пульпе. Добавление к пульпе специальных флотореагентов усиливает или уменьшает природную смачиваемость минералов водой и, тем самым, регулирует селективность процесса. Под влиянием флотореагентов частицы ценных минералов приобретают свойство не смачиваться водой (гидрофобизируются) и становятся способными избирательно прилипать к пузырькам воздуха на разделе двух фаз. Плотность минералов не имеет значения – флотироваться могут и тяжёлые, и лёгкие минералы.

Радиометрическое, гравитационное и флотационное обогащения не всегда дают удовлетворительные результаты по степени обогащения урана. Эти методы следует расценивать как способы предварительного обогащения. Основным методом обогащения урановых руд является химическое концентрирование, которое заключается в селективном растворении (выщелачивании) урановых минералов [22, 27].

Выщелачивание из рудных концентратов и руд урана является селективным растворением минералов, содержащих уран.

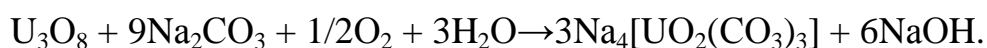
Эффективность этого процесса зависит от расхода химикатов на вскрытие минералов, а также степени извлечения в раствор урана. При этом процессе не требуется полного обнажения минералов. При выщелачивании для количественного извлечения урана считается достаточным, когда минерал вскрывается лишь в одной плоскости. Имеются различные типы урановых руд и минералов, и методами их химической переработки является разложение карбонатными или кислотными растворами.

Урансодержащие минералы, такие как настуран или уранинит, в своем состав содержат труднорастворимые оксиды, которые вскрываются только

концентрированными кислотами. При вскрытии карбонатных руд предлагается использование карбонатных растворов.

При выборе реагента для выщелачивания большое значение имеет стоимость реагента. При сравнении стоимости химических реагентов, используемых при выщелачивании урана, показано, что самой дешевой кислотой является серная кислота H_2SO_4 . Азотная кислота HNO_3 дороже серной в 1,5 раза, соляная HCl - в 2,5 раза, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ и $(NH_4)_2CO_3$ - соответственно, в 1,5; 2 и 4 раза.

Для руд применяется карбонатное выщелачивание, основанное на взаимодействии урана с водными растворами карбонатов в присутствии кислорода, как окислителя, в результате чего образуются комплексные соединения урана, легко растворимые в воде [22-26]:



При карбонатном выщелачивании нежелательными примесями являются сульфаты магния и кальция, так как они при вступлении в реакцию с содой значительно повышают ее расход.

Применение карбонатного выщелачивания определяется рядом факторов.

Во-первых, карбонатное вскрытие значительно более «мягкое», чем кислотное, так как большинство примесей не образуют карбонатные комплексы и не переходят в раствор. Чем «мягче» вскрытие, тем меньше расходуется реагент, и тем чище получаются технологические растворы, что упрощает их дальнейшую переработку.

Во-вторых, карбонатные растворы коррозионно неактивны для аппаратов, что продляет срок их работы.

Но широкому применению карбонатного выщелачивания препятствует ряд недостатков:

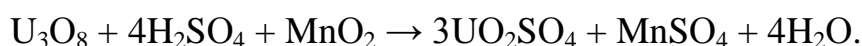
- карбонатное выщелачивание требует аэрации и более высокой тонины помола руд, т.к. оболочка из пустой породы практически не вскрывается карбонатными растворами;

- стоимость соды выше, чем серной кислоты (карбоната натрия Na_2CO_3 - в 1,5 раза; карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - в 4 раза);
- карбонатное выщелачивание, по сравнению с кислотным выщелачиванием, протекает гораздо медленнее; при вскрытии кислотой руды степень извлечения урана гораздо выше.

Это приводит к тому, что более распространено кислотное выщелачивание.

Чаще всего из добываемых руд уран выщелачивают серной кислотой. Однако, серная кислота при вскрытии урановых руд обладает недостатками, в число которых входит необходимость добавления окислителя. Среди окислителей часто применяют HNO_3 , MnO_2 , KClO_3 и др. В промышленной практике также нашел применение очищенный природный минерал пиролюзит (MnO_2).

При выщелачивании урана из руд в присутствии MnO_2 протекает следующая реакция:



Наряду с простым сульфатом, в кислой среде отмечено образование комплексных сульфатных анионов уранила $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$. Простой сульфат существует в растворах, pH которых больше двух. Константа устойчивости простого сульфата (K) равна 50. Дисульфатный комплекс уранила образуется в растворах, pH которых находится в пределах от 1 до 2. Константа устойчивости этого комплекса (K) равна 350. Трисульфатный комплекс образуется при $\text{pH} < 1$, то есть в сильноокислых средах. Константа устойчивости трисульфатного комплекса $K=2500$. Это значит, что в сильноокислых средах уран находится преимущественно в виде трисульфатного комплекса, мало вероятно существование дисульфатного комплекса и практически отсутствуют простые сульфаты [22, 26, 30].

Экстракционный метод переработки ураново-рудных растворов в промышленности начал применяться в 50-х годах 20 века. Экстракционный метод основан на свойстве некоторых органических растворителей, несмешивающихся с водой, образовывать с солями урана и уранила комплексы, растворимые в избытке растворителя. Процесс экстракционного извлечения складывается из трёх

стадий (рисунок 1.3): 1) экстракция; 2) промывка водой насыщенного экстрагента; 3) реэкстракция.

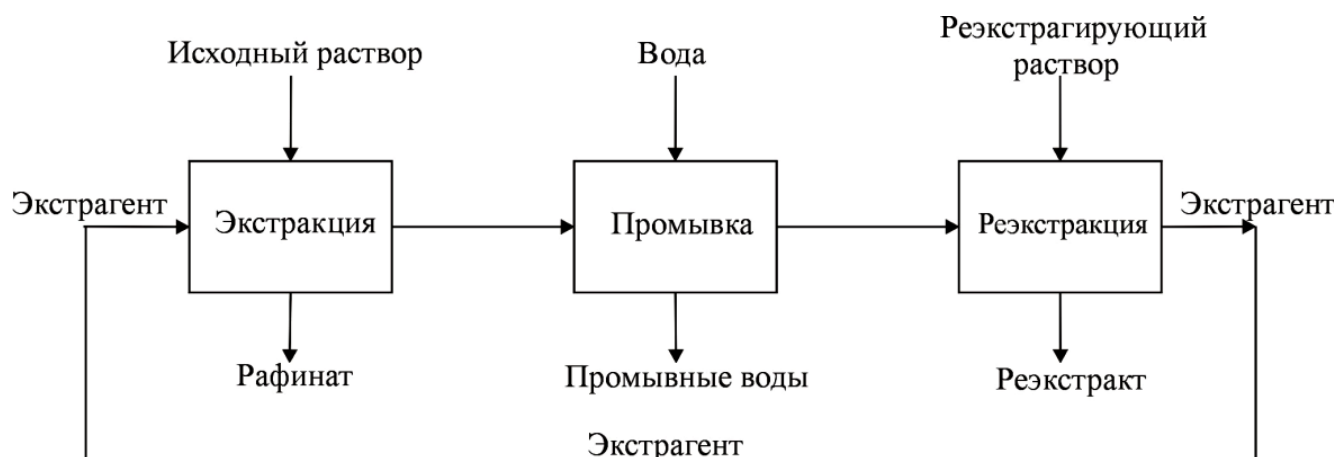


Рисунок 1.3 - Общая схема экстракционного концентрирования металлов.

Расслоение фаз водной и органической наступает в течение 25-40 сек. после их перемешивания. Экстрагент отделяют от водной фазы путём декантации. Водная фаза (рафинат), с концентрацией извлекаемого металла менее допустимой, направляется на нейтрализацию и отвальное поле. Экстрагент, насыщенный извлекаемым металлом, промывается водой, взятой в количестве одной четверти от объёма экстрагента, с целью удаления трудно-экстрагируемых примесей и механических примесей, представляющих собой, главным образом, отдельные капли рафината. Из очищенного экстрагента извлекаемый металл реэкстрагируют специально очищенной водой с добавлением какого-либо химического реагента (кислоты, карбоната аммония и др.). Реэкстракт далее направляется на стадию осаждения концентрата извлекаемого металла.

К веществам, применяемым в качестве экстрагентов, предъявляются определённые требования [22, 27].

1. Селективность или избирательность по отношению к извлекаемому металлу.

2. Нерастворимость в воде и воды в нём.

3. Экстрагент должен быть устойчивым к действию химических реагентов.

(Последние два требования вытекают из необходимости сокращения потерь экстрагента.)

4. Экстрагент должен иметь плотность меньшую, чем плотность воды, и сравнительно небольшую вязкость. Чем больше разница в плотностях фаз и меньше вязкость экстрагента, тем быстрее и полнее протекает расслоение фаз. С этой целью очень часто в промышленной практике экстрагент разбавляют каким-либо разбавителем, например, керосином, гексоном, имеющим плотность много меньше, чем у воды.

5. Экстрагент в процессе рекстракции должен хорошо регенерироваться, очищаться от примесей.

6. Экстрагент должен быть нелетучим, нетоксичным, невоспламенимым. Так как абсолютное большинство экстрагентов - это органические вещества, то с целью безопасного с ними обращения, выбираются вещества с указанными свойствами.

7. Экстрагент должен быть сравнительно дешёвым.

Окончательными этапами гидрометаллургического производства считаются осаждение химических концентратов, обезвоживание, сушка и прокаливание.

Химические концентраты осаждаются из рекстрактов и урансодержащих регенератов оксидами магния MgO или кальция CaO, а также растворами гидроксидов – кальция Ca(OH)₂, натрия NaOH или аммония NH₄OH. При осаждении концентратов предпочтение отдается растворам гидроксида аммония. Осаждение проводится при температуре от 60 до 80°C, количество осадителя рассчитывают по остаточной концентрации урана в маточнике, не превышающей 1-3 мг урана на 1 л. При осаждении образуются осадки оранжевого цвета и переменного состава, которым приписывают общую формулу диураната аммония - (NH₄)₂U₂O₇:



Получение осадка происходит в течение от 1 до 6 часов. Наиболее распространен метод осаждения, осуществляемый в каскаде из трех агитаторов (рисунок 1.4).

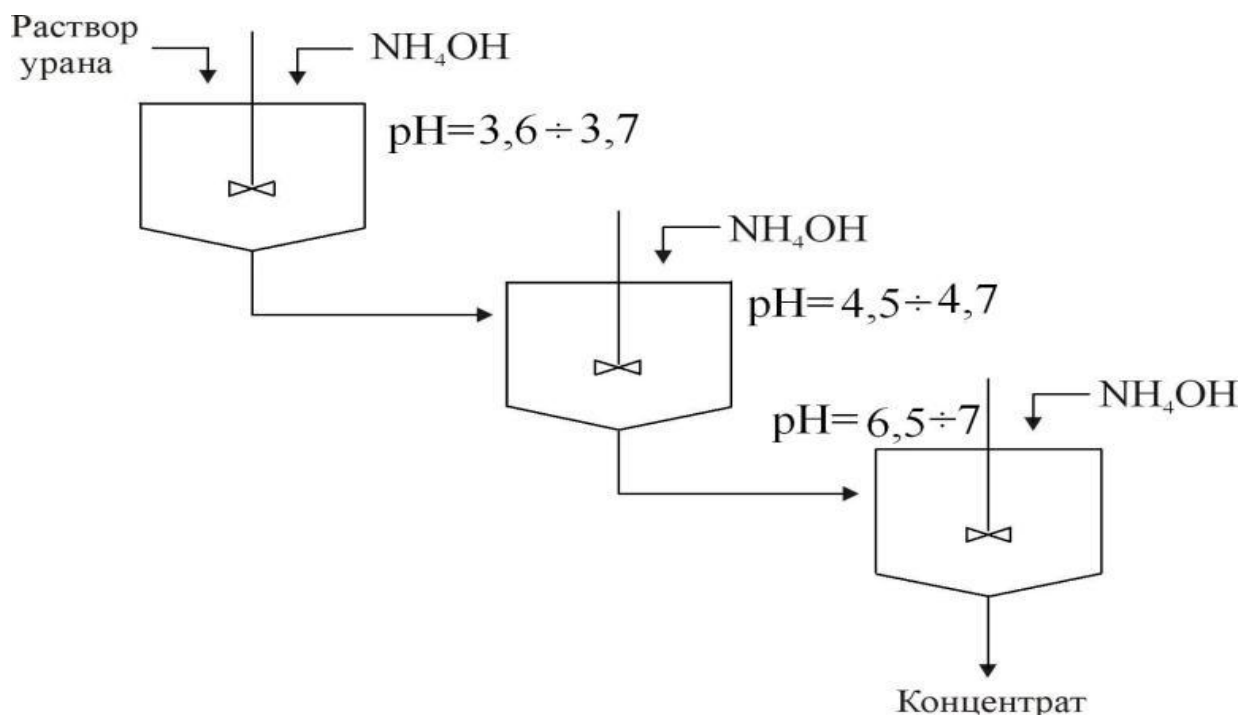


Рисунок 1.4 - Схема каскада осаждения.

Фильтрационные и бесфильтрационные методы.

Фильтрацию сравнительно жидких пульп химических концентратов осуществляют на автоматических фильтпрессах [22-30].

Фильтрат используют для растворения осадителя, а осадок направляют на сушку. Сушку проводят в барабанных вращающихся печах с электрообогревом. Первоначальная влажность осадков 50-60%, конечная – 2-5%.

После сушки осадок диураната аммония прокалывают во вращающихся барабанных печах при температуре 700-900°C до закиси-оксида урана, являющейся конечным продуктом (химическим концентратом) уранорудных заводов [22, 23, 30].

Основным методом получения уранового концентрата является метод, разработанный под руководством академика Б.Н. Ласкорина, который имеет и по сей день основополагающее значение для урановой промышленности России. Непрерывный бесфильтрационный метод гидрометаллургической переработки руд в промышленном масштабе был осуществлен впервые в мире, в котором использовались процессы экстракционного и сорбционного извлечения полезных компонентов непосредственно из растворов и рудных пульп. Этим методом

возможно получение чистых соединений урана и других побочных ценных продуктов [16-21].

Под научным руководством Б.Н. Ласкорина в кратчайшие сроки реконструкция гидromеталлургических урановых предприятий была успешно проведена, в результате чего в 1958-1965 гг. в странах Восточной Европы и Советском Союзе были созданы крупные заводы урановой промышленности [16-21].

При промышленном внедрении технологии Б.Н.Ласкорона в предельно короткие сроки было отмечено увеличение мощности заводов в 2-3 раза, а также данный прогрессивный метод открывал новые возможности переработки бедных источников за счет снижения капитальных затрат при повышении извлечения урана. Это фактически обеспечило создание в СССР крупнейшей в мире урановой промышленности, со значительным увеличением сырьевой базы стратегически важного металла [16-21].

В данной технологии в технологических схемах промышленных предприятий принципиальным преимуществом являлась система замкнутого водооборота, которая позволяла минимизировать, или полностью исключить сбросы в открытую гидрографическую сеть, тем самым значительно снизить вредное воздействие предприятий на окружающую природную среду [20-21].

1.3. Характеристики хвостохранилищ северного Таджикистана

Полные характеристики хвостохранилищ Таджикистана описаны в работах [31-33].

Дигмайское хвостохранилище считается на территории страны самым крупным, находится на Дигмайской возвышенности на территории Б. Гафуровского района, располагается от ближайших населённых пунктов – посёлка Гоziён и г.Худжанда, соответственно, на расстоянии 1,5 и 10 км. Имеет площадь, равную 90 га, в нём накоплено 5,7 млн. тонн отходов переработки

ванадийсодержащего сырья, 500 тыс. т забалансовых руд урана и 21 млн. т рудных отходов уранового производства [31-33].

Хвостохранилище расположено на высоте более 480 м. над ур. моря. Среднегодовая температура на объекте составляет +18°C, скорость ветра достигает 18-20 метров в секунду.

Дамба хвостохранилища и пески перерабатываемой урановой руды покрыты нейтральным грунтом.

Химический состав отходов состоит из соединений сульфатов, карбонатов и нитратов. рН хвостов равен 5-6. Активность 156,07 ТБк.

На поверхности хвостохранилища отмечается средняя мощность гамма-излучения до 14 мкЗв/час, а годовой выброс радона с поверхности равен 9,26-11,11 ТБк/год.

Содержание урана в хвостах незначительно, 0,003-0,006%.

Поверхность хвостохранилища является не защищенной. На поверхности находится более 20 наблюдательных скважин, частично действующих. Имеется сеть дренажей.

Адрасманское хвостохранилище расположено в 70 километров от города Худжанда на высоте 1500 м. над ур. моря. Хвостохранилище расположено в сае с крутыми обрывистыми склонами, является намывным. Образовано в результате переработки урансодержащих руд в период 1945-1955 гг. На Адрасманском хвостохранилище с 1992-1993 гг. стали производиться работы по объединению более мелких разрозненных хвостохранилищ и перезахоронению их в одно.

Занимаемая площадь составляет 3,2 га, общий объем урановых отходов равен 400 тыс. тонн. Среда хвостов кисло-щелочная, рН=6-8. Дамба состоит из щебнисто-древесных грунтов с суглинистыми заполнителями. В районе Адрасманского хвостохранилища среднегодовое количество осадков составляет около 600 мм.

На поверхности хвостохранилища отмеченные мощности гамма-излучения составляют 0,85-1,25 мкЗв/час, суммарная активность - 5,92 ТБк. На теле хвостохранилища мощность дозы гамма-излучения равна 0,50-15,00 мкЗв/час. До

консервации хвостохранилища обще-годовой выброс радона отмечался на уровне 3,07 ТБк/год, после консервации снизился до 0,24-0,26 ТБк/год.

Поверхность Адрасманского хвостохранилища была покрыта слоем отвальных пород расположенного рядом свинцового комбината. Работы по захоронению хвостов и рекультивации были приостановлены вследствие отсутствия финансовых средств. На поверхности хвостохранилища отсутствуют наблюдательные скважины, а также система водоотвода. В результате дождей и паводков отмечаются эрозионные процессы. Хвостохранилище нуждается в полной рекультивации, включая более мелкие разрозненные хвостохранилища, которые были убраны, и оставшиеся загрязненные участки.

Хвостохранилище г.Чкаловска (нынешний г.Бустон) состоит из девяти намывных карт и называется «Карта 1-9». Площадь равна 18,0 га. Санитарно-защитная зона составляет 50 м. Хвостохранилище расположено в 200 м от гидрометаллургического завода, в промышленной зоне г.Чкаловска [31-33].

Эксплуатировалось в период 1945-1963 гг. В нем находятся радиоактивные отходы от гидрометаллургической переработки урана в количестве 4,0 млн. т. Хвостохранилищу присвоена категория «частично законсервированное». Среда хвостов кислая, pH=5-6. Количество осадков, выпавших в течение года, в среднем составляет около 400 мм, среднегодовая температура воздуха равна +20°С. Отмечается усиленная скорость западного ветра, достигающая 15 м/сек.

Мощность гамма-излучения на поверхности хвостохранилища находится в пределах 1,56-2,75 мкЗв/час, суммарная активность составляет 28,822ТБк.

Поверхность хвостохранилища в 1975 году была засыпана галечником толщиной до 1 метра. Имеется 13 наблюдательных скважин, система водоотвода отсутствует [31-33].

Худжандское хвостохранилище находится в 1,5 км от г.Худжанда, в горах Могол-Тау, на высоте 500 м. над ур. моря. Общее количество отвалов составляет около 400 тыс. т. Радиоактивные отвалы сосредоточены на площади 6 гектаров. Радиоактивные материалы располагаются в 4-х отвалах, которые образовались в результате проходок штолен над урановым месторождением Киик-Тал. Отвалы

расположены между горными хребтами Могол-Тау, в лощине. Отвалы представлены суглинисто-галечными горными породами. Содержание урана в отвалах составляет 0,09-0,010%. Мощность гамма-излучения хвостохранилища оценивается в 0,7-0,8 мкЗв/час, суммарная активность - 0,40 ТБк. Среднегодовой выброс с поверхности отвалов радона составляет 0,10-0,14 ТБк/год. Для снижения выброса радона в атмосферу необходима засыпка поверхности отвалов суглинистыми породами. В районе хвостохранилища отмечается умеренный климат с незначительными ветрами. Среднегодовая температура равна +25 °С, среднегодовое количество осадков не более 500 мм [31-33].

Истиклолский рудник включает пять хвостохранилищ. Отходы образованы от двух обогатительных фабрик по добыче урана и двух гидрометаллургических заводов, работавших в период 1945-1965 гг. Рудник «Табошар» считался основной сырьевой базой Ленинабадского Горно-химического комбината (в настоящее время ГП «Таджикредмет»). Урановые руды добывались, как из шахт, так и открытым способом (Карьер №1). Хранилище бедных руд и хвостохранилище находятся около г.Истиклола (ранее Табошар), в Кураминском хребте, на высоте 1300-1500 м. над ур. моря. В нем накоплено около 15 миллионов тонн радиоактивных отходов. Содержание урана в карьере, заполненном наполовину водой, составляет 3-5 мг/л.

Мощность гамма-излучения на поверхности хвостохранилища равна 0,40-1,00 мкЗв/час, суммарная активность составляет 45,44 ТБк, среднегодовой выброс радона с поверхности хвостохранилища составляет 0,40 ТБк/год. Сведения о хвостохранилище рудника Истиклол приведены в таблице 1.4 [31-33].

Гафуровское хвостохранилище «Опытного завода» находится на расстоянии 10 км от областного центра г.Худжанда, санитарно-защитная зона вокруг хвостохранилища отсутствует.

В санитарной зоне находятся промышленные предприятия и жилые постройки, в которых отмечается повышенный радиационный фон. Хвостохранилище занимает площадь 5 гектаров. В период эксплуатации «Опытного завода» с 1945 по 1958 гг. из Китая, Чехословакии, Эстонии, Киргизии

привозились на переработку урановые руды и концентраты, которые перерабатывались ручным методом. После эксплуатации накоплено 400 тыс. т радиоактивных отходов [33-40].

Таблица 1.4 - Сведения о хвостохранилищах рудника Истиклол

Наименование	Месторасположение х-ща, удалённость от ближайшего населённого пункта и период эксплуатации	Санитарно-защитная зона, м / Площадь, га	Мощность дозы в зоне наблюдения, мкЗв/час	Характеристика изоляции	Количество хранящихся отходов, тонн
Хранилище «Отходы бедных руд»	г. Истиклол, 4 км, 1950-1965 гг.	$\frac{50,0}{4,0}$	1,00-2,50	Открытое	$2,03 \times 10^6$
Х-ще I-II	г. Истиклол, 2 км, 1945-1959 гг.	$\frac{50,0}{25,0}$	0,40-0,60	Грунт 0,7-1 м	$1,7 \times 10^6$
Х-ще III	г. Истиклол, 0,5 км, 1947-1963 гг.	$\frac{50,0}{12,0}$	0,40-0,60	Грунт 0,7-1 м	$2,0 \times 10^6$
Х-ще IV	г. Истиклол, 1 км, 1949-1965 гг.	$\frac{50,0}{19,0}$	0,40-0,60	Грунт 0,7-1 м	$4,2 \times 10^6$
Х-ще цеха №3	г. Истиклол, 3 км, 1949-1965 гг.	$\frac{50,0}{3,0}$	0,40-0,60	Грунт 0,7-1 м	$1,2 \times 10^6$
Х-ще – хвостохранилище.					

На опытном заводе извлечение урана составляло 20-40%, поэтому химический и минералогический составы хвостохранилища отличаются от других хвостохранилищ. рН среда хвостов составляет 2-4 [40].

В 1963 году хвостохранилище было покрыто инертным грунтом высотой до одного метра. Мероприятия по его захоронению разрабатывались и реализовывались в период 1991-1992 годов.

На поверхности консервирующего слоя в настоящее время значения интенсивности гамма-излучения составляют от 0,20 до 0,25 мкЗв/ч. Хвостохранилище не относится к категории «захороненные», так как не соответствует санитарным правилам, и проектные работы не были закончены. На поверхности хвостохранилища сохранились 4 наблюдательных скважин, система водоотвода отсутствует. В 2007 году были проведены химические анализы,

показавшие снижение концентрации урана на хвостохранилище до 0,008-0,03%, что, по-видимому, связано с действием подземных вод [40].

Анализ состояния хвостохранилищ Таджикистана показал, в хвостохранилище г.Истиклола содержание урана составляет от 0,01 до 0,025%, в «Карта 1-9» хвостохранилища г.Чкаловска содержание урана равно от 0,009 до 0,021%. Исходя из полученных результатов обследования хвостохранилищ на содержание урана, нами предлагается отходы урановой промышленности Таджикистана перерабатывать вторично.

Таким образом, на основании паспортизации и проведенных исследований на всех хвостохранилищах Согдийской области, выявлено, что для вторичной переработки более перспективными можно выделить урановые отходы Чкаловского и Истиклолского хвостохранилищ.

В работах [47, 48] изучены физико-химические характеристики отходов хвостохранилищ г.Истиклола. Определены гранулометрические характеристики отходов, имеющие фракции 0,075 мм в более 50% случаев.

В составе хвостов отмечается значительное количество Fe_2O_3 - до 10% и MnO_2 - 0,5%. Среда хвостохранилищ хвостохранилищ №1-2 г.Истиклола является щелочной со значениями pH, равными 10-12, а хвостохранилищ №3-4 – кислая, pH равно 5-6.

Изучена миграция радионуклидов на территории хвостохранилища г.Истиклола и выявлено, что поступление радионуклидов в дренажные воды происходит путём природной экстракции и естественного выщелачивания. В дренажном стоке отмечается содержание урана в количестве 50-70 мг/л [46, 47].

1.4. Поиск и оценка возможности получения урановых соединений из отходов урановой промышленности

На примере Гафуровского хвостохранилища показана возможность вторичной переработки отходов урановой промышленности [39-43].

На основании паспортизации хвостохранилищ Республики Таджикистан [31-33] выявлено, что отходы Чкаловского и Гафуровского хвостохранилищ представляют наибольший интерес в плане вторичной переработки отходов.

В работах [40, 46] исследовано содержание радионуклидов в хвостах, а также инженерно-геологическое состояние хвостохранилищ. Показано, Установлено, что по радиоактивности рассматриваемые отходы являются слабоактивными, и возможна их переработка в целях выделения из них закиси-окси урана U_3O_8 .

Так как Гафуровское хвостохранилище является одним из первых хвостохранилищ на территории северного Таджикистана, где проводились первоначальные исследования по содержанию урана в 65-70 годах прошлого века, содержание урана колебалось от 0,03 до 0,1%. Поэтому авторы работ [39, 46] предложили вторичную переработку, минуя стадии дробления, измельчения и сгущения. Определены оптимальные параметры по извлечению из отходов уранодобывающей промышленности закиси-окси урана.

Разработана принципиальная технологическая схема по переработке отходов урана на территории хвостохранилищ г.Гафурова [40-44].

Характеристики шахтных и технических вод в отходах урановой промышленности изучались в работах [49-56, 66]. Выявлено, что выходящие из штольни месторождения Табошар шахтные воды водообильностью до 40 м³/час, содержат до 0 мг/л урана, а на месторождении Киик-Тал шахтные воды с водообильностью 4,1-4,6 м³/час при рН среды, равной 7,0-7,5 содержат 25-30 мг/л урана. Как видно из исследованных характеристик шахтных и технических вод Киик-Тала и Табошара, выделения из них урана является целесообразным.

Было проведено исследование кинетики сорбционного процесса выделения урана из технических и шахтных вод отходов урановой промышленности. В качестве сорбента была использована скорлупа урюка, которая показала высокие сорбционные свойства в сравнении с другими, ранее использованными сорбентами. Также установлены наиболее рациональные параметры сорбционных процессов [49, 55].

Была разработана принципиальная технологическая схема выделения урана из технических и шахтных вод отходов урановой промышленности, состоящая из основных ступеней: подкисление, сорбция, обжиг, выщелачивание, осаждение, фильтрация и сушка [49, 56].

Физико-химические основы выделения урана из шахтных и дренажных вод изучены в работах [57, 60, 61, 67]. Показано, что скорлупа урюка является эффективным сорбентом при очистке урансодержащих вод [49, 57, 60]. Разработана технология очистки вод от урана для г.Истиклола и месторождения Киик-Тал Таджикистана [59, 61].

И.У.Мирсаидов и др. [68] изучили сорбционные способности скорлупы грецкого ореха, урюка, шишек арчи и сосны в динамическом режиме. Установлено, что их биомассы обладают хорошими сорбционными свойствами и концентрируют уран. Большая сорбционная емкость делает их одними из перспективных адсорбентов для урана.

1.5. Совместное присутствие 4f- и 5f-элементов в урансодержащих растворах

В литературе имеется ряд работ, где при подземном выщелачивании урана в растворе наблюдается определённое количество лантаноидов. Эти редкоземельные металлы (РЗМ) также можно выделить сорбционными и ионообменными методами [69-71].

Значительный успех извлечения и разделения РЗМ обусловлен применением ионообменных смол и хроматографической техники, а также использованием методов ионного обмена.

При экстракции из сернокислых растворов урановой промышленности редкоземельных металлов, как и при сорбции, серьезной проблемой является наличие в них трехвалентного железа в больших количествах, поскольку известно, что сернокислая среда мало избирательна для разделения редкоземельных металлов и Fe (III) [72]. Практически задача извлечения РЗМ из таких растворов осуществляется методами гидролитического осаждения

щелочными агентами железа, с последующим извлечением из гидратных пульп или осветленных растворов редкоземельных металлов [86]. Также используется другой метод – основанный на предварительном восстановлении трехвалентного железа до двухвалентного сульфитом натрия, мочевиной, железной стружкой и т.д. Данный метод используется чаще, так как отмечается более широкий выбор сорбционных и экстракционных систем с широким диапазоном коэффициентов разделения РЗМ (III) и Fe (II) [44, 75].

Авторами [45, 76] разработаны различные технологические схемы выделения скандия и редкоземельных металлов из железосодержащих сульфатных растворов с использованием твердых экстрагентов на основе алкилофосфорных кислот. Однако, отмечается, что разработанные технологии применимы для получения редкоземельных металлов в присутствии окисленного железа только его стабилизацией и переводом в растворе его восстановленной формы.

В работе [74] были выполнены исследования по концентрированию РЗМ с помощью твердых экстрагентов, наработаны партии импрегнированных сорбентов на основе диэтилгексилфосфорной кислоты и анионитов, имеющих разное содержание импрегната. Процесс сорбции осуществляли в статическом режиме в течение 24 часов при соотношении ионит : раствор = 1 : 500. При этом использовали модельный раствор, предложенный авторами [78], как один из возвратных растворов урановой промышленности. Отмечается, что моделирование растворов не является общеупотребительным, возвратные растворы урановой промышленности зависят от различных факторов, в частности, от растворенных в возвратных растворах мешающих компонентов и их комплексов.

Было также изучено выделение редкоземельных металлов из растворов промышленных источников. Разработана технологическая схема по получению из маточных растворов сорбции урана коллективного концентрата редкоземельных металлов, которая включает следующие стадии: сорбирование катионитом марки КУ 2-8н редкоземельных металлов, десорбцию раствором нитрата аммония

полученных металлов, фильтрацию через слой твердого экстрагента регенерата РЗМ, нейтрализацию аммиаком, получение коллективного концентрата. Однако данный процесс определения степени извлечения РЗМ изучен не достаточно [79].

Авторами работ [80-87] предложено из редкоземельного сырья, имеющего в своем составе торий и уран, на первой стадии методом жидкостной экстракции выделять 5f-элементы, а затем редкоземельные металлы.

В [80-83] авторами исследованы при различных температурах в области двухфазовых систем с расслоением диаграммы состояния тройных жидкостных систем, которые содержат лантаноиды, актиноиды и координационные сольваты.

В системах, которые содержат композитные материалы и углеводородные растворители, при участии тория, нитратов урана и РЗМ, отмечается селективное поглощение композиционными материалами актиноидов.

В работе [87] представлены результаты определения оптимальных условий разделения тория, РЗМ уранилов и нитратов в растворах со сложным солевым составом при применении органических растворителей. На основе экстрагентов различных классов и полимерных носителей для композиционных материалов (КМ) построены графики изотерм экстракции тория, урана, нитратов РЗМ, выявлен состав соединений, образующихся в фазе КМ, вычислены значения констант экстракции и рассчитаны границы насыщения фазы КМ.

Как видно из литературных источников, в урансодержащих растворах присутствуют РЗМ, поэтому один из разделов данной работы представляет сравнительную оценку термодинамических параметров лантаноидов и актиноидов.

1.6. Термодинамические свойства актиноидов

Термодинамические свойства актиноидов изучались в ряде работ [88-91]. Как известно, актиноиды (An) образуют соединения с различным числом валентности. В случае $AnHal_3$ термодинамические свойства были определены для ограниченного числа соединений, которые приведены в таблице 1.5. Значения

энтальпии для UF_3 и PuF_3 равны 1502 и 1586 кДж/моль, соответственно [58], для UCl_3 , $PuCl_3$, $AmCl_3$, $CmCl_3$, соответственно (кДж/моль): 866, 960, 978, 974.

Таблица 1.5 Рассчитанные энтальпии образования (кДж/моль) кристаллических соединений $AnHal_3$

<i>An</i>	AnI_3^{*4}	$AnBr_3^{*3}$	$AnCl_3^{*2}$	AnF_3^{*1}
<i>Ac</i>	-606	-843	-1013	-1624
<i>Lr</i>	-484	-709	-864	-1574
<i>Ku</i>	-101	-327	-484	-1192
<i>Md</i>	-420	-644	-796	-1509
<i>Es</i>	-503	-725	-900	-1590
<i>Bk</i>	-524	-759	-926	-1578
<i>Pu</i>	-538	-767	-934	-1574
<i>U</i>	-449	-680	-847	-1478
<i>Th</i>	-299	-534	-1-701	-1321
<i>Pa</i>	-388	-621	-788	-1414
<i>Np</i>	-484	-714	-881	-1516
<i>Am</i>	-544	-785	-951	-1596
<i>Cm</i>	-539	-777	-943	-1592
<i>Cf</i>	-512	-733	-911	-1598
<i>Fm</i>	-494	-717	-868	-1582
<i>No</i>	-289	-513	-667	-1378

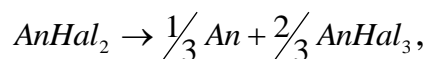
*⁴ $An = Ac \div Pu$, α -ромбоэдрическая структура: $An = Am \div Ku$, β -гексагональная структура.

*³ $An = Ac \div Bk$, гексагонально-ромбоэдрическая структура: $An = Cf \div Ku$, ромбоэдрическая структура.

*² $An = Ac \div Es$, α -гексагональная структура: $An = Fm \div Ku$, моноклинная структура.

*¹ $An = Ac \div Bk$, гексагональная структура: $An = Cf \div Ku$, ромбоэдрическая структура.

В таблице 1.6 представлены рассчитанные значения стандартных энтальпий образования двухвалентных актиноидов. Используя стандартные энтальпии образования галогенидов трёхвалентных актинидов, можно рассчитать энтальпии диспропорционирования по реакции:



где An - актиноид.

Таблица 1.6 Стандартные энтальпии образования (кДж/моль) кристаллических дигалогенидов $AnHal_2$

An	AnI_2	$AnBr_2$	$AnCl_2$	AnF_2
Ac	-201	-358	-462	-817
Lr	-271	-418	-531	-956
Ku	+22	-125	-238	-668
Md	-451	-599	-710	-1122
Es	-432	-581	-691	-1101
Bk	-304	-454	-563	-965
Pu	-304	-456	-564	-951
U	-77	-230	-336	-712
Th	+27	-128	-233	-595
Pa	-38	-192	-297	-667
Np	-160	-312	-419	-801
Am	-364	-515	-624	-1016
Cm	-228	-378	-487	-885
Cf	-404	-553	-663	-1069
Fm	-441	-590	-701	-1114
No	-466	-613	-725	-1146

Для соединений четырёхвалентных 5f-элементов также рассчитаны стандартные энтальпии образования [88, 92].

Для тетрагалогенидов термодинамические свойства измерены для ThF_4 , PaF_4 , UF_4 , NpF_4 , NpI_4 , PuF_4 [88]. Однако даже для тетрафторида тория измеренные в четырнадцати работах стандартные энтальпии образования дают разброс в значениях ≈ 36 кДж/моль. В таблице 1.7 приведены стандартные значения энтальпий образования тетрагалогенидов актинидов и лантанидов.

Измеренные стандартные энтальпии образования в растворе H^0 (в кДж/моль) равны соответственно для $ThHal_4$ при $Hal = F, Cl, Br, I$: -2098, -1186, -964, -671; для $PaHal_4$ при $Hal = Cl, Br, I$: -1044, -826, -524; для $UHal_4$ при $Hal = F, Cl, Br, I$: -1914, -1022, -802, -519; для $NpHal_4$ при $Hal = Cl, Br$: -984, -771.

Таблица 1.7 - Стандартные энтальпии образования (кДж/моль) кристаллических тетрагалогенидов $AnHal_4$

<i>An</i>	AnI_4	$AnBr_4$	$AnCl_4$	AnF_4
<i>Ku</i>	-332	-608	-828	-1748
<i>Lr</i>	+217	-60	-279	-1199
<i>Es</i>	-134	-414	-633	-1549
<i>Cm</i>	-309	-592	-811	-1724
<i>U</i>	-519	-807	-1028	-1936
<i>Am</i>	-363	-637	-857	-1769
<i>Bk</i>	-427	-700	-928	-1842
<i>No</i>	+266	-12	-231	-1150
<i>Th</i>	-672	-963	-1186	-2092
<i>Md</i>	+32	-247	-466	-1385
<i>Pa</i>	-579	-870	-1091	-1997
<i>Fm</i>	-79	-359	-578	-1495
<i>Pu</i>	-468	-754	-973	-1884
<i>Np</i>	-482	-770	-990	-1899
<i>Cf</i>	-263	-544	-764	-1678

На рисунке 1.5 приведена зависимость измеренных и рассчитанных стандартных энтальпий образования в растворе четырехвалентных тетрагалогенидов актинидов, а для сравнения также AnO_2 и $An^{2+}aq$ по данным [88]. Обращает на себя внимание наличие ярко выраженного плато для элементов $Pa(f^1)$, $U(f^2)$, $Np(f^3)$, $Pu(f^4)$ и резкое изменение энтальпий образования при переходе от $Th(f^0)$ к $Pa(f^1)$ и от $Pu(f^4)$ к $Am(f^5)$ в первой половине серии.

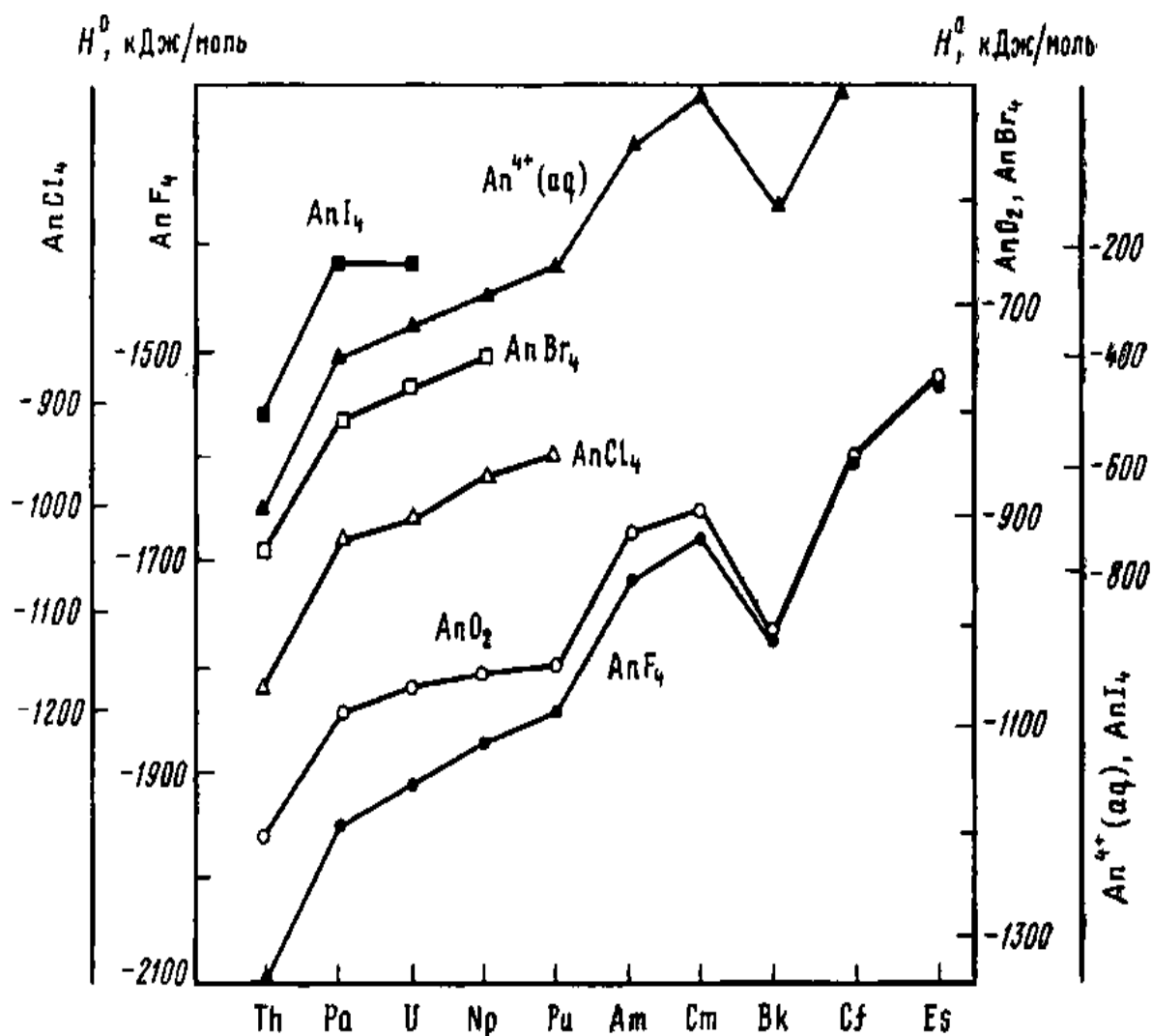


Рисунок 1.5 - Зависимость стандартных энтальпий образования четырехвалентных актинидов от порядкового номера элемента.

Для полумторных оксидов An_2O_3 и диоксидов AnO_2 термодинамические данные систематизированы в таблицах 1.8 и 1.9. Независимо от лигандов для всех четырехвалентных соединений стандартные энтальпии разложения меняются в соответствии с теоретической зависимостью параметра α от числа электронов.

Таблица 1.8 - Измеренные и рассчитанные стандартные энтальпии растворения и образования (кДж/моль) кристаллических полоторных оксидов

<i>An</i>	$H^0(An_2O_3), K$	$H_S^0(An_2O_3), K$
<i>Ac</i>	-1756	-357
<i>U</i>	-1456	-379
<i>Lr</i>	-1766	-377
<i>Fm</i>	-1694	-347
<i>Bk</i>	-1694	-366
<i>No</i>	-1260	-337
<i>Np</i>	-1522	-389
<i>Md</i>	-1595	-342
<i>Cm</i>	-1682	-406
<i>Es</i>	-1696	-353
<i>Cf</i>	-1653	-358
<i>Am</i>	-1690	-400
<i>Pu</i>	-1656	-385

Таблица 1.9 - Измеренные и рассчитанные стандартные энтальпии растворения и образования (кДж/моль) кристаллических диоксидов

<i>An</i>	$H^0(AnO_2), K$	$H_S^0(AnO_2), K$
<i>Es</i>	-763	-20
<i>Am</i>	-932	-46
<i>Cf</i>	-856	-27
<i>Pu</i>	-1056	-52
<i>Bk</i>	-1021	-36
<i>U</i>	-1085	-78
<i>Cm</i>	-911	-41
<i>Pa</i>	-1109	-85
<i>Np</i>	-1074	-54
<i>Th</i>	-1226	-115

1.7. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

Урановые месторождения Таджикской ССР значительно помогли в практическом решении проблемы радиоактивного сырья, возникшей в СССР в послевоенные годы. Пионером урановой промышленности в Таджикистане считается комбинат №6 (в настоящее время РУП «Таджикредмет»). Первый советский урановый концентрат был получен из руды, добытой на урановых месторождениях Таджикистана. В Советском Союзе комбинат ГП «Востокредмет» в г.Чкаловске являлся ведущим по количеству добываемого урана, им вырабатывалось 20% от общего объема всего уранового концентрата, получаемого в СССР.

В течение второй половины 20 века из многих мест Советского Союза в Таджикистан завозилось урансодержащее сырьё и добывался урановый концентрат, который для дальнейшего получения обогащённого урана затем транспортировался в Россию. На заводах Таджикистана было выпущено в общем 100 тысяч тонн урана. В результате переработки урановых руд в Согдийской области за этот период скопилось урановых отходов в количестве более 55 млн. тонн, суммарная активность которых, по разным оценкам, оценивается примерно в 240-285 ТБк. В отвалах и хвостохранилищах, расположенных в окрестностях гидromеталлургических заводов и мест кучного выщелачивания, скопилось более 270 млн. тонн урановых отходов.

В настоящее время радиоактивные и другие отходы горнодобывающих предприятий не используются, однако их можно перерабатывать вторично с целью добычи урана, редкоземельных и полиметаллических элементов без каких-либо затрат на геологическую разведку, строительство шахт, разработку рудников, дробление и измельчение руд. Кроме того, прибыль, полученная от вторичной переработки отходов, позволяет рекультивировать эти загрязненные и произвольно образованные хвостохранилища этих производств с дальнейшей передачей рекультивированных земельных участков местным властям.

По причине того, что месторождения урана в мире истощаются, отходы

уранового производства, сконцентрированные в северном Таджикистане, представляют интерес для различных коммерческих компаний и инвесторов в плане возможной вторичной переработки хвостохранилищ и горных отвалов.

В связи с этим, появляется большое количество исследовательских работ, в которых предлагаются различные способы извлечения урана из хвостохранилищ и отвалов. Необходима всесторонняя проработка по изучению экономической целесообразности и возможности переработки отвалов, скопившихся за многолетний период, которая даст возможность извлечения урана из хвостохранилищ и отвалов.

Поэтому основными задачами данной работы являются:

- радиологический мониторинг хвостохранилищ Таджикистана;
- получение уранового концентрата из хвостов и отвалов урановой промышленности;
- получение уранового концентрата с использованием местных сорбентов;
- изучение процесса термического разложения и термодинамических характеристик уран-ториевых соединений;
- разработка принципиальных технологических схем выделения концентрата урана из отходов урановой промышленности.

Исходя из вышеизложенного, выбранная тема данной диссертации является актуальной.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫДЕЛЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ОТХОДОВ УРАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

2.1. Радиоэкологический мониторинг хвостохранилищ Таджикистана[58]

Как известно, в Республике Таджикистан в хвостохранилищах бывшего уранового производства накоплено большое количество отходов, составляющее, по разным оценкам, около 55 млн. тонн с суммарной активностью от 240 до 285 ТБк. Отвальные поля являются не организованными, а площади и количество находящихся в них отходов точно не определенными. Практически на всех отвальных полях и хвостохранилищах отмечаются активные эрозионные процессы, а также дренирование в прилегающие саи (временные ручьи) и речную сеть подземных вод [58].

Хвостохранилища и отвалы, расположенные в районе гг. Истиклол, Адрасман, а также расположенное в окрестностях г.Чкаловска действующее Дигмайское хвостохранилище, находятся в неудовлетворительном состоянии. Отмечается значительная дисперсия материалов хвостов и загрязняющих веществ за пределы их первичной локализации, представляющая угрозу для населения, проживающего в близко расположенных окрестностях. Дисперсия происходит с поверхности хвостохранилищ, так как отсутствуют защитные покрытия и хвостохранилища подвержены разрушительному действию природных факторов или роющих животных.

Дренажные воды, вытекающие из тел хвостохранилищ, население использует для полива местных садов, рисовых чеков и огородов, которые располагаются в непосредственной близости от мест скопления отходов уранового производства. Также в зонах выклинивания дренажных вод наблюдается водопой животных и выпас домашнего скота. Участились случаи сбора населением цветных металлов, который происходит нелегально, и сбывается на местных нелегальных рынках, возможен вывоз за пределы республики.

В таблице 2.1 представлен ряд оценок бывших урановых объектов Таджикистана на текущий период.

В теле хвостохранилища основу спектра природных радионуклидов, имеющих техногенно повышенные концентрации в сравнении с фоновыми значениями, составляют изотопы радия, тория, урана, а также продукты их распада (^{210}Pb и ^{210}Po). В 2006 году миссия МАГАТЭ посетила хвостохранилища северного Таджикистана, и экспертами МАГАТЭ, совместно с сотрудниками Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан, в различных точках хвостохранилища были отобраны для исследования материалы хвостов, а также аэрозолей. Результаты исследования состава материала хвостов и аэрозолей приведены в таблицах 2.2-2.4.

Согласно классификации, принятой в Российской Федерации и используемой во многих странах, в том числе, Таджикистане, материал хвостохранилищ требует квалифицированного регуляторного контроля, так как по альфа-активности концентраций природных радионуклидов относится к радиоактивным отходам низкой активности.

На рисунке 2.1 представлена схема расположения Дигмайского хвостохранилища в окрестностях гг.Худжанда и Чкаловска.



Рисунок 2.1 - Схема расположения Дигмайского хвостохранилища в окрестностях гг. Худжанда и Чкаловска (1 и 2 – точки отбора грунта и аэрозолей, (таблица 2.3)).

Таблица 2.1 - Сведения по хвостохранилищам бывших урановых производств (по данным ГУП «Гаджикредмет»)

Наименование места хранения и захоронения	Место расположения хранилища	Период эксплуатации	Количество хранящихся отходов, <u>млн. тонн</u> ТБк	Характеристика покрытия и изоляции	Мощность экспозиционной гамма дозы в зоне наблюдения, мкЗв/час	Санитарно-защитная зона, (м) Площадь, га	Полезный объем хранилища (м ²) (числитель) и % его заполнения (знаменатель)
1	2	3	4	5	6	7	8
1. Хвостохранилище	Дигмайская впадина, 1.5 км - Газъён	с 1963 г.	20.8 156,07	Открытое	6,50-20,0	400 90.0	19.4*10 ⁶ 82.0
2. Хвостохранилище	г. Гафуров, 0.5 км	1945-1950	0.4 5,88	Грунт, 2.5 м	0,20-0,60	- 4.0	2.4*10 ⁵ 100
3. Хвостохранилище	Карты 1-9, 2 км г. Чкаловск	1949-1967	3.03 28,82	Грунт, 0.5 м	0,20-0,60	50.0 18.0	2.6*10 ⁶ 100
4. Хвостохранилище I-II	г.Истиклол, 2 км	1945-59	1.69 10,66	Грунт, 0.7-1,0 м	0,40-0,60	50.00 24.70	9.9*10 ⁵ 100
5. Хвостохранилище III	г.Истиклол, 0.5 км	1947-63	1.8 8,54	Грунт, 0.7-1,0 м	0,40-0,60	50.00 11.06	1.1*10 ⁶ 100
6. Хвостохранилище IV	г. Истиклол, 1.0 км	1949-65	4.13 18,87	Грунт, 0.7-1,0 м	0,40-0,60	50.00 18.76	2.4*10 ⁶ 100
7. Хвостохранилище цеха №3	г. Истиклол, 3.0 км	1949-65	1.17 0,56	Грунт, 0.7-1,0 м	0,40-0,60	50.00 2.86	6.9*10 ⁴ 100

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
8. Хранилище «Фабрики бедных руд» (ФБР)	г. Истиклол, 4.0 км	1950-65	2.030 9,36	Открытое	0,40-1,0	- 3.35	$1.195 \cdot 10^6$ 100
9. Хвостохранилище №2	1 км от пос. Адрасман	с 1991 г.	0.40 5,92	Нет	0,50-0,60	- 2.50	$2.4 \cdot 10^5$ 100
10. Рудник-3 (4 тела)	2 км от г. Худжанда	1976-85	3.50 0,40	Грунт, 0.5 м	0,60-0,80	-0 5.9	$2.1 \cdot 10^5$ 100

Таблица 2.2 - Активность естественных радионуклидов на Дигмайском хвостохранилище (в тростниковой растительности и грунте), Бк·кг⁻¹

№	Место отбора пробы	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²³⁰ Th	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po
1*	проба 1	980 ± 100	7620 ± 580	15600 ± 1700	14600 ± 1070	13200 ± 1320
2	проба 2	820 ± 80	7220 ± 570	11165 ± 1240	10140 ± 740	12350 ± 920
* измерения выполнены методом альфа-спектрометрии.						

Таблица 2.3 - Результаты радиационно-дозиметрического обследования, проведенного на поверхности Дигмайского хвостохранилища и прилегающих участках в июне 2006 г.

№	Место измерения (см. обозначения на схеме - рис.2.1)	Мощность эквивалентной дозы гамма-излучения, $\text{мкЗв}\cdot\text{ч}^{-1}$	Объемная активность радона, $\text{Бк}\cdot\text{м}^{-3}$	ЭРОА радона, $\text{Бк}\cdot\text{м}^{-3}$	Плотность потока радона, (эксхалция) $\text{Бк}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$	ЭРОА торона, $\text{Бк}\cdot\text{м}^{-3}$
1.	1а	3,9-4,0	102±24	5,2	9,18±2,75	-
2.	1б	18,0-20,0	321±68	8,15	65,5±19,7	2,34
3.	2а	6,5-7,0	187±36	15,85	50,8±16	0,54
4.	2б	4,5-5,0	207±57	12,75	31,4±9,4	-
Фоновые значения		0,2-0,3	15-20			

Таблица 2.4 - Активность радионуклидов в аэрозолях (Таджикистан, 06-15.06.2006 г.)

Место отбора проб	Объем воздуха (м ³)	Объемная активность радионуклидов в воздухе, 10 ⁻⁵ Бк/м ³											
		²³⁸ U		²²⁶ Ra		²¹⁰ Pb		²²⁸ Th		⁷ Be*		⁴⁰ K	
			+/-		+/-		+/-		+/-		+/-		+/-
Истиклол – карьер	430	1,80	0,80	1,90	0,50	47,50	3,40	1,00	0,40	421,0	11,20	10,40	0,90
Истиклол хвостохранилище 2	400	1,90	1,00	2,10	0,50	56,10	3,60	1,00	0,40	396,0	24,40	17,80	1,40
Истиклол, детский сад	520	2,80	1,40	3,10	0,50	34,60	2,70	0,80	0,40	339,0	19,40	15,10	1,50
Дигмай, №1	220	3,40	1,40	40,90	1,70	125,0	6,30	1,90	0,70	447,0	20,80	20,20	1,70
Чкаловск, ГМЗ	350	15,60	2,20	4,80	0,60	129,0	6,30	1,20	0,30	485,0	19,50	12,70	1,10
Дигмай, №2	250	6,00	3,00	13,10	1,30	121,0	5,60	1,60	0,10	390,0	19,50	17,70	1,00
²²⁸ Th, ⁷ Be * и ⁴⁰ K приведены в качестве контроля за однородностью проведенных измерений.													

В районе расположения Дигмайского хвостохранилища нами был выполнено обследование состояния скважин мониторинговой сети подземных вод. На хвостохранилище Дигмай в течение последних 10 лет не проводилось наблюдений. В результате обследования выявлено, что большая часть скважин требует восстановления и не пригодна для наблюдений. Поэтому состояние загрязнения подземных вод анализировали, в основном, используя архивные материалы ГП «Востокредмет».

В таблице 2.5 представлены результаты измерений ЭРОА торона и радона в районах расположения карьера и хвостохранилищ, а также объемной активности радона в атмосферном воздухе. Проведено изменение фоновых характеристик содержания радона и плотности потока радона с поверхности хвостохранилищ (эксхалация).

Полученные результаты свидетельствуют, что объемные концентрации радона в воздухе над хвостохранилищами, не являются высокими.

В окрестностях г.Истиклола были проведены измерения на содержание радона и продуктов его распада, а также измерения загрязнения атмосферного воздуха (на содержание радионуклидов в аэрозолях). В целях измерения концентрации в атмосферном воздухе и воздухе помещений города на территории г.Истиклола были установлены трековые детекторы, которые экспонировались в течение двух месяцев с последующей обработкой полученных данных в отделе радиационной гигиены Украинского института гигиены и медицинской экологии по методикам, утвержденным в Украине. Для расчета ЭРОА радона в городских помещениях использовали коэффициент 0,4. Результаты измерений представлены в таблице 2.6.

Из таблицы 2.6 видно, что в общественных и жилых помещениях г.Истиклола и поселка Старый Истиклол объемные концентрации ЭРОА радона-222 находятся в пределах $100 \text{ Бк}\cdot\text{м}^{-3}$. В атмосферном воздухе зданий г.Истиклола также объемная активность радона-222 отмечалась на уровне относительно не высоких концентраций, что можно объяснить расположением г.Истиклола в долине с хорошей вентилируемостью.

Таблица 2.5 - Характеристики радиационного загрязнения окружающей среды в районе г.Истиклола

№	Место измерения	Плотность потока радона средняя, Бк·м ⁻² ·с ⁻¹	ЭРОА радона, Бк·м ⁻³	Мощность эквивалентной дозы мкЗв·ч ⁻¹	Объемная активность Rn, Бк·м ⁻³	ЭРОА торона, Бк·м ⁻³
1	г.Истиклол. Карьер	0,09±0,03	1,92	0,580-0,560	20,0	0,23
2	Отвалы «Фабрики бедных руд»	0,86±0,25 1,06±0,28	2,00	0,760-2,80 склон 0,350-,400	17,0	0,17
3	Горный район на расстоянии 4 км от г. Истиклола	-	3,30	0,180-0,230	12,0	0,12
4	Хвостохранилище 4 очереди	4,80±1,60	3,00	0,300-0,500	25,0	-
5	Хвостохранилище 3 очереди	-	8,78	0,300-0,400 до 0,600	35,0	-
6	Хвостохранилище 1-2 очереди	3,80±1,20 (9,97±3,00)*	2,57	0,400-0,500, в отдельных местах 0,800-0,900	45,0	0,33
* - эксхалация (плотность потока радона) с нарушенной поверхности хвостохранилища.						

Таблица 2.6 - Результаты измерений активности (ОА и ЭРОА) радона-222 в воздухе объектов г.Истиклола (дата измерений 07 июня – 09 августа 2006 гг.)

№ п/п	Место установки	ЭРОА радона-222, Бк·м ⁻³	ОА радона-222, Бк·м ⁻³
1.	Хукумат (спорткомитет)	78,0	195,0
2.	ул. Ленина, поликлиника	18,0	45,0
3.	ул. Садовая, 2 (во дворе)	-	134,0
4.	ул. Садовая, 2	19,0	48,0
5.	ул. Тельмана 43	68,0	171,0
6.	ул. Тельмана 43 (во дворе под крышей)	-	121,0
7.	ул. Гагарина 20, кв. 3	46,0	115,0
8.	Бывший завод, полуподвал	528,0	1319
9.	Школа №5 (учительская)	60,0,0	150,0
10.	ул. Ленинадская 7, кв. 39 (балкон)	-	168,0
11.	ул. Ленинадская 7, кв. 39 (детская)	17,0	44,0
12.	ул. Пушкина 29, кв. 2	34,0	85,0
13.	п. Старый Истиклол, школа №4	58,0	144,0

Отмечены незначительные значения ЭРОА радона-222, однако в помещениях полуразрушенного бывшего гидрометаллургического завода наблюдались высокие значения. Требуется выполнение работ по реабилитации территории гидрометаллургического завода, включая разборку и демонтаж оборудования завода.

В таблице 2.7 представлены результаты альфа- и гамма-спектрометрического анализов проб из отвалов и хвостохранилищ.

Отходы урановой промышленности в результате несоблюдения правил хранения выносятся за пределы санитарной зоны атмосферными осадками и ветром, загрязняют подземные воды, почву, попадают в атмосферный воздух населенных пунктов.

Таблица 2.7 - Содержание естественных радионуклидов (Бк·кг⁻¹) в образцах пород с хвостохранилища секций 1-2 и отвала ФБР, и расположенных в районе г.Истиклола

№	Место отбора пробы	²¹⁰ Po,	²¹⁰ Pb,	²²⁶ Ra,	²³⁰ Th,	²³⁸ U,
1	Отвалы ФБР, проба 1	5350 ± 580	5885 ± 470	6570 ± 600	5600 ± 1050	1405 ± 200
2	Отвалы ФБР, проба 2 (темного цвета)	1820 ± 250	2225 ± 185	2090 ± 200	1320 ± 630	250 ± 60
3	Отвалы ФБР, проба 3 (материал смыва с отвала)	1840 ± 190	1950 ± 145	1735 ± 130	1025 ± 300	800 ± 70
4	Отвалы ФБР, проба 4 (желтого цвета)	1510 ± 245	1935 ± 145	1030 ± 85	1010 ± 400	250 ± 80
5	Хвостохранилище секций 1-2, проба хвостов 1	3250 ± 370	3895 ± 290	3010 ± 240	2900 ± 530	585 ± 60
6	Хвостохранилище секций 1-2, проба солей уранита	Не обнару- жено	Не обнару- жено	55,9 ± 27	Не обнару- жено	12210 ± 900

Загрязнение подземных и поверхностных вод, почвы, атмосферного воздуха, вызывающие загрязнение продуктов животного и растительного происхождения, оказывают негативное влияние на здоровье людей, проживающих в районах хвостохранилищ.

2.2. Получение уранового концентрата из хвостов г.Чкаловска

В настоящем разделе дан анализ возможности получения уранового концентрата из хвостохранилищ г.Чкаловска «Карта 1-9». Исходя из анализа хвостохранилищ, проведение работ по вторичной переработке отходов урановой промышленности г. Чкаловска «Карта 1-9» является перспективным.

Изучено инженерно-геологическое состояние хвостохранилища г. Чкаловска «Карта 1-9» в разрезе по вертикали, которое составлено по результатам технологии намыва складироваемого материала и бурения короткометражных скважин. В разрезе отмечается три зоны (рисунок 2.2), представляющие сверху вниз: нейтральный грунт, галечниковый материал и хвосты.

Изучены физические и механические свойства хвостохранилища г.Чкаловска, результаты приведены в таблице 2.8.

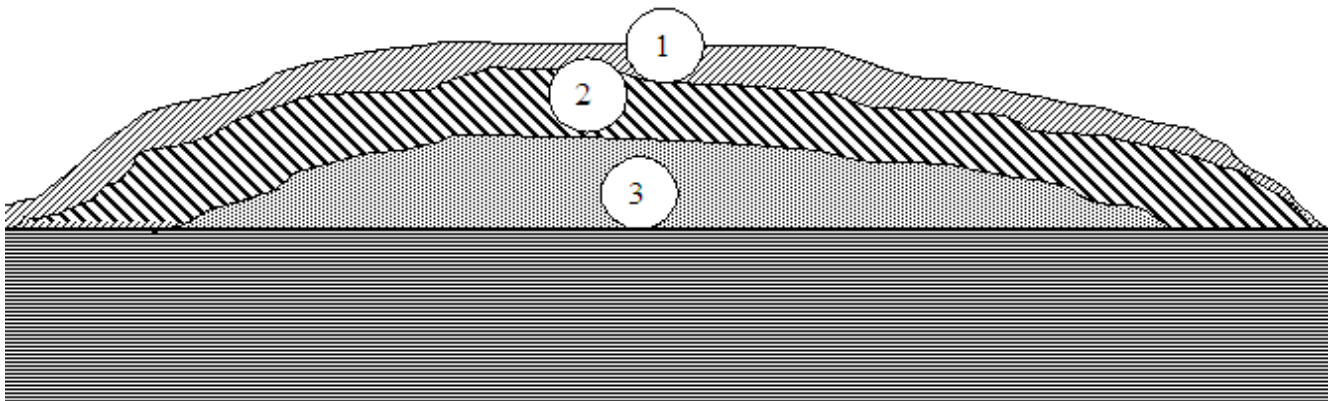


Рисунок 2.2 - Инженерно-геологический разрез хвостохранилища г.Чкаловска. 1 – нейтральный грунт; 2 – галечниковый материал; 3 – хвосты.

На рисунке 2.3 представлены результаты изучения рентгенофазовым анализом минералогического состава хвостов.

Хвосты из техногенного месторождения «Карта 1-9» подвергали кислотному выщелачиванию, так как они, в основном, содержат кварц (69,4%). Результаты изучения степени вскрытия хвостов и перехода в раствор урана приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.8 – Физические и механические свойства отходов

хвостохранилища г.Чкаловска

Фракция	Коэф. сжима- емости, мПа ⁻¹	Угол внутреннего трения, φ ⁰	Плотность минеральной части, г/см ³	Сцепление, мПа	Влажность	Плотность, г/см ³	Пористость, %
Песчаная	0.4-0.06 (ρ=0.05- 0.07 мПа)	≈20	-	0.01- 0.04	10-12	1.46- 1.70	30-40
Суглинистая (центр.слой)	-	-	2.6-2.7	-	4-6	-	-
Глинистая		0.003-0.02 (общее сопрот.сдвигу, мПа)	2.6-2.7	6.0-1.0 (ρ=0.01- 0.15 мПа)	15-20	1.84- 1.90	≈50

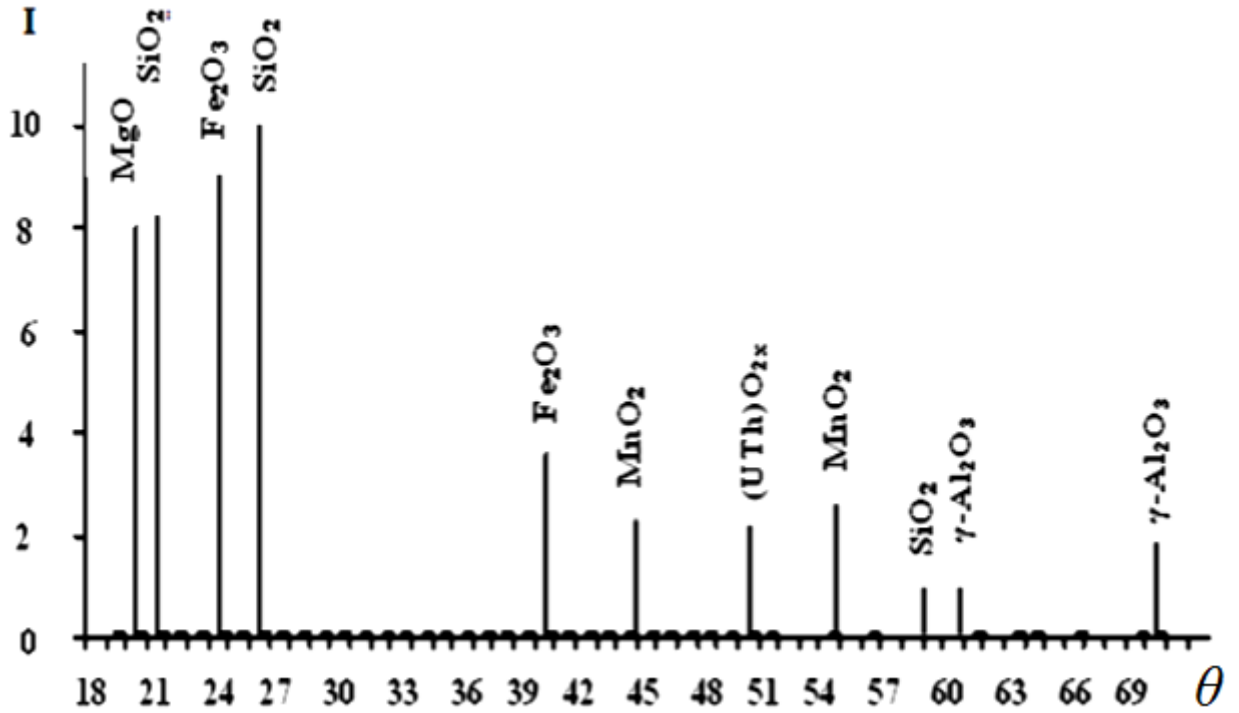


Рисунок 2.3 - Штрихдифрактограммы проб, отобранных из Чкаловского хвостохранилища.

Таблица 2.9 - Влияние расхода серной кислоты на извлечение урана при выщелачивании ($\tau=10$ часов, $t=20^\circ C$, $U=0,018\%$)

Соотношение Т:Ж=1:1		Соотношение Т:Ж=1:2	
расход H_2SO_4 , кг/т	извлечение урана в раствор, %	расход H_2SO_4 , кг/т	извлечение урана в раствор, %
60,0	20,0	60,0	23,0
90,0	24,0	90,0	26,0
100,0	31,0	100,0	35,0
110,0	37,0	110,0	40,0
120,0	39,0	120,0	43,0
130,0	41,0	130,0	48,0
180,0	46,0	180,0	54,0
350,0	55,0	350,0	61,0

Переход в раствор урана при сернокислотном вскрытии хвостов (с содержанием U, равном 0,008-0,021%) составляет 93,85%, что объясняется тем, что серной кислотой хвосты хорошо обрабатываются. Извлечение урана можно проводить без дополнительного измельчения, поскольку хвостовой материал длительное время находится в щелочной среде.

Исследована кинетика процесса разложения отходов «Карта 1-9». Разложение проводили в изотермических условиях при температуре 293-353 К. Оптимальный расход серной кислоты составлял 180 кг/т. Разложение проводили в термостатированном реакторе с выдержкой пульпы в течение 10 часов. Результаты исследования приведены на рисунке 2.4, из которого видно, с повышением температуры и увеличением времени разложения возрастает сернокислотное выщелачивание хвостов из техногенного месторождения «Карта 1-9».

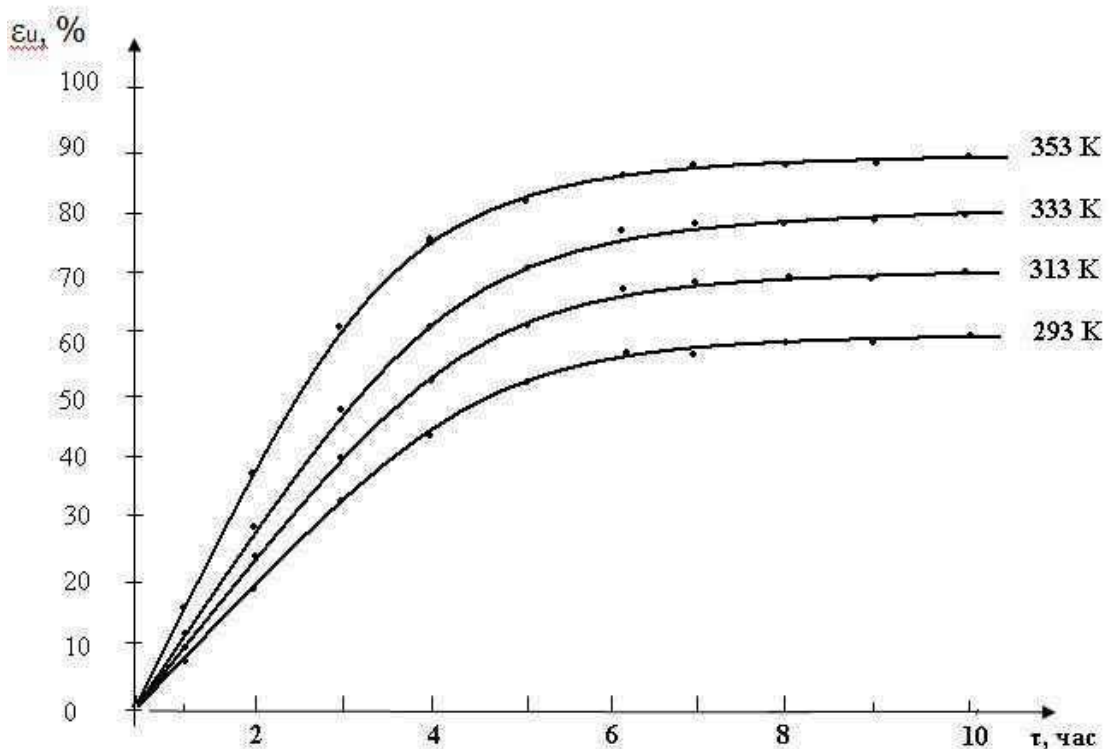


Рисунок 2.4 - Кинетические кривые выщелачивания хвостов при соотношении Т:Ж=1:2 (содержание U равно 0,018%).

Кинетические кривые выщелачивания хвостов исследовались при температурах 293, 313, 333 и 353 К, в исследованных границах температур

отмечалось увеличение степени извлечения урана от 60 до 90%. Процесс выщелачивания протекал линейно в течение 2,5-3 часов, затем становился постоянным.

Из графика зависимости константы скорости от температуры, в координатах $\lg K-1/T$ (рисунок 2.5) видно, что зависимость можно описать уравнением Аррениуса, то есть почти все экспериментальные точки располагаются на прямой линии.

На основании обработки кинетических кривых была вычислена экспериментальная энергия активации, равная ($E=6,0$ кДж/моль), что свидетельствует о протекании процесса разложения в диффузионной области.

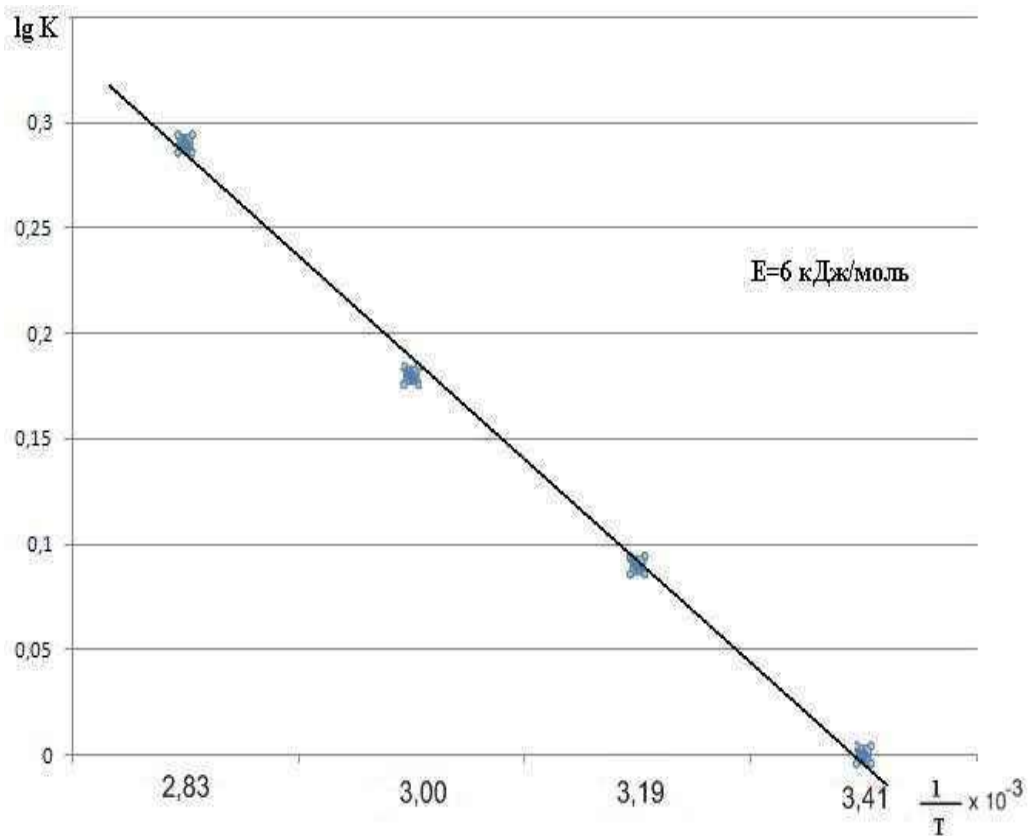


Рисунок 2.5 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры.

По результатам исследования предлагается схема переработки отходов урановой промышленности, с целью выделения закиси-оксида урана и расширения сырьевой базы (рисунок 2.6).

Таким образом, показана возможность вторичной переработки отходов урановой промышленности на примере хвостохранилища «Карта 1-9». Установлен оптимальный расход серной кислоты для выщелачивания хвостов, который составляет 180 кг на тонну руды. Определены кинетические и энергетические параметры выщелачивания хвостов техногенного месторождения «Карта 1-9». Расчетное значение кажущейся энергии активации составляет 6,0 кДж/моль [96].

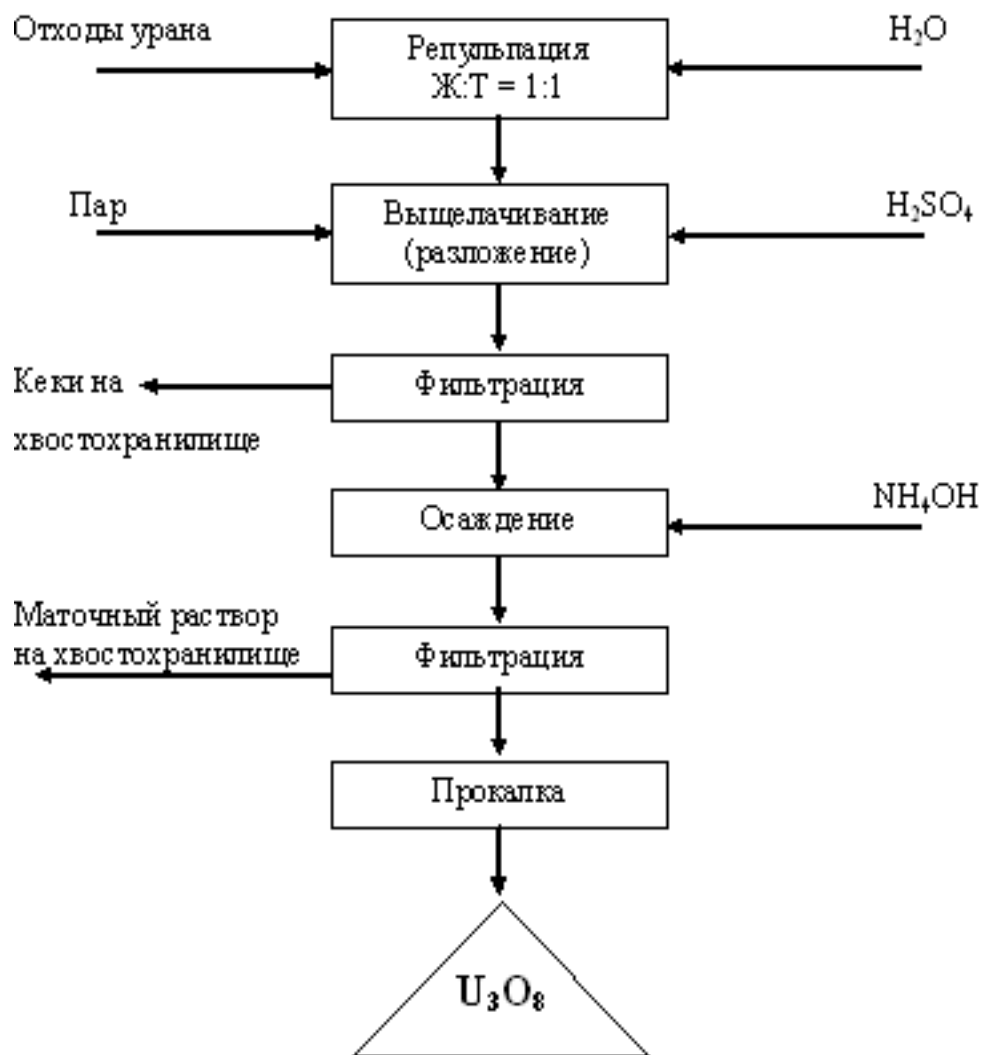


Рисунок 2.6 - Принципиальная технологическая схема переработки отходов урановой промышленности.

2.3. Получение уранового концентрата из отходов хвостохранилищ г.Истиклола

2.3.1. Методика проведения работ

Отбор проб из скважин проводился через 2 метра проходки. По своему характеру отбираемая проба являлась обобщённой на каждом двухметровом отрезке глубины скважины. На скважине пробы упаковывались в двойные полиэтиленовые пакеты, снабжались этикетками и затем анализировались.

Опробование отвала №7 (отходы Фабрики бедных руд) и отвала №5 (отвалы карьера №1) производилось шурфовым методом. На отвале №7 шурфы располагались на склонах и плато, образовавшихся в процессе складирования отходов. Глубина вскрытия отходов шурфами составляла 0,8-1,0 м. На этой глубине с донной поверхности шурфов отбирались пробы.

Отвал №5 опробовался шурфами, пройденными на его поверхности. Глубина шурфов и отбора проб составляла 1,5-1,8 м.

Поступившие на проборазделочный участок пробы высушивались в шкафу при 70-90 °С. Затем материал пробы пропускаться через щековую и валковую дробилки, после чего тщательно перемешивался. После этого от каждой пробы отбиралось 300 г материала, который поступал в стиратель. После истирания из него формировались две пробы – одна для химического анализа на содержание урана, а вторая являлась контрольной. Остаток пробы упаковывался и использовался для дальнейших технологических исследований.

Пробы, отобранные из шурфов, предварительно измельчались на валковой дробилке до 1,0 мм, перемешивались и из них путём квартования отбирались навески для вещественного анализа.

На стадии подготовки проб производился их радиометрический промер.

Технологические исследования выполнялись на объединённых пробах. На первом этапе исследований объединённые пробы составлялись следующим образом. От каждой интервальной пробы скважины отбирались навески по 100 г и формировалась объединённая проба по каждой скважине. Затем из 100 граммовых

навесок этих проб составлялась объединённая проба в целом для каждого хвостохранилища.

На втором этапе на каждом хвостохранилище из общего числа были исключены скважины, являющиеся не представительными для данного хвостохранилища – пробуренные не на всю глубину из-за помех (камни, захороненные бетонные и металлические изделия), а также пробуренные на бортах, где мощность инертного материала, насыпанного при консервации, особенно велика.

В каждой пробе производилось определение урана двумя методами – рентгенофлюоресцентным и химическим. Причём результат химического анализа формировался как средний из двух параллельных определений.

В объединенных пробах, поступающих на технологические исследования, дополнительно определялись Fe_2O_3 , MnO , Ca рентгенофлюоресцентным методом и содержание естественным радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40 – гамма-спектрометрическим методом.

2.3.2. Возможность получения урановых концентратов из отходов хвостохранилищ г.Истиклола

В процессе исследовательских работ по выщелачиванию урана из хвостохранилищ определялись зависимость его концентрации в растворе и извлечение от начального содержания в пробах, концентрации выщелачивающего реагента, времени контакта.

На предварительном этапе с целью определения возможности выщелачивания и степени извлечения урана с хвостохранилища III была отобрана проба по скважине №19 со средним содержанием урана 0,027%.

Опыт проводился при следующих параметрах:

- режим выщелачивания – стационарный ($t=24$ часа) при комнатной температуре;
- концентрация H_2SO_4 - 20, 50, 100, 150 и 200 г/л;
- вес навесок – по 50 г;

- Т:Ж = 1:2 (вязкость пульпы обеспечивает её перекачку в реальных условиях пульпопроводом).

Результаты исследований приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 - Результаты исследований возможности выщелачивания и степени извлечения урана в пробах со средним содержанием урана

№ пробы	Вес, г	$C_{H_2SO_4}$, г/л	Концентрация урана в растворе, мг/л	Количество урана в пробе, мг	Извлечение, %
1	50	20	9	13,5	6,6
2	50	50	83	13,5	61,5
3	50	100	109	13,5	80,7
4	50	150	44	13,5	32,6
5	50	200	39	13,5	29,0

Низкое содержание урана в растворах в пробах №4 и №5, видимо, обусловлено переходом $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$, повышением рН до 4-5 за счёт реакции с другими компонентами системы, осаждением гидроокиси железа и ряда полиуранатов.

Для объединённых проб по хвостохранилищам выщелачивание проводилось растворами с концентрацией H_2SO_4 - 100 г/л, Т:Ж = 1:2, при активном перемешивании с отбором проб на анализ через 15, 30 и 45 мин и последующим выстаиванием в течение суток. Вес пробы – 100 г.

Результаты приводятся в таблице 2.11.

Из анализа полученных данных видно, что уран в хвостохранилищах находится в 6-валентной форме и его выщелачивание в основной массе происходит в первые часы ведения процесса. Как видно из таблицы 2.11, уран в основном находится в нижних горизонтах и на границах контура хвостохранилища.

Учитывая вышеизложенное, проводилось переобъединение и выщелачивание при тех же условиях. Результаты приведены в таблице 2.12.

Таблица 2.11 - Результаты исследований возможности выщелачивания и степени извлечения урана в объединённых пробах

№ пробы	Характеристика пробы (содержание %)			Концентрация урана по временным интервалам (мг/л)				Извлечение, %
	<i>MnO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>U</i>	сутки	45 мин	30 мин	15 мин	
Т II	0,14	7,31	0,0090	41,20	38,00	39,40	37,60	98,0
Т III	0,2	6,71	0,0085	41,00	35,40	30,00	25,60	96,0
Т IV	0,25	6,95	0,0068	33,80	27,60	25,60	24,80	99,0

Таблица 2.12 - Результаты исследований возможности выщелачивания и степени извлечения урана в переобъединенных пробах

№ пробы	Характеристика пробы (содержание %)				Концентрация урана по временным интервалам (мг/л)				Извлечение (%)
	<i>Ca</i>	<i>MnO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>U</i>	сутки	45 мин	30 мин	15 мин	
Т II	3,8	0,3	7,23	0,0120	16,4	39,8	37,6	32,8	77,3
Т III	4,88	0,27	6,59	0,0145	58,0	51,6	48,6	42,4	85,2
Т IV	4,28	0,15	4,79	0,0090	37,5	28,8	26,2	24,8	83,3
ТГ	0,52	0,12	5,49	0,0057	18,4	18,4	17,6	16,6	65
ТО	0,44	0,1	3,49	0,011	21,4	19,8	-	-	38,9

ТГ – усредненная проба по склонам отвала №7 (Фабрика бедных руд);
 ТО – усредненная проба по отвалам карьера №1, выщелачивание которой проводилось при активном перемешивании (2 часа) и последующем выстаиванием (сутки).

Для отходов ФБР применение высоких концентраций H_2SO_4 нерентабельно, поэтому проводился опыт для отходов ФБР при следующих параметрах: вес

навески – 50 г; концентрация H_2SO_4 - переменная. Результаты опытов приведены в таблице 2.13.

Таблица 2.13 - Результаты исследований возможности выщелачивания и степени извлечения урана в пробах из ФБР

№ пробы	Характеристика пробы (содержание %)				Концентрация H_2SO_4 (г/л)	Концентрация урана (мг/л)	Извлечение (%)
	<i>U</i>	Fe_2O_3	<i>MnO</i>	<i>Ca</i>			
1	0,0057	5,49	0,12	0,52	20	17,0	59,7
2	0,0057	5,49	0,12	0,52	50	18,2	63,9
3	0,0057	5,49	0,12	0,52	75	18,2	63,9

Таким образом, при отработке отвалов ФБР затраты по кислоте могут быть значительно снижены при примерно одинаковом уровне извлечения.

Низкая степень извлечения отвалов карьера №1 обусловлена слабой окисленностью руды, в связи с чем была разработана лабораторная установка перемешивания пульпы воздухом.

Условия проведения эксперимента:

- концентрация H_2SO_4 - 100 г/л;
- окислитель – кислород воздуха;
- барботаж в течение 3-х часов с отбором проб через каждый час;
- отстаивание – сутки.

Результаты исследования приведены в таблице 2.14.

Таблица 2.14 - Результаты исследований возможности выщелачивания и степени извлечения урана в пробах карьера №1

№ пробы	Характеристика пробы (содержание %)				Концентрация урана по временным интервалам (мг/л)				Извлечение (%)
	<i>U</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>Ca</i>	15 мин	30 мин	45 мин	сутки	
ТО	0,011	3,49	0,1	0,44	13,8	13,6	14,0	18,4	25,00

Применение в качестве окислителя кислорода воздуха приводит к снижению уровня извлечения, что также обусловлено переходом $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$, повышением pH, осаждением гидроксида железа и соосаждением полиуранатов. Такая же тенденция наблюдалась и при исследованиях процесса выщелачивания «Карта 1-9» г.Чкаловска. Возможно, переход реагирующей системы из исходного состояния в конечное происходит через активированный комплекс, состав и, тем более, структуру которого на существующем оборудовании определить невозможно. Активированный комплекс, по существу, состоит из ионов реагентов и связующей группы – «мостика», каталитическая способность которого зависит, с одной стороны, от его возможности связывать реагирующие ионы, а с другой – от легкости перехода электронов через этот «мостик». Причем наиболее заметное каталитическое действие на окислительно-восстановительные процессы оказывают такие ионы, которые в максимальной степени понижают заряд активированного комплекса, но сами обладают минимальной энтропией. То есть, каталитическая активность должна уменьшаться в ряду $OH^- > Cl^- > NO_3^- > ClO_4^-$.

Сульфат-ион является активным катализатором, так как при вхождении его в активированный комплекс заряд последнего понижается на две единицы, что приводит к возрастанию энтропии.

Однако, как показывают данные экспериментов, описанных выше, сульфат-ион не всегда выполняет роль связующего мостика при определённом наборе параметров (*U*, *Fe₂O₃*, *MnO*, *Ca*) и необходимость ввода в систему иона NO_3^-

становится очевидной. Хлор-ион хотя и обладает большим сродством к электрону, но ввод его нежелателен из чисто экономических соображений.

Оптимизация процесса выщелачивания может идти в нескольких направлениях:

- использование математической модели пространственного распределения урана для определения близких по характеристикам зон с последующей дифференциацией их отработки;

- подбор оптимальных значений для каждой из этих зон концентраций выщелачивающих реагентов.

По результатам проведённых исследований может быть рекомендован базовый вариант режимов выщелачивания при проведении опытно-промышленных испытаний:

- хвостохранилища I-II, III, IV – концентрация H_2SO_4 - 100 г/л, время выщелачивания – 2-3 часа;

- отходы ФБР – концентрация H_2SO_4 - 20 г/л, время выщелачивания – 2-3 часа.

2.4. Изучение сорбционных свойств скорлупы урюка в сравнении с его семенами и плодами

Как известно, в г.Истиклоле наблюдается разнообразие площадок уранового наследия [96, 97].

В окрестностях г.Истиклола вокруг рек, где размывы отвалы Фабрики бедных руд, взяты для изучения плоды деревьев урюка. Эти участки орошаются шахтными водами, которые по данным взятых замеров содержат уран в количестве от 0.002 до 0.003 мг/л. Были отобраны плоды урюка с двух участков. Гамма-фон грунта поверхности первого участка составляет 1,80-2,00 мкЗв/ч, а гамма-фон второго участка – 1,00-1,20 мкЗв/ч. Отобранные пробы плодов урюка с обоих участков были разделены на три части: а – сам плод; б – скорлупа урюка; в – семя урюка.

Указанные пробы обжигали при температуре $\approx 500^{\circ}\text{C}$ и в полученной золе определяли содержание урана по известной методике.

Химический анализ содержания урана в этих шести пробах приведен в таблице 2.16.

Таблица 2.16 - Содержание урана в отобранных пробах плодов урюка

№ пробы	1 участок	№ пробы	2 участок
	Содержание урана, %		Содержание урана, %
1а	0.001	2а	0.001
1б	0.005	2б	0.004
1в	0.002	2в	0.0013

а – сам плод; б - скорлупа урюка; в – семя урюка.

Как видно из таблицы 2.16, пробы 1б и 2б, которые были получены из скорлупы урюка, взятого на участках 1 и 2, в 4-5 раз превышают в процентном соотношении содержание урана в плодах и семенах урюка.

Таким образом, радионуклиды через корни деревьев поступают в скорлупу урюка, которая является эффективным сорбентом [98].

Для сравнения взяты пробы плодов урюка в Аштском, Исфаринском районах и в г.Чкаловске, где деревья растут на не загрязненных радионуклидами почвах. Среднее содержание гамма-фона в этих почвах составляет 0,15-0,20 мкЗв/ч.

Пробы плодов урюка, взятые из г.Чкаловска, также разделены на плоды, скорлупу и семена и переданы на химический анализ. Результаты анализов приведены в таблице 2.17

Таблица 2.17 - Результаты химического анализа плодов урюка, взятых в г.Чкаловске

№ п/п	Наименование проб	Содержание U, %
а	плод	Фоновое
б	скорлупа	0.003
в	семя	фоновое

Таким образом, проведённые исследования показывают, что если в почве имеются радионуклиды, они в основном накапливаются в скорлупе урюка.

2.5. Изучение сорбционных свойств скорлупы урюка на пилотной установке

Как было показано, скорлупа урюка является эффективным адсорбентом для урансодержащих вод [98]. Воды, вытекающие из шахты в количестве 3-6 м³/час, содержат 20-23 мг/л урана с рН=7.5-8.0 [96, 105].

С целью выявления возможности очистки шахтных вод правобережья г.Худжанда от урана нами была разработана и собрана полупромышленная установка (сорбционная колонна специальной конструкции) на базе Филиала Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ в г.Чкаловске.

Экспериментальные лабораторные сорбционные колонки установлены последовательно с одним напорным баком. Вместо классического сорбента АМ(п) выбрана скорлупа урюка, как сорбент урана.

Колонки загружались на 50% скорлупой урюка в количестве 100 кг равными частями в каждую колонку.

Скорлупу урюка измельчали, просеивали на сите +2 мм и загружали в колонки. Привезённые из правобережья шахтные воды заливали в обе колонки до вытекания из второй колонки. Для полного заполнения системы было израсходовано 100 л шахтных вод. Для набухания скорлупы урюка шахтные воды выдерживались в колонках в течение двух суток.

Начиная с третьих суток от начала опыта, через колонки были пропущены непрерывно урансодержащие шахтные воды со скоростью 1 л в час. Начальные анализы на содержание урана в маточниках показали на отсутствие в них урана.

При сорбции необходимое время контакта раствора со скорлупой урюка составляло не менее 5 мин. После насыщения скорлупы урюка в колонке подача воды прекращалась, после чего производили её разгрузку из колонки.

На рисунке 2.7 приводится технологическая схема получения концентрата урана при помощи скорлупы урюка [99, 100].

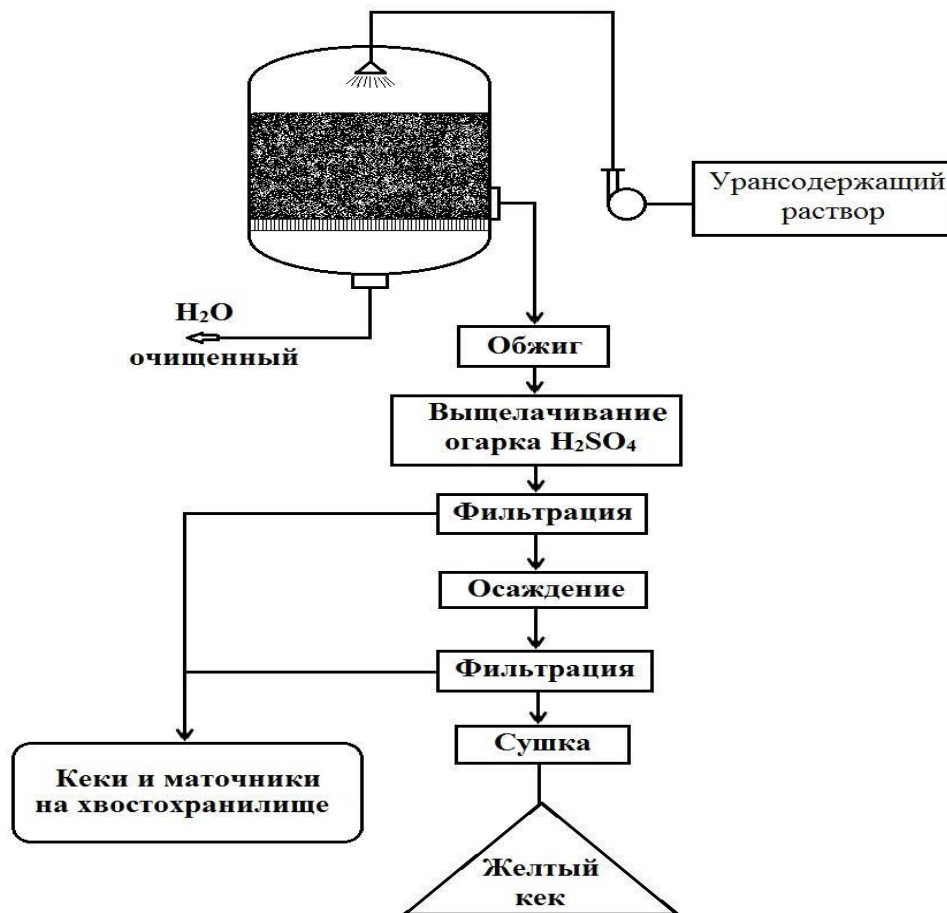


Рисунок 2.7 - Принципиальная технологическая схема получения концентрата урана из урансодержащих шахтных вод.

В результате проведённых исследований выявлены оптимальные условия проведения процесса:

- содержание в сорбенте урана – 1.721 кг/т;
- средняя концентрация в исходном растворе урана – 21 мг/л;

- общее время насыщения сорбента – 10 суток.

Исходя из результатов экспериментов на пилотной установке, нами была смонтирована опытно-промышленная установка для очистки шахтных вод месторождения Киик-Тала, представленная на рисунке 2.8. Так как месторождение Киик-Тал находится на высокогорье, была исключена возможность применения перекачного оборудования.

Таким образом, собрана полупромышленная установка для очистки вод месторождения Киик-Тала на основе местных сорбционных материалов, показана возможность очистки шахтных вод от урана [99, 100].

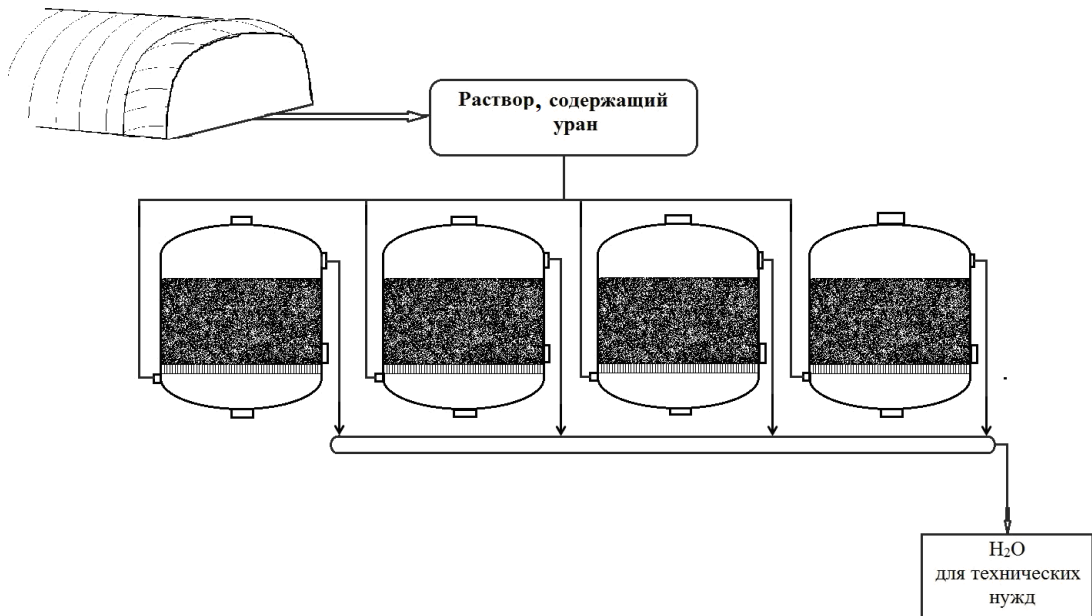


Рисунок 2.8 - Опытно-промышленная установка для получения концентрата урана с использованием местных сорбционных материалов – скорлупы урюка.

2.6. Дегидратация уранильных соединений

Нами разработан способ дегидратации уранильных соединений. Изобретение относится к дегидратации уранильных соединений с общей формулой $UO_2A \cdot mH_2O$ (где анионы А – SO_4^- , NO_3^- , PO_4^{3-} и т.д.), используемых в ядерной энергетике.

Предлагается способ дегидратации уранильных соединений путем нагрева в равновесных условиях на тензиметрической установке с мембранным нуль-манометром. Использование тензиметрической установки с мембранным нуль-манометром позволяет получить непосредственно негидратированные уранильные соединения на мембране и далее изучать их физико-химические свойства или выделять как индивидуальные вещества.

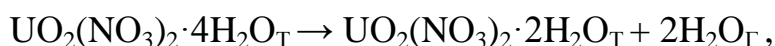
Преимущество предложенного способа по сравнению с известным состоит в том, что негидратированные уранильные соединения непосредственно получают на мембране, а также исключается применение многостадийного способа дегидратации.

Известен способ дегидратации уранильных соединений [22-24] $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ путём нагрева с получением $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Далее дигидрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ высушивали над азотной кислотой (безводной) в смеси с N_2O и NO_2 и получали соединение состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$, при нагревании которого (при температуре 163°C) образуется безводный нитрат уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Известный способ дегидратации трудоемок и требует применения токсичных веществ.

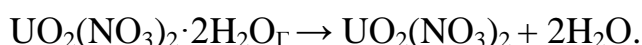
В настоящем способе чистые уранильные соединения UO_2A получают путем нагрева в равновесных условиях на тензиметрической установке с мембранным нуль-манометром при температуре 300-500 К.

Схема тензиметрической установки описана в [94, 95]. Первая стадия дегидратации UO_2A протекает с выделением двух молей H_2O по схеме при температуре 300-400 К.



где (Т) – твердое и (Г) – газообразное состояние.

Вторая стадия процесса протекает при 400-500 К с отщеплением еще двух молей H_2O :



Пример 1.

Берём 20 г $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и медленно нагреваем квазистатически до $T=420$ К в равновесных условиях в течение 20 часов. При нагреве этого количества соединения образуется 16,15 г $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Пример 2.

Медленно нагреваем 20 г $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур до 450 К в равновесных условиях в течение 30 часов. При нагреве этого количества полученного вещества образуется 15,95 г UO_2SO_4 .

Использование тензиметрической установки с мембранным нуль-манометром позволяет получить непосредственно негидратированные уранильные соединения на мембране и далее изучать их физико-химические свойства или выделять как индивидуальные вещества.

Преимущество предложенного способа по сравнению с известным состоит в том, что негидратированные UO_2A получают непосредственно на мембране, а также исключается применение токсичных растворителей.

2.7. Получение солей уранила и тория

В большинстве случаев сульфатные растворы уранила являются исходными в гидрометаллургическом переделе: образуются из рудных концентратов в результате кислотного выщелачивания урана:



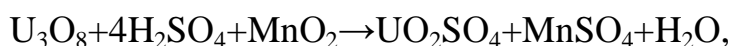
где в качестве окислителя применяют природный минерал пиролюзит, являющийся сильным окислителем, который содержит около 60% MnO_2 .

Растворы уранила сульфата также образуются в результате подземного выщелачивания урана серной кислотой («продуктивные растворы»). В настоящее время при наличии соответствующих геохимических условий данный метод добычи урана считается наиболее перспективным.

Уранил-ион значительно сильнее склонен к комплексообразованию в сульфатных средах, по сравнению с азотнокислыми. Например, в кислых средах при pH, равном 1-2, образуются прочные три- и дисульфатные анионные комплексы $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$, которые хорошо экстрагируются аминами и

сорбируются на анионитах и хорошо диссоциируют, в отличие от оксолатных, карбонатных и ацетатных комплексов. Это свойство широко применяется в промышленности для экстракционного и сорбционного выделения урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания, пульп, растворов и для аффинажа [9, 11].

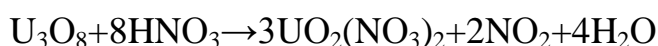
В настоящей работе тригидрат сульфат уранила получали из U_3O_8 по реакции:



MnO_2 добавляли, как окисляющий агент. Из раствора выделяли $UO_2SO_4 \cdot H_2O$ и затем дважды перекристаллизовали [22-24].

Получение нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$.

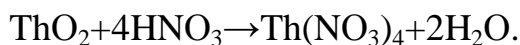
Как известно, нитрат уранила образует несколько кристаллогидратов. В настоящей работе по известной методике:



получен гексагидрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – кристаллическое вещество с ромбической решеткой, имеет ярко-желтый цвет с зеленоватым оттенком [22-24]. Кристаллогидрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ кристаллизуется из растворов, содержащих 30% HNO_3 .

Получение нитрата тория.

$Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ получен растворением оксида тория в азотной кислоте по реакции:



Из раствора выделяли $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ [93].

ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЙ (IV) И УРАНИЛА

Исследование термической устойчивости, определение химической схемы процесса термического разложения соединений тория (IV) и уранила – нитратов и сульфатов проведено методами РФА, Фурье-спектроскопии и тензиметрии с мембранным нуль-манометром. По результатам тензиметрических опытов, полученных в равновесных условиях, были определены процессы термического разложения и термодинамические характеристики изученных соединений. Особенности тензиметрического метода подробно описаны в работах [94,95].

В данной работе исследование термической устойчивости объектов было проведено на тензиметрической установке, усовершенствованной авторами [102, 103].

3.1. Термическое разложение и термодинамические характеристики уранил нитрата

При технологической переработке отходов урановой промышленности и урансодержащих минеральных руд основными промежуточными продуктами являются гидраты ураниловых соединений: $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$.

3.1.1. Дегидратация и термическое разложение уранил нитрата

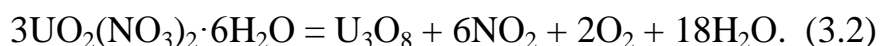
Известно, что термическим разложением уранил нитрата возможно получение оксидов урана, далее из которых можно получить металлический уран или фториды урана. Оксид урана (IV) используют, как основу ТВЭЛВов современных ядерных реакторов, которые имеют высокую теплостойкость, радиационную и коррозионную устойчивость [22-24].

Термическое разложение гексагидрата уранилнитрата происходит при различных технологических условиях, и выражается уравнениями [86]:

а) при температурах от 470 до 720 К:



б) при температурах от 870 до 1170 К:



Теплофизические свойства оксидов, образующихся в результате реакций (3.1 и 3.2), зависят от условий ведения процесса – давления, температуры и её скорости изменения, а также других факторов.

Данные, полученные в равновесных условиях экспериментально, для отдельных стадий процессов термического разложения и дегидратации ураниловых соединений, обрабатывались способом наименьших квадратов при 90-95% доверительном уровне, применяя t-значения коэффициента Стьюдента [85].

Исследование проводили в равновесных условиях. Каждая фигуративная точка на кривой зависимости давления пара от температуры (барограммы) течение 24-30 часов выдерживалась для достижения в системе равновесия и постоянного давления при определенных температурах. Достижение равновесия в системе также определялось при понижении температуры - обратном ходе барограммы. В процессе дегидратации исходного образца достигнуто полное совпадение на барограмме прямого и обратного хода.

При проведении процесса термического разложения ураниловых соединений не удалось достичь совпадения барограммы, даже при 3-х кратном повышении времени выдержки. Изучение процессов проводилось при температурах от 300 до 750 К. В мембранной камере давление измерялось с точностью ± 100 Па, а температура $\pm 0,5$ градусов.

Результаты предварительных опытов в исследованном интервале температур показали, что барограмма $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - кривая зависимости давления пара от температуры включает пять ступеней (рисунок 3.1). Рассмотрев литературные сведения и результаты количественных тензиметрических опытов (таблица 3.1), можно утверждать, что три первые ступени барограммы подтверждают процесс дегидратации кристаллогидрата (рисунок 3.2), а

следующие две ступени - процесс термического разложения уранилнитрата (рисунок 3.3).

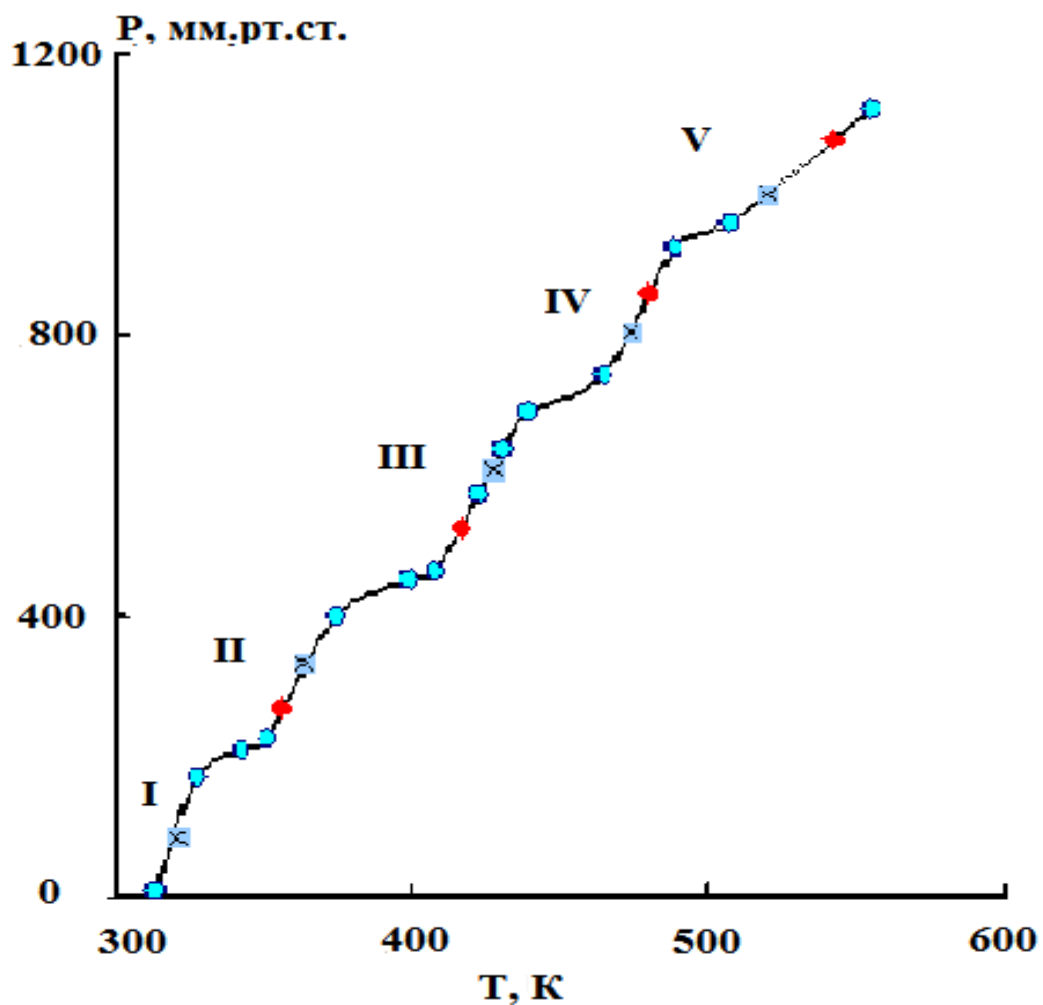


Рисунок 3.1 – Барограмма процессов дегидратации (I-III ступени) и термического разложения гексагидратоуранилнитрата в равновесных условиях (IV -V ступени).

Таблица 3.1 - Условия и результаты количественного тензиметрического измерения процессов дегидратации и разложения гексагидратоуранилнитрата

Масса исходной навески, $\Delta m = \pm 2 \cdot 10^{-4}$ г	Объем мембранной камеры, $\Delta V = \pm 10^{-1}$ см ³	Схема процесса	Число молей продуктов, $\mu_{\text{практ.}}/\mu_{\text{теорет.}}$	Давление в системе при н.у, мм рт.ст.
0,042	а) процесс дегидратации		<u>6,12</u> 6,00	445,0
		3.3	<u>1,83</u> 2,00	77,0
		3.4	<u>2,11</u> 2,00	142,0
		3.5	<u>2,18</u> 2,00	226,0
	б) процесс разложения			
		3.6	<u>2,96</u> 2,50	302,0
		3.7, 3.7.a	<u>2,12</u> 1,00	171,0

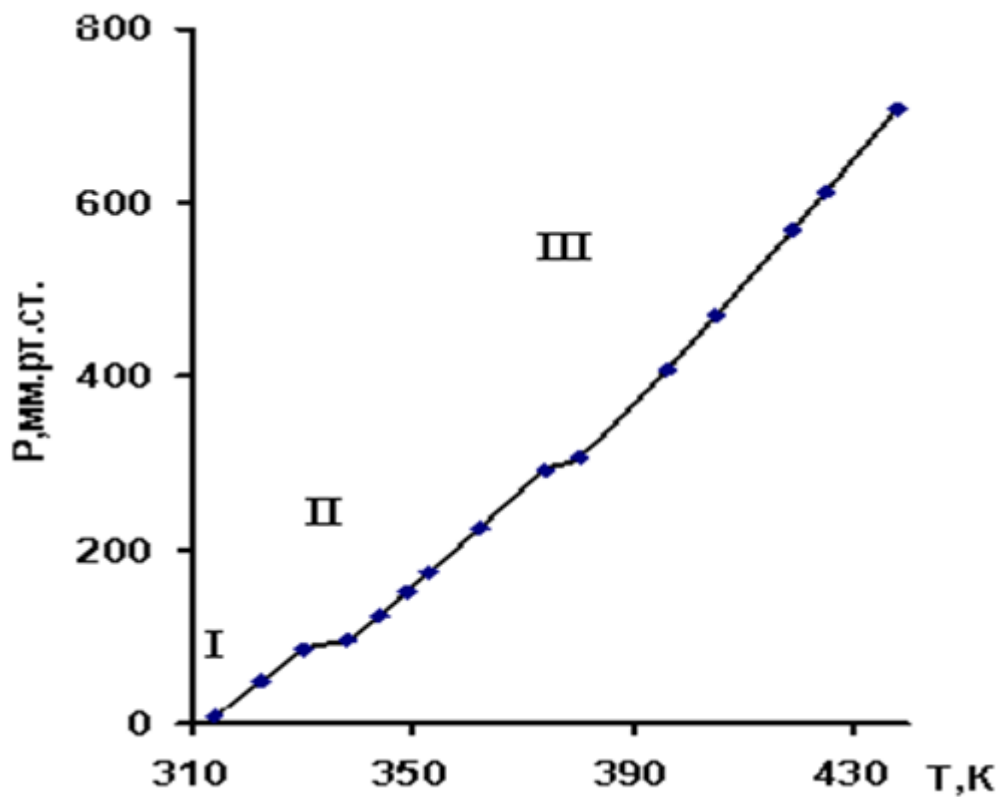


Рисунок 3.2 - Барограмма процесса дегидратации гексагидратоуранилнитрата (I-III ступени) в равновесных условиях.

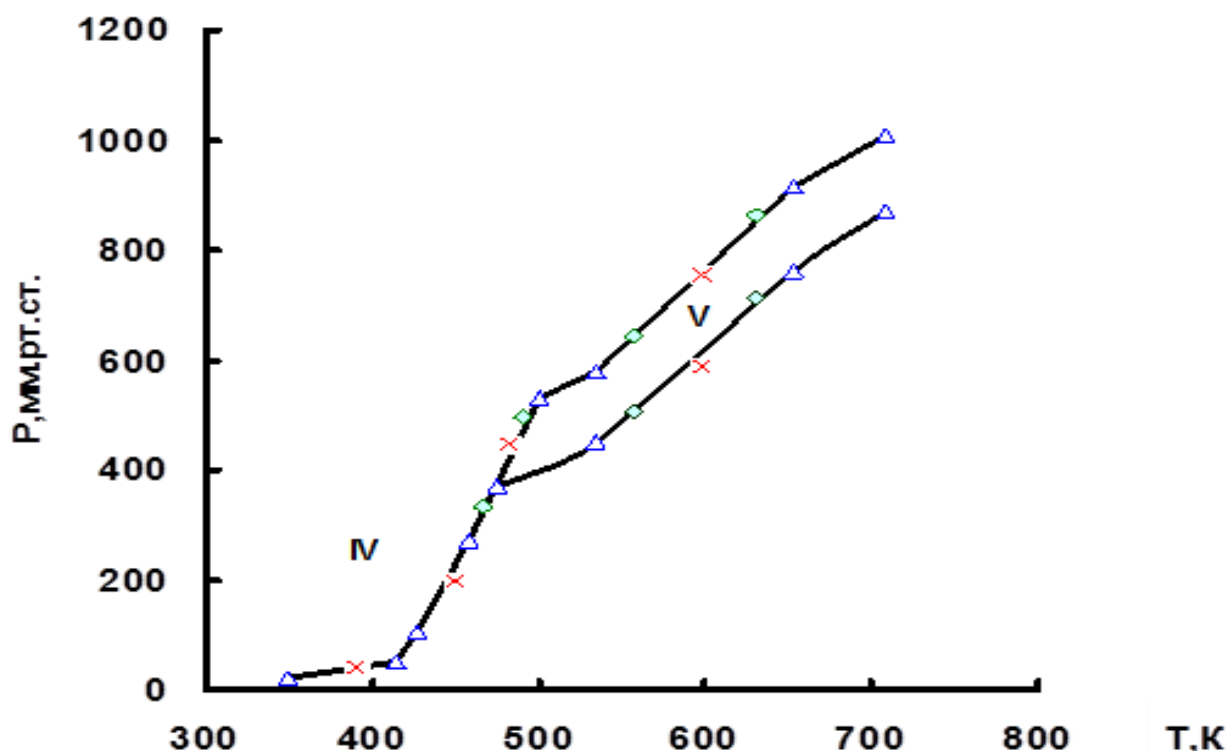


Рисунок 3.3 - Зависимость давления пара и температуры при термическом разложении гексагидратоуранилнитрата (IV-V ступени) в равновесных условиях.

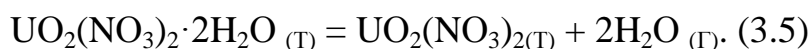
Первая ступень, соответствующая дегидратации из исходного кристаллогидрата двух молей воды, протекает при температурах от 316 до 333 К, по следующей схеме:



Вторая ступень протекает в интервале температур от 333 до 374 К, соответствующая вскипанию насыщенного раствора, происходит образование твердого кристаллогидрата и удаление следующих 2 молей воды по схеме:



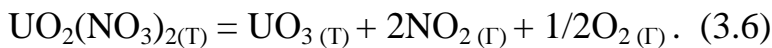
На третьей ступени происходит удаление следующих двух молей воды при температуре от 374 до 420 К, в результате образуется дегидратированный уранилнитрат по схеме:



После завершения процесса дегидратации исходного вещества происходит полное удаление дегидратированной воды из мембранной камеры при температурах от 410 до 420 К. При повторном нагревании мембраны в интервале температур от 300 до 420 К отмечается отсутствие давления в системе, свидетельствующее о завершении процесса дегидратации и получении в мембранной камере $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

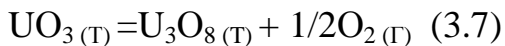
В последующих двух ступенях барограммы (рисунок 3.3) происходит термическое разложение обезвоженного $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (ступень 4) и образование продуктов его распада (ступень 5).

Используя результаты наших исследований, а также литературные источники о термодинамических свойствах оксидов азота, предлагается следующая схема термического разложения уранилнитрата:

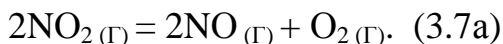


в температурном интервале от 430 до 510 К.

Расчеты экспериментальных значений пятой ступени барограммы, которая протекает в температурном интервале от 510 до 750 К, показывают, что одновременно при частичном процессе разложения оксида урана (VI) по схеме:



происходит также распад оксида азота (IV), при котором возможно при высоких температурах образование смеси оксидов азота по схеме:



3.1.2. Термодинамические характеристики процессов дегидратации и термического разложения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Для отдельных ступеней процессов термического разложения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и дегидратации были исследованы зависимости температуры и пара, результаты исследования приведены на рисунках 3.1-3.3 и в таблицах 3.2-3.5.

В результате изучения процесса термического разложения уранилнитрата показано, что кривая барограммы процесса состоит из двух ступеней (рисунок 3.4). Используя литературные сведения, данные РФА и данную кривую барограммы, можно утверждать предложенные схемы (схемы 3.1–3.7) зависимости термического разложения уранилнитрата от температуры. При определении термодинамических характеристик процесса разложения каждая ступень процесса разложения $UO_2(NO_3)_2$ обрабатывалась отдельно.

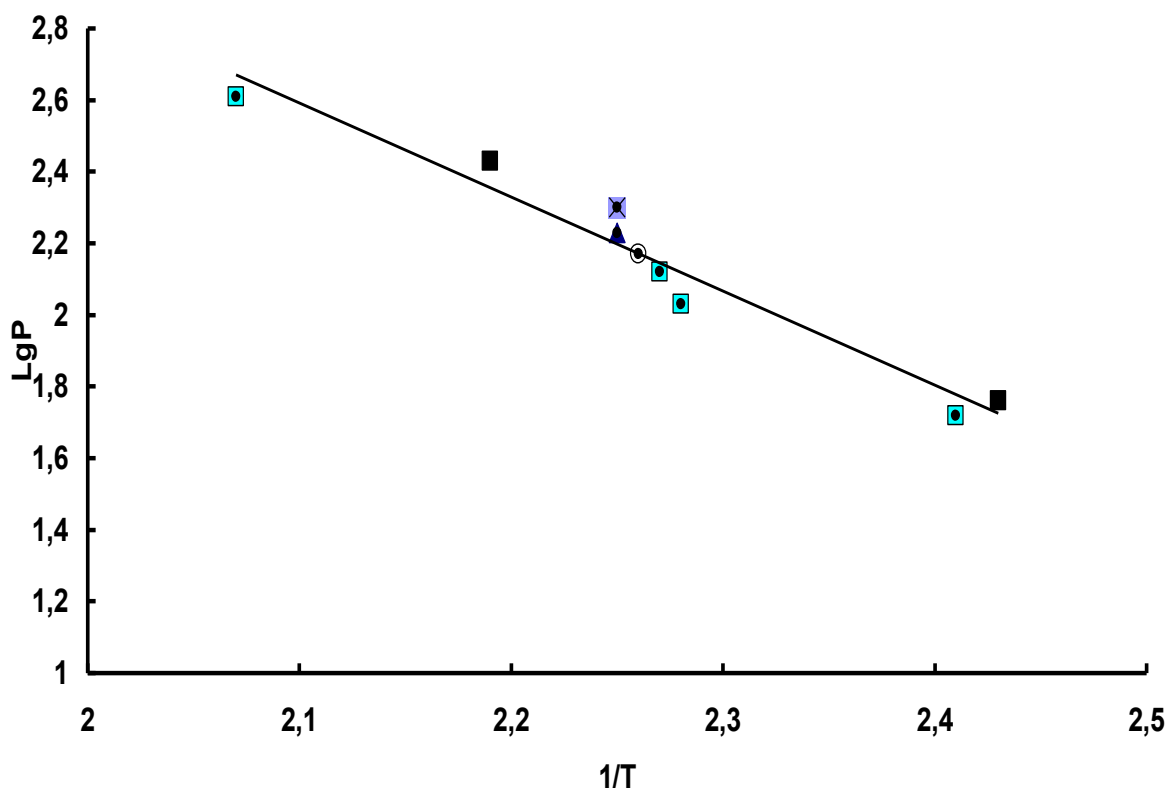


Рисунок 3.4 - Зависимость $\lg P$ от обратной температуры процесса термического разложения гексагидратоуранил нитрата для IV ступени.

По результатам экспериментов, представленных зависимостью $\lg P=f(1/T)$ (рисунок 3.4) составлены уравнения прямых линий и на их основании рассчитаны термодинамические характеристики процессов разложения $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и дегидратации, приведенные в таблице 3.6.

Таблица 3.2 - Значения температуры и давления пара в процессе дегидратации $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

№	P, мм рт.ст.	T, К	t, °C	lgP	1/T·10 ³
1.	9	314	41,0	0,954	3,185
2.	14	316	43,0	1,434	3,165
3.	33	321	48,0	1,519	3,110
4.	51	322	49,0	1,7078	3,106
5.	25	327	54,0	1,140	3,058
6.	62	327	54,0	1,792	3,058
7.	57	328	55,0	1,798	3,049
8.	83	329	56,0	1,919	3,040
9.	69	330	57,0	1,839	3,030
10.	79	333	60,0	1,921	3,003

Таблица 3.3 - Значения температуры и давления пара в процессе дегидратации $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

№	P, мм рт.ст.	T, К	t, °C	lgP	1/T·10 ³
1.	175	376	103,0	2,243	2,646
2.	173	363	90,0	2,238	2,755
3.	158	361	88,0	2,199	2,770
4.	129	356	83,0	2,110	2,809
5.	128	356	83,0	2,107	2,809
6.	121	356	83,0	2,083	2,809
7.	105	353	80,0	2,019	2,833
8.	104	349	76,0	2,017	2,865
9.	62	343	70,0	1,792	2,915
10.	56	337	64,0	1,748	2,967
11.	43	340	67,0	1,634	2,941

Таблица 3.4 - Значения температуры и давления пара в процессе дегидратации $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№	P, мм рт.ст.	T, К	t, °C	lgP	1/T · 10 ³
1.	343	434	161,0	2,535	2,304
2.	368	438	165,0	2,566	2,283
3.	282	425	152,0	2,450	2,353
4.	242	419	146,0	2,384	2,387
5.	167	405	132,0	2,223	2,469
6.	100	395	122,0	2,000	2,532
7.	5	379	106,0	0,699	2,639

Таблица 3.5 Значения температуры и давления пара в процессе термического разложения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

№	P, мм рт.ст.	T, К	t, °C	lgP	1/T · 10 ³
1	2	3	4	5	6
1.	521	703	430	2,717	1,4225
2.	503	679	406	2,702	1,4728
3.	453	658	385	2,656	1,5192
4.	374	623	350	2,574	1,6100
5.	299	603	330	2,477	1,6600
6.	202	573	300	2,306	1,7500
7.	183	573	300	2,264	1,7500
8.	194	565	292	2,288	1,7700
9.	179	563	290	2,253	1,7800
10.	174	557	284	2,241	1,8000
11.	178	551	278	2,250	1,4149
12.	152	548	275	2,183	1,8200
13.	84	516	243	1,924	1,9400

1	2	3	4	5	6
14.	73	508	235	1,864	1,9700
15.	58	508	235	1,763	1,9700
16.	74	494	238	1,845	2,0243
17.	60	494	221	1,778	2,0200
18.	57	486	213	1,756	2,0576
19.	39	478	205	1,591	2,0900
20.	25	471	198	1,398	2,1231
21.	4	458	185	0,602	2,1834

Таблица 3.6 - Коэффициенты уравнений барограмм и термодинамические характеристики ступеней процессов дегидратации и разложения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Схема процесса	$\Delta T, \text{K}$	Термодинамические характеристики процесса*			$\lg P_{\text{атм.}} = B - A/T \cdot 10^3$	
		$\Delta G_T^0,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S_T^0,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta H_T^0,$ кДж·моль ⁻¹	A±0,05	B±0,08
а) процесс дегидратации						
3.3	314-333	1,640±0,3	77,300±0,5	26,910±0,3	5,880	16,890
3.4	333-374	-0,800±0,2	52,980±0,4	16,840±0,2	3,690	11,580
3.5	374-420	-15,450±0,2	80,170±0,4	14,530±0,2	3,180	17,520
б) процесс разложения						
3.6	430-550	1,720±0,2	23,840±0,4	11,970±0,2	2,620	5,210
3.7, 3.7а	560-750	3,490±0,3	24,320±0,5	17,110±0,3	3,740	5,310
* - величины определены при условии протекания процесса.						

3.1.3. Рентгенофазовый анализ гексагидратоуранилнитрата и его продуктов пироллиза

Проведение рентгенофазового анализа было осуществлено на модернизированном приборе ДРОН-3М с гониометрическим устройством НСГ (CuK_α -излучения). Излучение ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) для неорганических соединений было выбрано по рекомендации [106], как наиболее подходящее по условиям сочетание. Дебаеграммы, полученные при рентгенофазовом анализе, анализировали с использованием метода Хесса-Липсона. Образцы были приготовлены в боксе во избежание попадания соединений в окружающую среду и нанесены на пластинку из оргстекла ровным слоем, накрыты тефлоновой пленкой. Для исключения попадания к веществу доступа воздуха образцы закрывали подогнанным по диаметру кольцом из оргстекла.

Проведен РФА исходного вещества – продуктов термического разложения уранилнитрата. Результаты изучения РФА исходных кристаллогидратов представлены на рисунке 3.5.

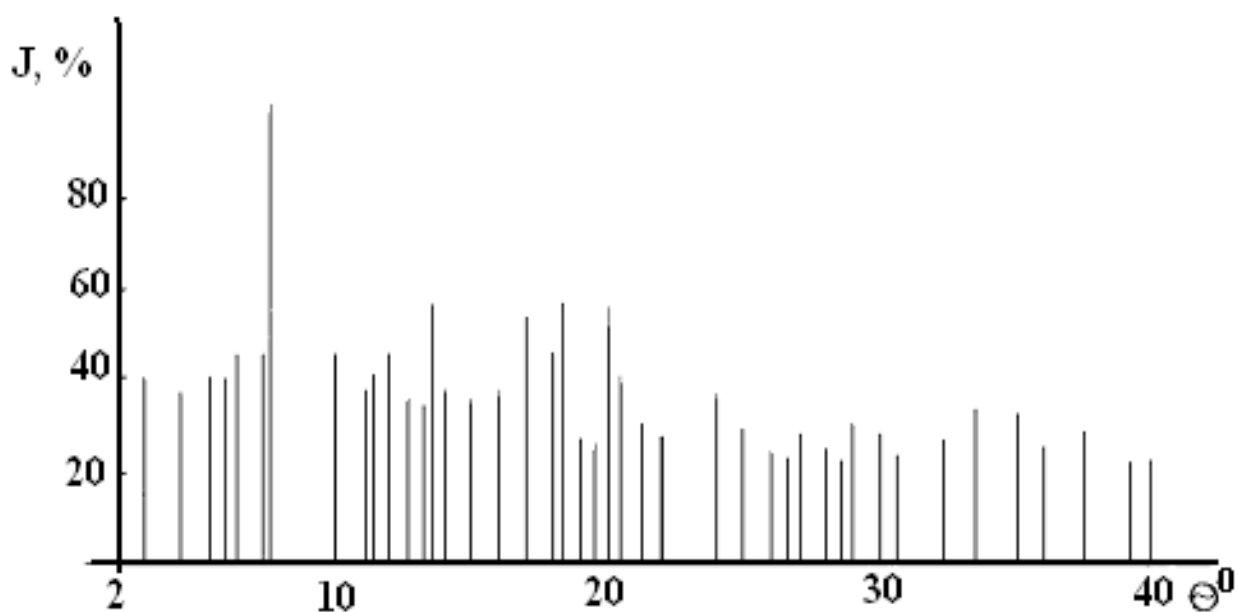


Рисунок 3.5 - Рентгенограмма исходного кристаллогидрата гексагидратоуранил нитрата.

Продукты термического разложения гексагидратоуранилнитрата были получены в изотермических условиях (при выдержке во времени в течение 48 часов) при температурах свыше 700 К на основе тензиметрических данных. В таблице 3.7 представлены результаты РФА дебаеграмм продуктов термического разложения уранилнитрата.

Таблица 3.7 - Результаты РФА дебаеграммы гексагидратоуранилнитрата

п/н	I, %	Θ , град	Sin Θ	d/n
1	2	3	4	5
1	40,4	3°12′	0,0558	13,8112
2	38,3	4°36′	0,0802	9,2668
3	40,0	5°36′	0,0976	7,8995
4	39,1	5°51′	0,1020	7,5588
5	41,0	6°6′	0,1063	7,2530
6	45,5	6°34′	0,1167	6,6066
7	47,0	7°3′	0,1054	5,6942
8	100%	7°48′	0,1357	5,6816
9	45,5	10°3′	0,1715	4,4956
10	45,5	10°50′	0,1880	4,1010
11	37,0	11°21′	0,1968	3,9176
12	41,2	11°29′	0,1994	3,8665
13	40,0	11°42′	0,2028	3,8017
14	45,0	12°9′	0,2105	3,6627
15	34,0	12°57′	0,2242	3,4388
16	37,0	13°27′	0,2326	3,3150
17	51,0	13°30′	0,2351	3,2794
18	57,4	13°54′	0,2402	3,2098
19	37,4	14°15′	0,2461	3,1328
20	35,3	15°36′	0,2689	2,8672
21	37,0	16°54′	0,2507	2,6522
22	53,0	17°36′	0,3024	2,5496
23	45,0	18°	0,3090	2,5204
24	34,5	18°27′	0,3128	2,4647
25	57,4	18°39′	0,3154	2,4445
26	27,0	19°6′	0,3272	2,3563
27	26,0	19°54′	0,3404	2,2649
28	56,0	20°24′	0,3486	2,2117
29	37,0	20°54′	0,3567	2,1614

1	2	3	4	5
30	29,0	21°42′	0,3697	2,0996
31	25,0	21°51′	0,3722	2,0714
32	27,0	22°58′	0,3900	1,9769
33	28,0	23°01′	0,3963	1,9454
34	24,0	23°54′	0,4051	1,8990
35	36,0	24°15′	0,4100	1,8804
36	49,0	25°5′	0,4234	1,8209
37	23,4	26°30′	0,4462	1,7279
38	33,0	26°52′	0,4519	1,7061
39	27,0	27°58′	0,4687	1,6449
40	24,0	28°15′	0,4726	1,6314
41	21,0	28°44′	0,4810	1,6029
42	29,0	29°12′	0,4879	1,5802
43	27,0	30°	0,5620	1,5358
44	24,0	30°	0,5045	1,5282
45	24,0	30°57′	0,5143	1,4991
46	26,0	32°49′	0,5402	1,4272
47	34,0	33°44′	0,5753	1,3519
48	31,0	35°3′	0,5745	1,3420
49	24,0	36°3′	0,5885	1,3101
50	27,0	37°30′	0,6088	1,2664
51	20,0	39°44′	0,6392	1,2148
52	23,0	40°30′	0,6484	1,1890
53	19,0	41°36′	0,6654	1,1587
54	21,5	42°54′	0,6862	1,1235
55	23,0	43°45′	0,6915	1,1149

3.2. Термическое разложение и термодинамические характеристики тригидратоуранилсульфата

Процессы термического разложения и дегидратации тригидратоуранилсульфата исследовались с помощью мембранного нуль-манометра статическим методом. Для подбора объёма мембранной камеры, температурного интервала протекания процессов и оптимальных масс образцов были проведены предварительные опыты.

3.2.1. Дегидратация и термическое разложение тригидратоуранил сульфата

Работа проводилась в равновесных условиях. Каждая фигуративная точка на кривой зависимости давления пара от температуры (барограмма) для достижения равновесных условий в системе выдержана в течение 24-30 часов, пока при заданной температуре не достигалось постоянное значение давления. При понижении температуры, то есть обратном ходе барограммы также проверялось достижение равновесия. Процесс дегидратации образца считали завершённым при полном совпадении прямого и обратного хода барограммы.

В процессе термического разложения тригидратоуранилсульфата не удалось достигнуть совпадения барограммы даже при увеличении времени выдержки в три раза. При исследовании давление поддерживалось с точностью ± 100 Па, температура в мембранной камере измерялась с точностью $\pm 0,5^\circ$, в интервале температур от 335 до 710 К.

Предварительными опытами выявлено, что в изученном интервале температур барограмма соединения $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ включает три ступени (рисунок 3.6). Проведением количественных тензиметрических опытов выявлено, что процесс дегидратации исходного образца протекает в первых двух ступенях барограммы, а процесс термического разложения уранилсульфата – в третьей ступени.

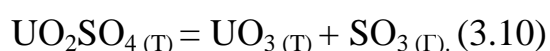
Первая ступень протекает при температурах от 325 до 370 К, соответствует дегидратации из исходного кристаллогидрата одного моля воды по схеме:



Вторая ступень, протекающая в температурном интервале от 380 до 420 К, подтверждает дегидратацию последующих двух молей воды по схеме:



Третья ступень соответствует термическому разложению уранилсульфата и протекает в температурном интервале от 480 до 710 К, по схеме:



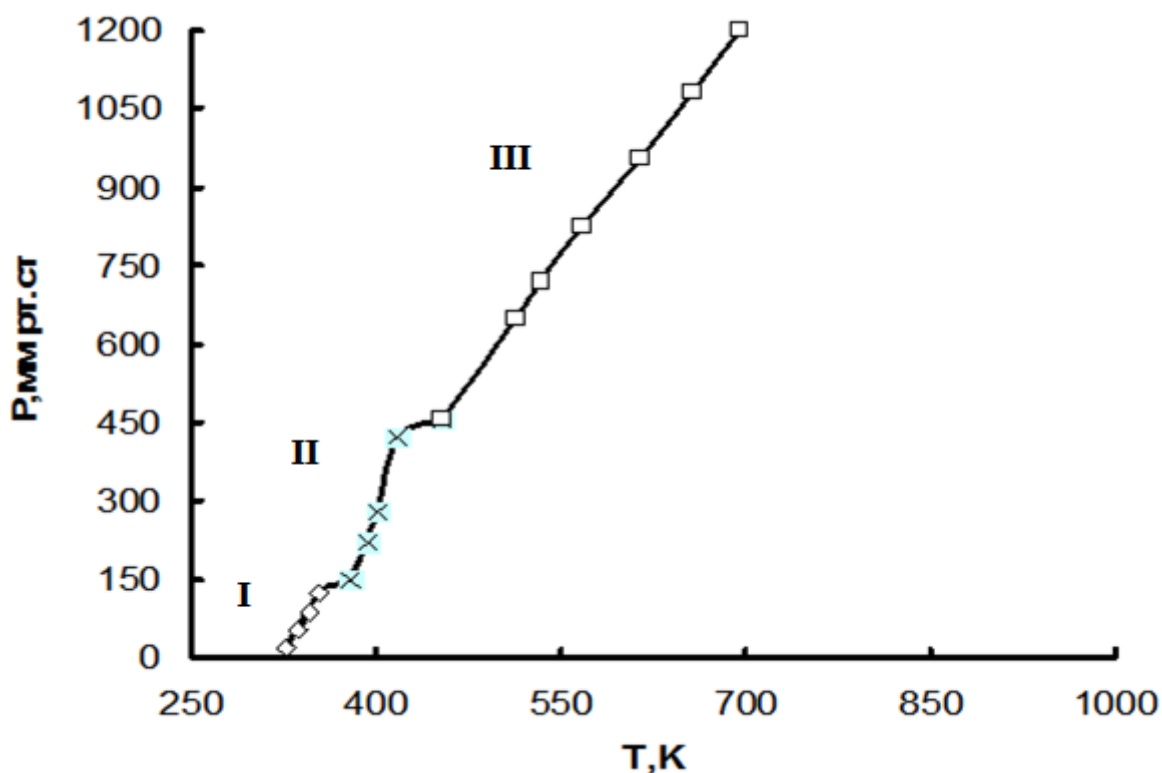


Рисунок 3.6 - Зависимость давления парообразных продуктов при дегидратации и разложении $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

После окончания процесса дегидратации исходного образца при температуре 420-430 К происходит полное удаление из мембранной камеры дегидратированной воды. Окончание процесса дегидратации и получение в мембранной камере безводного UO_2SO_4 характеризуется отсутствием давления в системе при повторном нагреве мембраны до температуры 300-430 К.

На рисунке 3.7 приводится найденная зависимость $\lg P$ от обратной температуры для процесса разложения $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

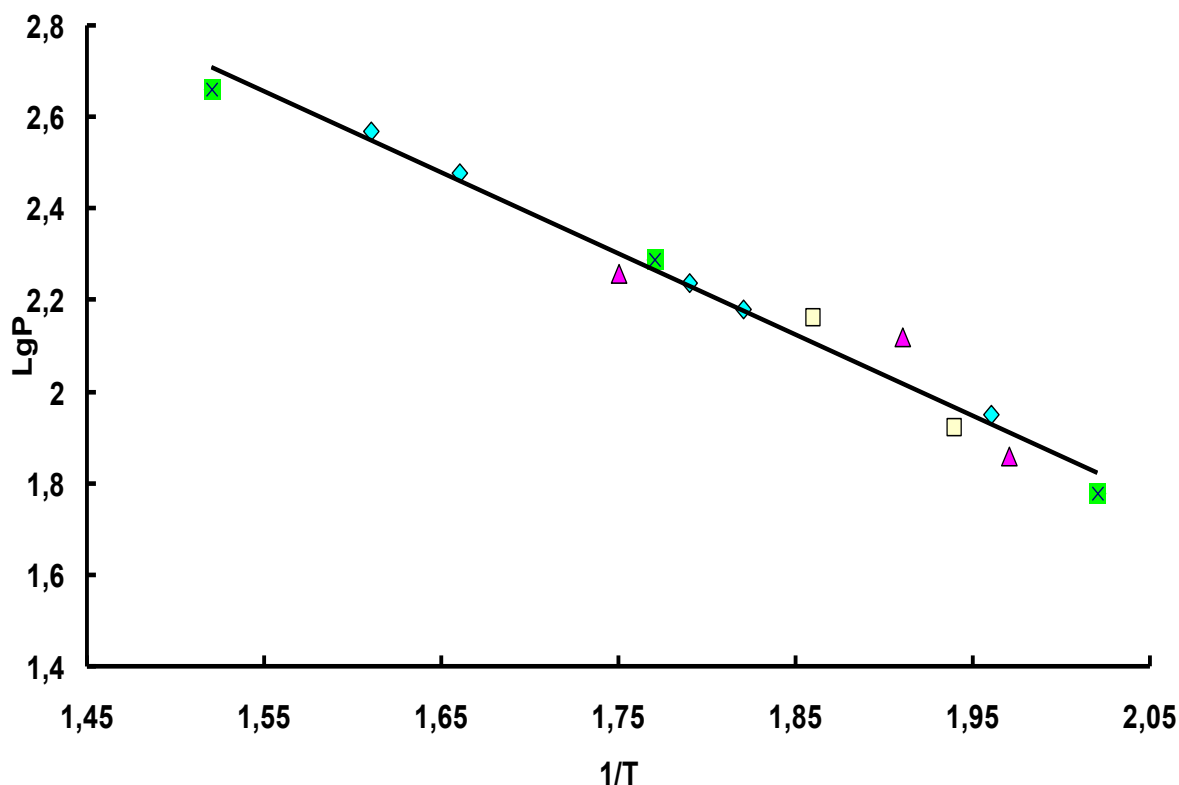


Рисунок 3.7 - Зависимость $\lg P$ от обратной температуры, рассчитанная для процесса разложения $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$.

3.2.2. Термодинамические характеристики процессов дегидратации и термического разложения $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$

Процессы дегидратации и термического разложения $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ в равновесных условиях исследованы с применением тензиметрического метода. Результаты исследования изображены на рисунках 3.6-3.7 и представлены в таблицах 3.8-3.9.

По полученным экспериментальным данным, представленным в виде зависимости $\lg P = f(1/T)$ (рисунки 3.6 и 3.7) составлены уравнения прямых линий и рассчитаны отдельные ступени исследованных процессов (таблица 3.10).

Таблица 3.8 – Рассчитанные значения температуры и давления пара процесса дегидратации $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$

№	P, мм рт.ст.	T, К	t, °C	lgP	1/T·10 ³
а) первая стадия					
1.	213	373	100,0	2,681	2,328
2.	173	363	90,0	2,755	2,238
3.	158	361	88,0	2,770	2,199
4.	139	356	83,0	2,805	2,143
5.	128	356	83,0	2,809	2,107
6.	121	356	83,0	2,809	2,083
7.	104	349	76,0	2,865	2,017
8.	51	345	72,0	2,899	1,708
9.	62	343	70,0	2,916	1,792
10.	43	340	67,0	2,941	1,634
11.	65	339	66,0	2,950	1,813
12.	56	337	64,0	2,967	1,748
13.	25	329	56,0	3,040	1,398
14.	19	327	54,0	3,058	1,279
б) вторая стадия					
1.	857	417	144	2,933	2,398
2.	623	407	134	2,795	2,457
3.	432	399	126	2,636	2,506
4.	313	389	116	2,496	2,571
5.	231	388	115	2,364	2,577
6.	384	391	118	2,584	2,558
7.	298	391	118	2,474	2,558
8.	140	383	110	2,146	2,611
9.	69	382	109	1,839	2,618
10.	74	381	108	1,869	2,625

Таблица 3.9 – Рассчитанные значения температуры и давления пара процесса термического разложения UO_2SO_4

№	P, мм рт.ст.	T, К	t, °C	lgP	1/T·10 ³
1.	521	703	430	2,717	1,423
2.	503	679	406	2,702	1,473
3.	453	658	385	2,656	1,520
4.	374	623	350	2,573	1,605
5.	299	603	330	2,476	1,658
6.	423	573	300	2,623	1,745
7.	202	573	300	2,305	1,745
8.	183	573	300	2,263	1,745
9.	194	565	292	2,288	1,770
10.	179	563	290	2,253	1,776
11.	174	557	284	2,241	1,795
12.	178	551	278	2,250	1,415
13.	152	548	275	2,189	1,825
14.	146	537	264	2,164	1,862
15.	132	523	250	2,121	1,912
16.	84	516	243	1,924	1,938
17.	89	509	236	1,949	1,965
18.	73	508	235	1,863	1,969
19.	58	508	235	1,763	1,969
20.	60	494	221	1,778	2,024
21.	39	478	205	1,591	2,092

Таблица 3.10 - Термодинамические характеристики ступеней и коэффициенты уравнений барограмм процессов дегидратации и разложения $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Схема процесса	$\Delta T, \text{K}$	Термодинамические характеристики процесса*			$\lg P_{\text{атм.}} = B - A/T \cdot 10^3$	
		$\Delta G_T^0,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S_T^0,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta H_T^0,$ кДж·моль ⁻¹	A±0,02	B±0,05
а) процесс дегидратации						
3.8	325-370	2,300±0,3	33,810±0,5	13,340±0,3	2,920	7,390
3.9	380-420	1,500±0,3	49,590±0,5	20,360±0,3	4,450	10,840
б) процесс разложения						
3.10	480-710	2,400±0,3	8,500±0,5	6,490±0,3	1,420	1,860
* - величины определены при условии протекания процесса.						

3.2.3. Рентгенофазовый анализ тригидратоуранилсульфата и продуктов его пиролиза

Исследования проводили при помощи рентгенофазового анализа на модернизированном приборе ДРОН-3М с гониометрическим устройством НСГ (CuK_α -излучения). В качестве наилучшего сочетания использовали рекомендации [106] с выбором излучения ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) CuK_α -излучение с никелевым фильтром для неорганических соединений. Дебаеграммы, полученные рентгенофазовым анализом, обрабатывали аналитически с использованием метода Хесса-Липсона. Образцы приготовили в боксе во избежание попадания соединений в окружающую среду, нанесли на пластинку из оргстекла ровным слоем, накрывали тефлоновой пленкой и для исключения попадания доступа воздуха к веществу закрывали подогнанным по диаметру кольцом из оргстекла.

Результаты исследования РФА исходных кристаллогидратов $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представлены на рисунке 3.8.

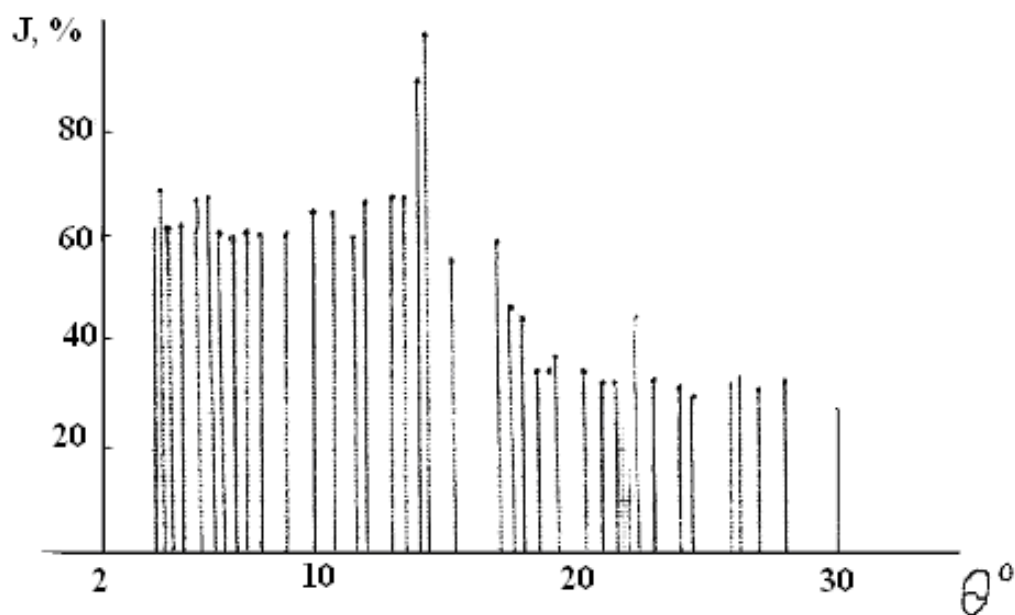


Рисунок 3.8 - Рентгенограмма исходного кристаллогидрата тригидратоуранилсульфата.

На основании тензиметрических данных в изотермических условиях получены продукты термического разложения тригидратоуранилсульфата при выдержке во времени в течение 48 ч, при температурах свыше 700 К. Результаты РФА дебаеграмм продукта термического разложения уранилсульфата приведены на рисунке 3.9 и таблицах 3.11-3.12.

После разложения исходных продукта кристаллогидрата тригидратоуранилсульфата (рисунок 3.8) на рентгенограмме (рисунок 3.9) наблюдаются изменения в области от 2 до 30 θ° , что, вероятно, свидетельствует об образовании закиси урана и оксидов.

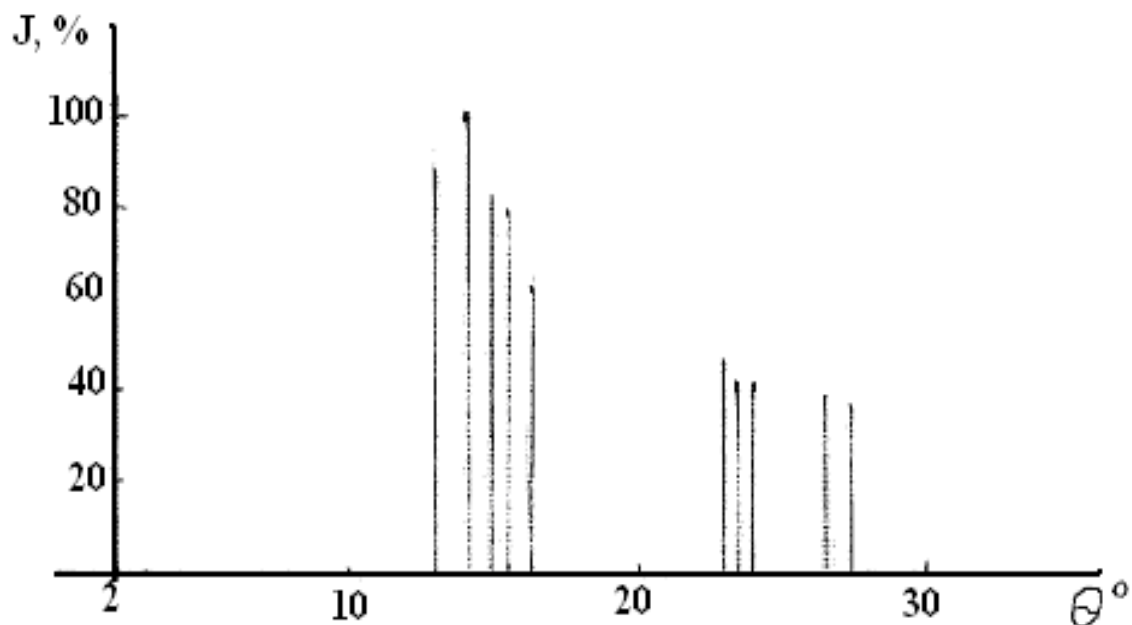


Рисунок 3.9 - Рентгенограмма продуктов разложения кристаллогидрата тригидратоуранилсульфата.

Таблица 3.11 - Результаты РФА дебаеграммы тригидратоуранил-сульфата

п/н	I, %	Θ° , град	Sin Θ	d/n
1	2	3	4	5
1	62,2	4°0′	0,0698	11,0458
2	70,3	4°18′	0,0750	10,2800
3	62,5	4°42′	0,0819	9,4139
4	62,5	4°54′	0,0854	9,0281
5	63,4	5°6′	0,0889	8,6726
6	63,4	5°12′	0,0906	8,5099
7	63,1	5°21′	0,0941	8,1934
8	63,4	5°27′	0,0958	8,0480
9	63,8	5°36′	0,0976	7,8995
10	63,8	5°39′	0,0985	7,8274
11	68,1	5°51′	0,1022	7,5440
12	68,0	6°9′	0,1072	7,1921
13	66,0	6°24′	0,1115	6,9147
14	64,0	6°33′	0,1141	6,7572
15	62,2	6°51′	0,1192	6,4681
16	62,5	6°55′	0,1198	6,4030
17	60,3	7°15′	0,1262	6,1014
18	63,1	7°27′	0,1297	5,9674
19	62,5	7°36′	0,1320	5,8409
20	62,5	7°48′	0,1357	5,6816

1	2	3	4	5
21	62,8	8°6′	0,1409	5,4719
22	62,5	8°27′	0,1470	5,2448
23	63,1	8°48′	0,1530	5,0392
24	62,5	9°0′	0,1544	4,9874
25	65,3	9°30′	0,1564	4,9296
26	66,2	9°48′	0,1650	4,6727
27	66,2	10°	0,1702	4,5299
28	66,2	10°24′	0,1736	4,5299
29	66,2	10°36′	0,1805	4,2714
30	66,2	10°48′	0,1874	4,1141
31	61,5	10°54′	0,1881	4,0988
32	68,1	11°90′	0,1908	4,0408
33	69,0	12°	0,2022	3,8130
34	70,0	12°36′	0,2079	3,7085
35	69,0	12°42′	0,2181	3,5350
36	92,0	13°	0,2198	3,5077
37	100,0	14°30′	0,2250	3,4266
38	57,0	15°30′	0,2504	3,0790
39	60,0	17°12′	0,2772	3,4266
40	43,0	17°24′	0,2990	2,9405
41	48,1	17°51′	0,3068	0,5785
42	44,7	17°59′	0,3090	2,5130
43	35,3	18°42′	0,3206	2,2743
44	35,6	18°52′	0,3231	2,4048
45	36,2	19°6′	0,3272	2,3146
46	32,5	19°24′	0,3222	2,4003
47	38,1	19°39′	0,3360	2,3936
48	35,6	20°39′	0,3363	2,3929
49	34,6	20°51′	0,3558	2,2946
50	33,8	21°	0,3558	2,2925
51	33,1	21°48′	0,3565	2,1669
52	46,5	22°33′	0,3572	2,1608
53	44,7	22°38′	0,3584	2,1512
54	32,1	22°48′	0,3875	1,9886
55	32,1	24°36′	0,4163	1,8520
56	30,3	24°42′	0,4179	1,8449
57	33,1	26°8′	0,4404	1,8420
58	34,3	26°30′	0,4462	1,7279
59	32,1	27°	0,4540	1,6982
60	33,1	27°12′	0,4571	1,6867
61	33,8	27°18′	0,4586	1,6812
62	35,6	27°21′	0,4607	1,6735

1	2	3	4	5
63	34,0	27°23′	0,4612	1,6735
64	33,8	28°	0,4695	1,6421
65	32,5	28°15′	0,4726	1,6314
66	29,0	28°45′	0,4802	1,6055
67	28,7	30°18′	0,5045	1,5282
68	27,0	30°48′	0,5120	1,5117
69	25,6	30°50′	0,5123	1,5020
70	28,7	30°55′	0,5664	1,3612

Таблица 3.12 - Результаты РФА дебаеграммы продуктов термического разложения UO_2SO_4 при 700 К

п/н	I, %	Θ° , град	Sin Θ	d/n
1	98,0	13°	0,2250	3,4266
2	100,0	14°12′	0,2453	3,1430
3	82,0	15°	0,2588	2,9791
4	79,0	15°54′	0,2740	2,8138
5	62,0	16°45′	0,2882	2,6752
6	45,2	23°12′	0,3939	1,9573
7	42,0	23°51′	0,4043	1,9131
8	43,0	24°33′	0,4155	1,8550
9	39,0	26°51′	0,4517	1,7068
10	38,0	27°39′	0,4641	1,6612

3.3. Термическое разложение и термодинамические характеристики нитратов тория (IV)

В литературе приведены сведения о процессах дегидратации и обобщенной схеме термического разложения нитратов тория (IV) [103-105, 107-109], также рассмотрены вопросы полной дегидратации исходных образцов с получением безводных нитратов тория (IV) .

После изучения полной дегидратации исходных образцов и получения безводных нитратов тория (IV) был исследован процесс термического разложения

нитратов тория (IV) в равновесных условиях с использованием тензиметрического метода с мембранным нуль-манометром [94, 95]. Давление в мембранной камере составляло ± 100 Па, а температура измерялась с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

Каждая фигуративная точка для достижения в системе равновесия, на кривой зависимости давления пара от температуры (барограмма) выдерживалась до постоянного значения давления в мембране в течение 24-30 ч, в камере поддерживались изотермические условия.

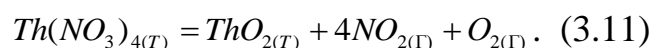
Полученные результаты в виде зависимости $\lg P$ от обратной температуры обрабатывались методом наименьших квадратов с использованием t -значения коэффициента Стьюдента при доверительном уровне свыше 95% [110].

Термодинамические характеристики процесса разложения нитратов тория (IV) рассчитывались по полученным уравнениям прямых линий. Расчеты проводили, учитывая число молей (n) газообразных продуктов реакции по следующим формулам:

$$K_p = P^n; \lg K_p = n \lg P; \Delta G = -RT \cdot \lg K_p \text{ и } \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где также учитывалась аддитивность термодинамических характеристик процессов разложения, протекающих параллельно.

После дегидратации $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ в равновесных условиях при температурах в пределах от 425 до 430 К были получены образцы нитрата тория (IV), которые затем подвергались термическому разложению. Выявлено, что при температурах от 430 до 470 К $Th(NO_3)_4$ разлагается по схеме:



Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 3.13, в виде рисунка 3.10 представлены в виде зависимости $\lg P$ от обратной температуры, из которых было рассчитано уравнение прямой линии барограммы процесса (3.11).

$$\lg P_{\text{ат}} = (6.05 \pm 0.07) - \frac{(2.85 \pm 0.003)}{T} \cdot 10^3$$

при температурах от 430 до 470 К.

По уравнению (3.11) рассчитаны термодинамические характеристики процесса, учитывающие число молей газообразных продуктов, (3.11):

$$\Delta H_T^0 = 273,1 \pm 8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S_T^0 = 579,6 \pm 17 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Используя справочные данные [110, 111] и полученные нами значения, для индивидуального соединения $Th(NO_3)_4$ рассчитаны термодинамические характеристики:

$$\Delta_f H_{T_{\text{экспер.}}}^0 = -1366.3 \pm 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (литература - } -1461.47 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$S_{T_{\text{экспер.}}}^0 = 651.0 \pm 23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \text{ (литература – отсутствует).}$$

Таблица 3.13 - Значения давления температуры и пара процесса термического разложения $Th(NO_3)_4$

n	T, К	P _{общ} , Па	t, °C	LgP (y)	1/T (x)	x·y	x ²
1.	458	455	185	2.658011397	2.18340	5.80351	4.76726
2.	451	560	178	2.748188027	2.21729	6.09354	4.91639
3.	451	428	178	2.631443769	2.21729	5.83468	4.91639
4.	445	470	172	2.672097858	2.24719	6.00471	5.04986
5.	443.5	245	170.5	2.389166084	2.25479	5.38707	5.08408
6.	441	298	168	2.474216264	2.26757	5.61046	5.14189
7.	432	33	159	1.518513940	2.31481	3.51507	5.35836
8.	431	275	158	2.439332694	2.32018	5.65970	5.38326
9.	423	124	150	2.093421685	2.36406	4.94898	5.58880
10.	418	22	145	1.342422681	2.39234	3.21153	5.72331

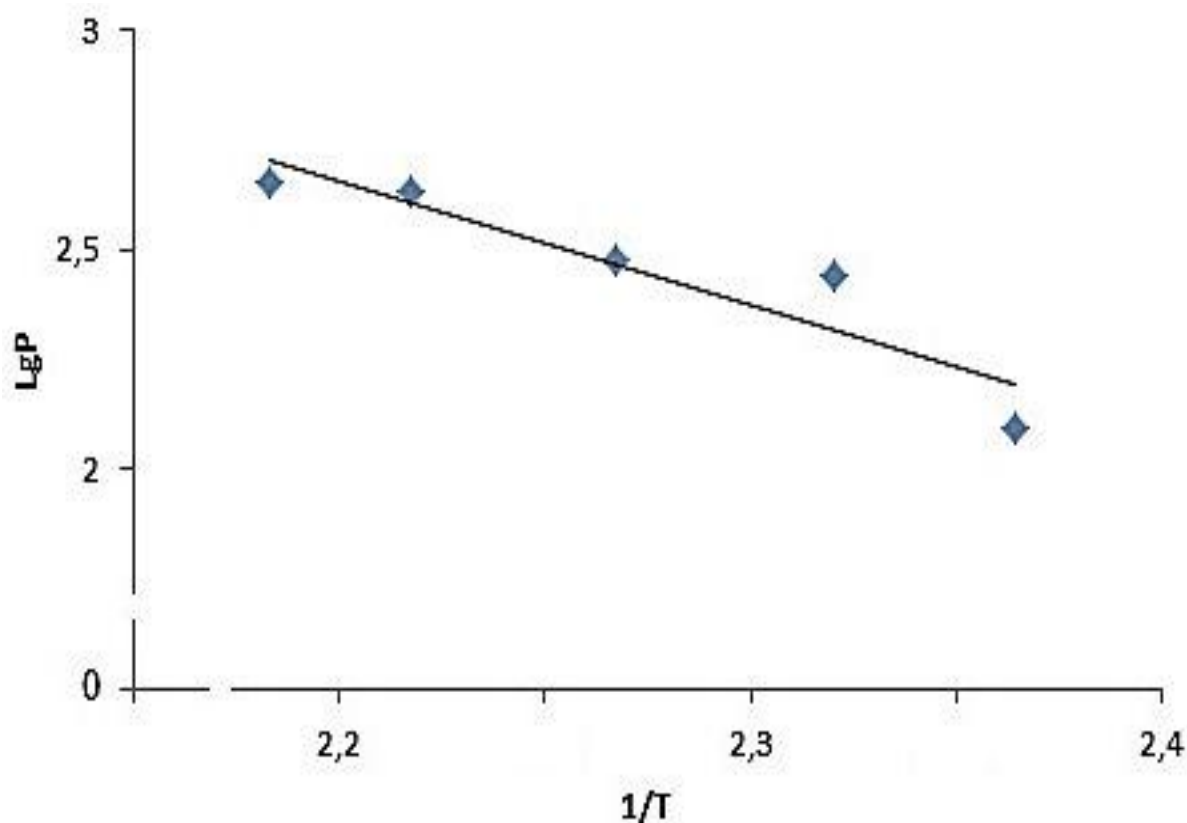


Рисунок 3.10 - Зависимость $\lg P$ от обратной температуры процесса термического разложения $Th(NO_3)_4$.

3.4. Метод Фурье-спектроскопии

Метод Фурье-спектроскопии является широко применяемым методом оптической спектроскопии. Отсутствие диспергирующего элемента отличает его от классического метода. При использовании метода Фурье-спектроскопии сначала в исследуемом объекте регистрируется интерферограмма, затем вычисляется спектр объекта путем Фурье-преобразования.

Метод Фурье-спектроскопии имеет более высокую, чем призменные или дифракционные приборы величину отношения сигнал/шум. Он позволяет одновременно проводить регистрацию всего исследуемого спектра, характеризуется высокой точностью определения в спектре волновых чисел, использует большие телесные углы, как у приемника, так и у источника, позволяет при постоянном и высоком спектральном диапазоне пропускать большее количество энергии.

На рисунке 3.11 представлена оптическая схема Фурье-спектрометра.

Видимый диапазон в Фурье-спектрометре сканируется несколькими способами, одним из наиболее простых является сканирование давлением. При сканировании давлением используют кювету, в которую непрерывно через капилляр напускается воздух. Для того, чтобы связать определенную величину разности хода с зарегистрированным отсчетом, в интерферограмме параллельно снимается опорная интерферограмма и излучение He-Ne лазера.

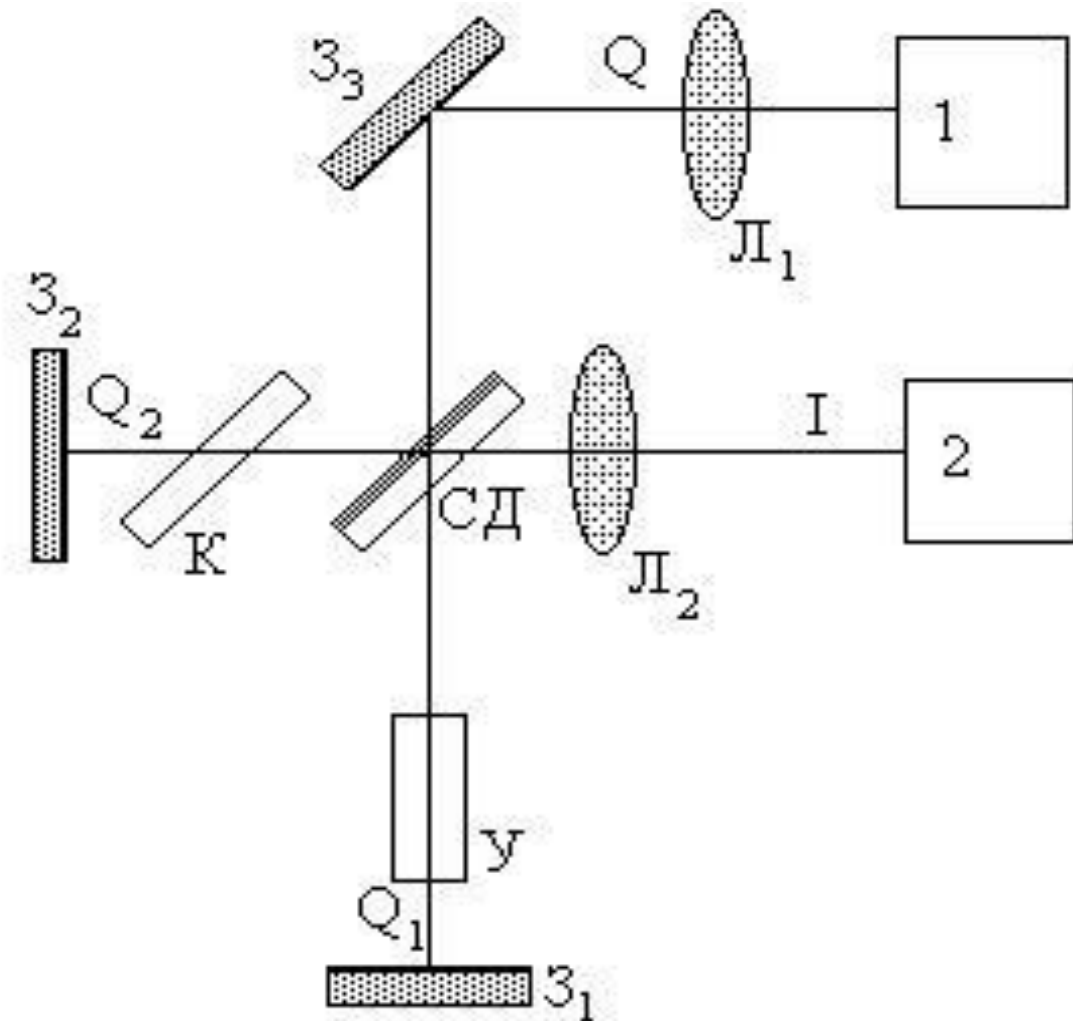


Рисунок 3.11 - Оптическая схема Фурье-спектрометра. 1 - источник света; 2 – фотоприемник; 3 – зеркала; С.Д. - светоделитель; К – компенсатор; У - устройство изменения разности хода; Л – линзы.

3.4.1. Интерференционная картина

Интерференция происходит в том случае, когда отразившиеся от зеркал два луча при определенной разности хода накладываются после светоделителя. Положение плоскости локализации интерференционной картины, а также результат интерференции (кольца равного наклона) зависят от взаимного расположения зеркал, наличия рисующей оптики, условий освещения светоделителя и других факторов.

Интерферограммой является сигнал, регистрируемый фотоприемником, зависящий от разности хода.

В настоящей работе применяли Фурье-спектрометр типа HazMatID (США) (рисунок 3.12). Результаты исследования гексагидратоуранилнитрата представлены на рисунке 3.13.

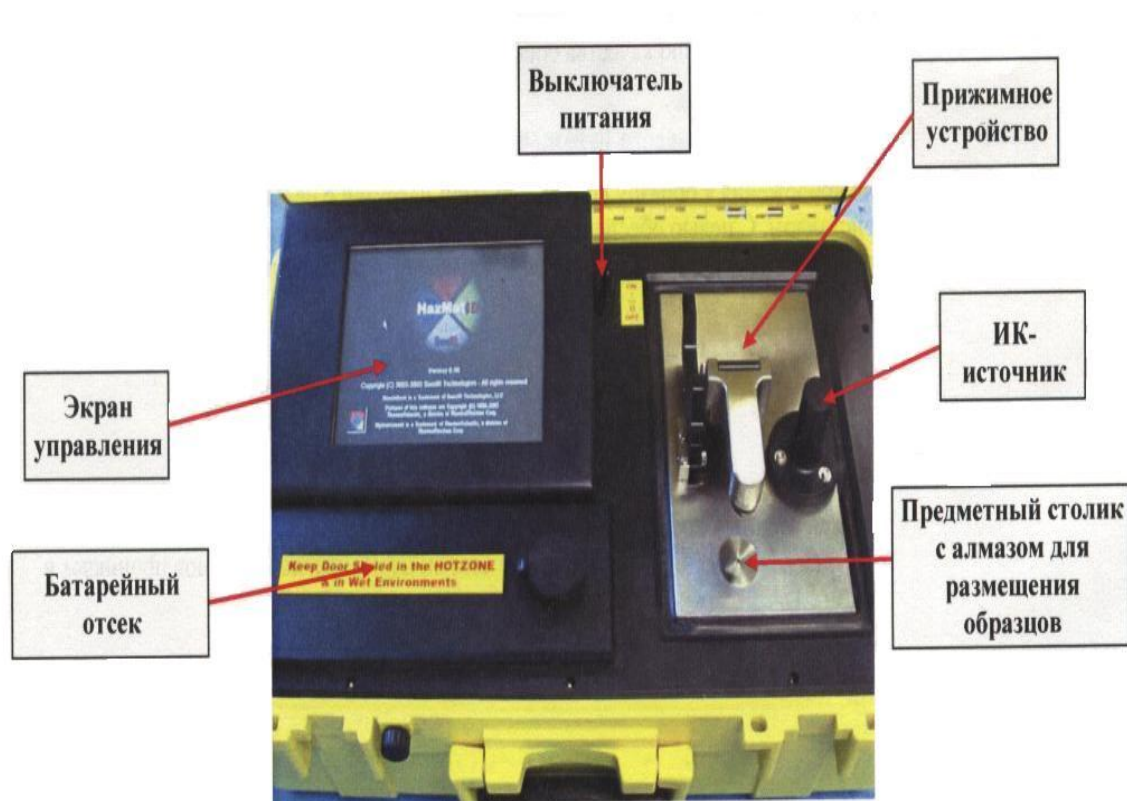


Рисунок 3.12 - Схема Фурье-спектрометра типа HazMatID.

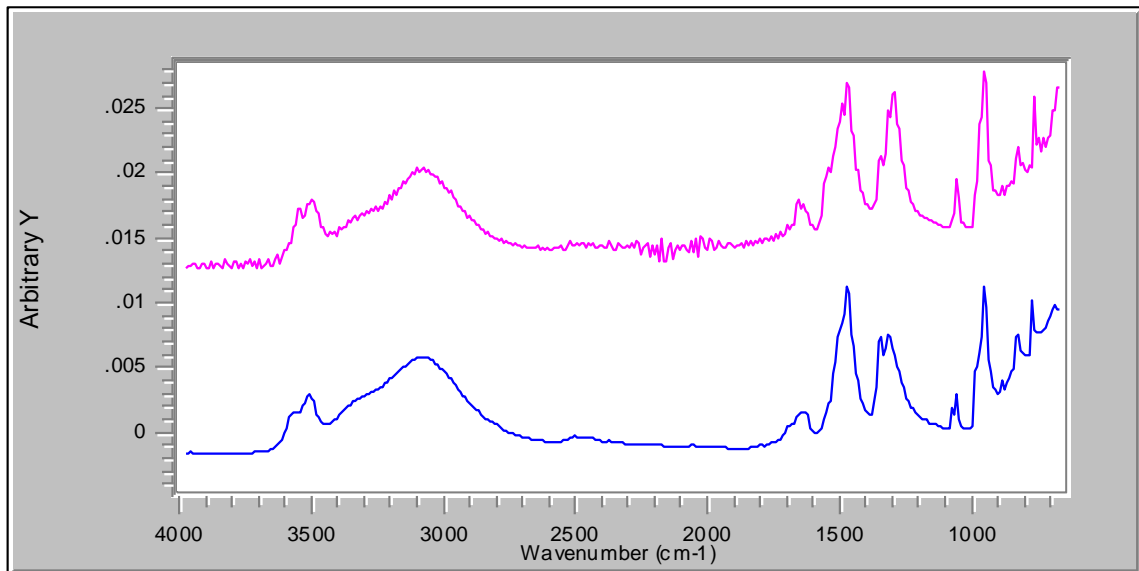


Рисунок 3.13 - Результаты исследования гексагидратоуранил нитрата на Фурье-спектрометре.

Как видно из рисунка 3.13, расщепление ряда полос в спектрах свидетельствует о присутствии двух неидентичных нитратных групп в кристалле. В ИК-спектрах колебания $\nu_1(\text{ONO}_2)$ отмечаются дублетом при 1450 и 1490 cm^{-1} . В ИК-поглощении колебания $\nu_2(\text{ONO}_2)$ проявляются дублетом 1054 cm^{-1} (A_1+B_2) и 1045 (A_1+B_2). Колебания $\nu_4(\text{ONO}_2)$ отмечаются двумя полосами 1305 и 1340 cm^{-1} (тип B). Отмечено, что другие типы колебаний нитратных групп проявлены в спектрах синглетно.

В ИК-спектре очень слабая полоса 868 cm^{-1} (A_1+B_2) соответствует колебанию ν_1 уранила. Дублет в виде полос поглощения при 940 (A_1) и 960 (A_2) cm^{-1} соответствует в ИК-спектре колебанию ν_3 (UO_2^{2+}). В полученных спектрах в структуре $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно различить молекулы воды со сравнительно слабой ($\nu_2=1630$ и $\nu_3=3600$ cm^{-1}) и сильной (полосы 1685 и 3200 cm^{-1}) водородными связями.

Полученные результаты по проявлению внутрикислечных колебаний уранилнитрата хорошо согласуются с предложенной Тейлором и Мюллером структурой кристалла [112].

В результате проведенных исследований можно констатировать, что структура гексанидратуранилнитрата представлена следующей формулой: $[\text{UO}_2]^{2+}[\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2^-$, что подтверждено данными Фурье-спектromетрии.

3.5. Термодинамические характеристики индивидуальных ураниловых соединений

Для расчета термодинамических характеристики гидратов и обезвоженных сульфата- и нитрата-уранила были использованы справочные значения [113-118] для компонентов рассматриваемых систем, а также полученные по результатам экспериментов термодинамические характеристики изученных процессов термического разложения и дегидратации $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Расчеты термодинамических характеристики гидратов и обезвоженных сульфата- и нитрата-уранила проводились по схеме, предложенной в настоящей работе в условиях протекания исследованных процессов. Результаты расчетов представлены в таблице 3.14.

При расчетах использовались справочные данные стандартных термодинамических характеристик соединений, представленные в рассматриваемых системах.

При отсутствии значений теплоемкости соединений и их зависимостей от температуры нет возможности учесть влияния температуры на значения термодинамических характеристик, особенно для гидратов уранилатов, обладающих большими значениями энтропии.

Таблица 3.14 – Термодинамические характеристики индивидуальных ураниловых соединений

Соединение	Схема процесса	Термодинамические характеристики			
		S_T^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		$-\Delta_f H_T^0$, кДж·моль ⁻¹	
		эксперимент	литература	эксперимент	литература
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	(3.3)	894±42	528	2971±25	3200,4
			505,4±2,5		3167,7±2,5
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	(3.4)	624±42	-	2460±25	-
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	(3.5)	550±42	419	1890±25	1989
UO ₂ (NO ₃) ₂	(3.6)	520±45	209	1177±35	1390±29
			276		1353±3
UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O	(3.8)	637,3±42	264	2383,1±25	2791,8
UO ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	(3.9)	482±42	-	2128±25	-
UO ₂ SO ₄	(3.10)	347±42	155	1624±25	1889,1

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Актуальность тематики диссертационного исследования обусловлена широким спектром задач, связанных с реализацией и эффективным решением проблемы обеспечения эффективной эксплуатации территорий с накопленными природными радионуклидами на стадии обеспечения экологической безопасности, так и при организации технологических процессов рециклинга урана и сопутствующих редкоземельных элементов из хвостохранилищ горно-химических предприятий по добыче и переработке урановых руд.

Масштаб этой проблемы, безусловно, имеет мировой характер.

Национальные доклады стран-членов Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами содержат разделы с программами работ по консервации и реабилитации территорий хвостохранилищ. При обращении с радиоактивными отходами; накопленными в поверхностных водоемах-хранилищах жидкими радиоактивными отходами и хвостохранилищах, используются технические средства и организационные мероприятия, направленные на предотвращение облучения персонала и населения.

Декларируется, что каждая договаривающаяся сторона для эффективной защиты населения и окружающей среды принимает соответствующие меры. На национальном уровне необходимо применение соответствующих методов защиты, утвержденных в рамках своего национального законодательства соответствующим регулирующим органом, должным образом учитывающим одобренные на международном уровне критерии и нормы.

В мировой практике примером выполнения масштабных работ по обеспечению безопасности является только Советско-Германское акционерное общество «Висмут» в Германии. За весь срок эксплуатации добыто 218 тыс. т урана, объем хвостов перерабатывающих предприятий составляет более 280 млн. т, объем забалансовых руд и загрязненных пород - до 400 млн. т, площадь

нарушенных земель - 37 км², суммарный объем освоенных капитальных вложений на рекультивационные мероприятия - до 6,5 млрд. Евро.

В Российской Федерации и Республике Таджикистан специальные меры по обеспечению радиационной безопасности населения, общего снижения риска воздействия радиации и улучшения экологической ситуации на загрязненных участках территории предусмотрены Федеральным законом России «О специальных экологических программах реабилитации радиационно загрязненных участков территории» и законом Республики Таджикистан «Об обращении с радиоактивными отходами».

Решение указанных проблем для Республики Таджикистан требует учета дополнительных угроз, связанных с нахождением объектов в сейсмоопасных зонах, близостью водной артерии (река Сырдарья), а также значительным риском селевых потоков.

Решение этих масштабных проблем, безусловно, требует разработки новых подходов, основанных на научно обоснованных физико-химических принципах и критериях, позволяющих разработать технологические основы получения урановых концентратов из отходов урановой промышленности.

Разработка технологических схем по переработке отходов урановой промышленности и исследований процессов выделения урана из урансодержащих отходов, а также способов выделения уранового концентрата природными сорбционными материалами, безусловно, является крайне актуальной и своевременной задачей.

Для достижения поставленной цели нами инициированы и решены задачи, к основным из которых необходимо отнести обоснование химико-технологических процессов максимально эффективного извлечения урана из отходов и урансодержащих шахтных и дренажных вод. Обоснование выбора сорбентов для очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод по результатам исследования физико-химических процессов сорбции урана. Безусловно, к важному направлению исследований необходимо отнести и выявление

оптимальных параметров технологического процесса извлечения уранового концентрата, таких, как рН среды, температура и концентрация растворов.

К основной задаче диссертационной работы также относятся новые полученные результаты термического распада ториевых и уранильных соединений и сравнительная оценка термодинамических характеристик некоторых других соединений актиноидов.

В качестве новых результатов нами на основе изучения физико-химических основ переработки урановых руд и радиоактивных отходов, а также свойств и структуры сорбционных материалов установлены оптимальные условия извлечения концентратов урана из руд и урансодержащих вод. Разработаны технологические схемы извлечения U_3O_8 с применением реагентов широкого спектра, экономически эффективных для условий Республики Таджикистан. Кроме того, исследован процесс термического распада торий- и уранильных соединений на основе комплексного определения их термодинамических характеристик.

Новизна результатов диссертационной работы подтверждается Национальным патентно-информационным центром Республики Таджикистан, оформившим по результатам диссертационной работы патент:

1. Патент ТҶ 801 «Способ дегидратации уранильных соединений».

Нами использовались только аттестованные методики, а результаты исследований получены в аккредитованных испытательных и измерительных лабораториях. Кроме того, все промежуточные и общие выводы согласуются с радиационными и физико-химическими данными многолетнего мониторинга состояния хвостохранилищ.

Практическая значимость данной работы заключается в том, что на основании результатов исследований разработаны и внедрены новые материалы и технологии, позволяющие повысить безопасность хвостохранилищ горно-химических предприятий по добыче и переработки урановых руд:

- технология выделения урана из шахтных и дренажных вод (акт полупромышленных испытаний технологии Государственного предприятия

«Востокредмет» и Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ от 10.06.2011);

- природный сорбент из растительного сырья - скорлупы урюка для получения желтого кека – U_3O_8 .

По результатам проведенных исследований получены экспериментальные данные, позволяющие для получения урановых концентратов рекомендовать местные сырьевые ресурсы Таджикистана.

Рассмотрена переработка отходов урановой промышленности, выделения урана из урансодержащих руд Таджикистана, а также его извлечения из урансодержащих природных вод. На основе паспортизации всех хвостохранилищ северного Таджикистана и проведенных исследований выявлено, что «Карта 1-9» является наиболее целесообразной для вторичной переработки из существующих техногенных отходов.

Рентабельность переработки отходов зависит от ряда факторов: стоимости урана на мировом рынке, возможности транспортировки, доступности серной кислоты и т.д. Для извлечения урана из руд и отходов урановой промышленности существует ряд способов переработки отходов, требующих высоких экономических затрат. В связи с этим, получение закиси-окиси урана по усовершенствованной технологии является целью нашего исследования.

Исследованы характеристики дренажных и шахтных вод отходов урановой промышленности. Показана целесообразность выделения оксида урана (желтого кека) из дренажных и шахтных вод месторождения Киик-Тал и г.Истиклола.

Для извлечения урана из дренажных и шахтных вод предложено использование природного сорбента – скорлупы урюка и изучена кинетика данного процесса. Выявлена бифункциональность сорбента из растительного сырья.

Исследован процесс сернокислотного разложения из техногенного хвостохранилища «Карта 1-9», а также кинетика процесса. Проведенные исследования дают возможность выбора рационального режима извлечения урана

из хвостов и раскрывают механизм протекания процесса их сернокислотного разложения.

На рисунке 4.1 представлены результаты исследования извлечения урана из различных сырьевых ресурсов Таджикистана, из которого видно, что извлечение урана из руды и отходов и при кислотном разложении составляет свыше 93% [97].

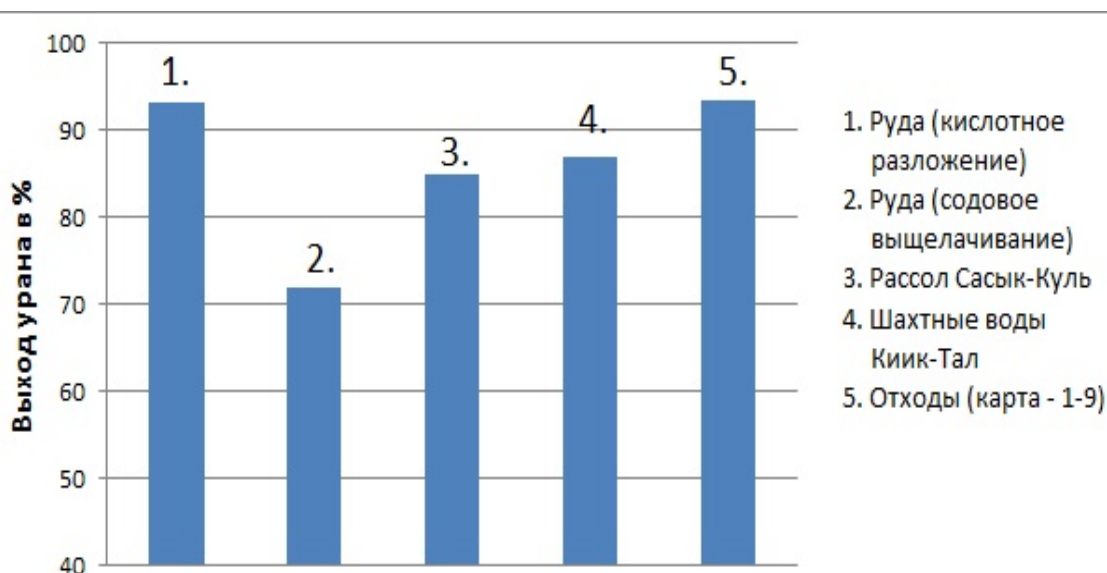


Рисунок 4.1 - Извлечение урана из различных сырьевых ресурсов Таджикистана.

Изучен процесс термического разложения нитратов тория (IV) и уранила, также сульфата уранила. Методом тензиметрии в равновесных условиях выявлены температурные интервалы, схемы и установлен характер всех стадий процесса. Отмечается, что процесс термического разложения сульфата уранила и нитрата тория протекает одноступенчато, а нитрата уранила – в две ступени. Разложение исходного нитрата уранила во второй ступени включает два параллельно протекающих процесса разложения UO_3 и NO_2 .

Изучены кривые зависимости давления парообразных продуктов разложения. Для отдельных ступеней процесса разложения составлены уравнения, по которым рассчитаны термодинамические характеристики процесса выделения индивидуальных уранила, сульфата уранила и нитратов тория (IV).

В работе дана сравнительная характеристика лантаноидов и актиноидов, так как что в урансодержащем растворе присутствуют лантаноиды.

Рассмотрен сравнительный анализ термодинамических характеристик лантаноидов и актиноидов [119].

Наряду со схожестью свойств отмечаются существенные различия между гомологическими рядами соединений лантаноидов и актиноидов при увеличении атомного номера f-элементов. Лантаноиды в основном проявляют степень окисления (+3), что сохраняется на всем протяжении лантаноидного ряда. У актиноидов отмечаются различные степени окисления. В первой половине ряда актиноиды могут проявлять высокие значения степени окисления, вплоть до (+7), а для члены второй половины ряда актиноидов характерны соединения со степенями окисления (+3), (+2), а также (+1) (для менделевия) [24, 120,121].

Из литературных источников известно образование оксидов лантаноидов и актиноидов со степенью окисления (+2), (+3) и (+4) [24, 120, 121]. Получены и охарактеризованы оксиды лантаноидов La, Ce, Pr, Nd, Sm и Eu, проявляющие степень окисления (+2), также оксиды актиноидов Th, U, Np, Pu и Am со степенью окисления (+2). В работах [120, 122, 123] представлены экспериментальные и расчетные величины энтальпии образования оксидов лантаноидов и некоторых актиноидов со степенью окисления (+3), (+4).

В данной работе получены более полные сведения об энтальпии образования оксидов и комплексных гидридов лантаноидов и оксидов актиноидов, дана их сравнительная характеристика и выявлены общие закономерности в изменениях этой характеристики от порядкового номера металлов. Энтальпия образования указанных оксидов лантаноидов и актиноидов рассчитана полуэмпирическим методом, представленным в [122, 123]. Для расчетов пользовались корреляционным уравнением:

$$\Delta_f H_{298, M'_x O_y}^0 = \Delta_f H_{298, M''_x O_y}^0 + \alpha N_f + \beta S + \gamma'(L_A)(\gamma''(L_B)), \quad (4.1)$$

где: S и L - значения спиновых и орбитальных угловых моментов движения основного состояния ионов лантаноидов и актиноидов, N_f - число f-электронов. A - элементы первой подгруппы и B - элементы второй подгруппы лантаноидов и актиноидов. M' - лантаноиды и актиноиды, за исключением M''M''' – для La и Ac.

Коэффициенты α , β , γ' и γ'' определяют вклад каждого из составляющих в величину энтальпии образования оксидов.

Полученные нами расчетным путем значения коэффициентов уравнения (4.1) представлены в таблице 4.1. Значения коэффициентов показывают влияние каждого члена уравнения (4.1) на величину энтальпии образования оксидов.

Таблица 4.1 - Значения коэффициентов корреляционного уравнения (4.1)

Коэффициенты	Оксиды				
	<i>MeO</i>		<i>Me₂O₃</i>		<i>MeO₂</i>
	Ln	Ac	Ln	Ac	Ac
α	-2.71	-13.93	-5.90	-0.71	-0.71
β	-8.86	-1.29	4.52	22.56	22.56
γ'	-34.50	-9.40	0.25	28.01	30.50
γ''	-36.80	-29.30	-6.07	6.90	79.50

Величины стандартных энтальпий образования оксидов, полученные с использованием уравнения (4.1) представлены в таблице 4.2.

Нами по методу разностей [123] (*) оценены энтальпии образования опорных соединений Ac, Cm и Lr, используемых при расчете полуэмпирическим методом. Расчёт проводили по формуле:

$$\Delta(\Delta fH_{298}) = \Delta fH_{(An_2O_3)} - \Delta fH_{(AnO_3)} = 450.$$

При расчетах брались разности энтальпии образования оксидов Th, U и Np, приведённые в литературных источниках [123], которые позволили установить закономерности изменения энтальпий образования оксидов в зависимости от порядкового номера актиноидов и лантаноидов (рисунок 4.2). Из рисунка 4.2 видно, что эти закономерности имеют идентичный характер и проявляют тетрад-эффект в пределах естественного ряда сходных оксидов актиноидов и лантаноидов [124, 135, 137].

Таблица 4.2 - Значения стандартной энтальпии образования ($-\Delta_f H_{298}^0$) оксидов лантаноидов (Ln) и актиноидов (Ac)

$-\Delta_f H_{298}^0$, к·Дж·моль ⁻¹ ; а - литература, б - расчет								
Ln		LnO	Ln ₂ O ₃	An		AnO	An ₂ O ₃	AnO ₂
La	а	210	1795	Ac	а	168	1756	-
	б	210	1795		б	168	1756	1306*
Ce	а	276	1800	Th	а	-47	-	1226
	б	323	1804		б	225	1660	1205
Pr	а	403	1810	Pa	а	30	-	1109
	б	400	1807		б	258	1592	1133
Nd	а	434	1808	U	а	81	1456	1085
	б	441	1810		б	282	1552	1092
Pm	а	452	-	Np	а	174	1522	1074
	б	448	1814		б	296	1542	1081
Sm	а	554	1826	Pu	а	329	1656	1056
	б	421	1818		б	302	1560	1101
Eu	а	584	1663	Am	а	398	1690	932
	б	484	1698		б	384	1650	1214
Gd	а	260	1820	Cm	а	270	1682	911
	б	260	1820		б	270	1682	1232*
Tb	а	376	1865	Bk	а	354	1694	1021
	б	371	1853		б	385	1674	1006
Dy	а	474	1863	Cf	а	461	1653	858
	б	443	1873		б	457	1672	859
Ho	а	464	1881	Es	а	496	1696	763
	б	478	1883		б	500	1677	792
Er	а	446	1898	Fm	а	512	1694	-
	б	477	1895		б	513	1689	804
Tm	а	527	1889	Md	а	528	1595	-

	б	438	1898		б	497	1708	895
Уб	а	603	1815	No	а	548	1260	-
	б	487	1841		б	550	1660	1210
Lu	а	248	1876	Lr	а	363	1766	-
	б	248	1876		б	363	1766	1316*

В работе также рассчитаны некоторые термодинамические и энергетические характеристики 4f-элементов [125, 130, 133-137]. Установлены процессы десольватации соединений 4f-элементов с общей формулой $Ln(BH_4)_3 \cdot nTГФ$ [126, 138, 139] ($Ln=4f$ -элемент, $n=2\div 3$, ТГФ – тетрагидрофуран). Определены термодинамические характеристики отдельных ступеней десольватации и разложения $Ln(BH_4)_3$. Рассмотрена термическая устойчивость комплексных гидридов 4f-элементов [126, 127-129].

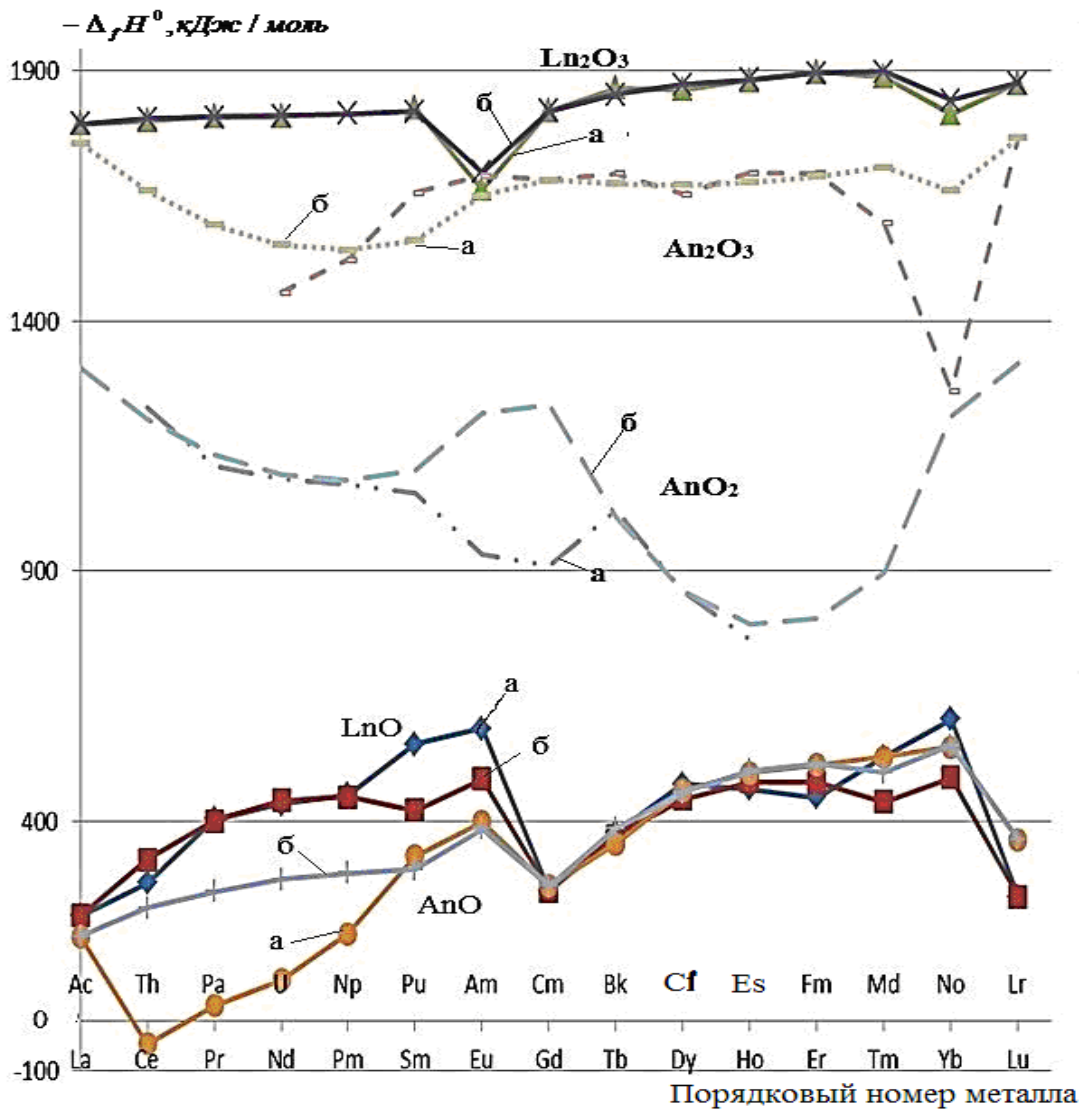


Рисунок 4.2 - Зависимости энтальпии образования оксидов лантаноидов и актиноидов от порядкового номера металлов (а - литературная, б - расчетная).

Из полученных результатов по соединениям 4f-элементов можно сделать вывод, что наблюдаются симбатные изменения, а также увеличение энергии кристаллической решётки комплексов и величин энтальпии образования. Кривые изменения термодинамических свойств проявляют тетрад-эффект с чётким разделением подгрупп лантаноидов в зависимости от порядкового номера 4f-элементов [130-137].

ВЫВОДЫ

1. Систематизированы физико-химические основы выделения урановых концентратов на основе сырьевой базы урановой промышленности Таджикистана. Показаны основы выделения урановых концентратов из отходов и шахтных вод. Определены химический и минералогический составы отходов урановой промышленности, свойства природных урансодержащих шахтных и дренажных вод, показана целесообразность выделения из них урановых концентратов.
2. На основе изучения процессов извлечения из урансодержащих отходов урана проведен радиоэкологический мониторинг хвостохранилищ Таджикистана, изучено разложение хвостов г.Чкаловска и Истиклола серной кислотой. Найдены оптимальные параметры выделения урановых концентратов.
3. Получены кинетические кривые разложения отходов г.Чкаловска и найдена экспериментальная энергия активации, составляющая 6,0 кДж/моль, свидетельствующая о протекании процесса разложения в диффузионной области.
4. Разработана принципиальная технологическая схема переработки отходов хвостохранилища г.Чкаловска «Карта 1-9», состоящая из следующих операций: репульпация песков, выщелачивание, осаждение аммиаком, фильтрация и прокалка с получением жёлтого кека.
5. Изучены сорбционные свойства скорлупы урюка в сравнении с его семенами и плодами, проведены опытно-промышленные испытания сорбционных свойств скорлупы урюка.
6. Тензиметрическим методом изучена термическая стабильность нитрата и сульфата уранила в равновесных условиях, установлены температурный интервал, схемы и характер всех стадий данного процесса. Процесс дегидратации и термического разложения тригидрата сульфата уранила протекает в одну стадию, дегидратация и термическое разложение нитрата уранила – в две ступени. Вторая ступень разложения исходного нитрата

урана состоит из двух параллельно протекающих процессов разложения UO_3 и NO_2 . Для сравнительной оценки также изучены термодинамические характеристики $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$.

7. Дана оценка термодинамических характеристик актиноидов в сравнении с лантаноидами. Установлены закономерности в изменениях энтальпии образования оксидов в зависимости от порядкового номера актиноидов и лантаноидов. Закономерности имеют идентичный характер с проявлением тетрад-эффекта в пределах естественного ряда сходных оксидов лантаноидов и актиноидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеров, Ю.В. Сырьевая база атомной промышленности. События, люди, достижения / Ю.В. Нестеров, Н.П. Петрухин. – М.: АО Атомредметзолото, 2015. – 288 с.
2. Ветров, В.И. Создание предприятий по добыче и переработке урановых руд: в кн.: Создание первой советской ядерной бомбы / В.И. Ветров, В.В. Кротков, В.В. Куниченко. -М.: Энергоиздат, 1995. -С.170-198.
3. Ветров, В.И. Сырьевая отрасль ядерной индустрии: в кн.: Ядерная индустрия России / В.И. Ветров, В.В. Кротков, В.В. Куниченко. - М.: Энергоиздат, 2000. - С.736-800.
4. Круглов, А.К. Как создавалась атомная промышленность в СССР. - 2-е изд., испр. / А.К. Круглов. - М.: ЦНИИАтоминформ, 1995. - 380 с.
5. Живов, В.Л. Уран: геология, добыча, экономика / научный редактор профессор Г.А. Машковцев / В.Л. Живов, А.В. Бойцов, М.В. Шумилин. - М.: РИС «ВИМС», 2012. - 304 с.
6. Пионеры секретного атома (50 лет первенцу атомной промышленности СССР по добыче и переработке урана в Таджикистане, 1945-1995 гг.) / Ю. Фильцев, В. Ларин, З. Разыков [и др.] (исполнитель: А. Зиновьев). - Чкаловск: ПО «Востокредмет» (Таджикистан), 1995. - 69 с.
7. Добыча урана методом подземного выщелачивания / В.А. Мамилов, Р.П. Петров, Г.Р. Шушания [и др.]. - М.: Атомиздат, 1980. -248 с.
8. Бахуров, В.Г. Подземное выщелачивание урановых руд / В.Г. Бахуров, С.Г. Вечеркин, И.К. Луценко. - М.: Атомиздат, 1969.-150 с.
9. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / под ред. акад. Н.П. Лаверова. - М.: Изд-во Академии горных наук, 1998. - 446 с.
10. Горно-химическая технология добычи урана / В.В. Кротков [и др.]. - М.: ГЕОС, 2001. - 368 с.
11. Шаталов, В.В. История подземного и кучного выщелачивания урана и перспектива дальнейшего развития направления в России. В книге:

- Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. -В 2 т. Т.1: Уран / В.В. Шаталов; под ред. М.И. Фазлуллина. - М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2005. - С.15-22.
12. Бойцов, А.В. Развитие горнодобывающего уранового производства в России: в кн.: Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. В 2 т. Т.1: Уран / А.В. Бойцов, В.И. Разумов / под ред. М.И. Фазлуллина. - М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2005. -С.35-40.
 13. Филиппов, А.П. Редокспроцессы и интенсификация выщелачивания металлов / А.П. Филиппов, Ю.В. Нестеров. - М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2009. - 543 с.
 14. Урановые месторождения Таджикистана / З.А. Разыков, Э.Г. Гусаков, А.А. Марущенко [и др.]. - Худжанд: ООО «Хуросон», 2001. - 212 с.
 15. Нестеров, Ю.В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания / Ю.В. Нестеров. - М.: ООО «ЮНИКОР-ИЗДАТ», 2007. - 480 с.
 16. Ковда, Г.А. Технология переработки урановых руд в СССР / Г.А. Ковда, Б.Н. Ласкорин, Б.В. Невский // Советская атомная наука и техника. - М.: Атомиздат, 1987.
 17. Комплексная переработка урановых руд: Разведка и добыча радиоактивного сырья / Б.Н. Ласкорин [и др.] // Атомная наука и техника в СССР. -М.: Атомиздат, 1977.
 18. Переработка бедных урановых руд в СССР / Д.И. Скороваров, Б.Н. Ласкорин, Г.Ф. Иванов [и др.] // Uranium ore processing. - Vienna, 1976. - P.141-153.
 19. Добыча и переработка урановых руд в СССР / Б.Н. Ласкорин, В.А. Мамилов, Ю.А. Корейшо [и др.] // Nuclear power experience. -Vienna. -1983. -V.3. - P.437-449.
 20. Шаталов, В.В. Химия естественных радионуклидов и вопросы защиты окружающей среды / В.В. Шаталов, Б.Н. Ласкорин // Химия урана. -М.: Наука, 1989. -С.17-24.

21. Проблемы развития безотходных производств. Серия: Охрана окружающей среды / Б.Н. Ласкорин [и др.]. –М.: Стройиздат, 1981. -207 с.
22. Технология урана: учебное пособие / Маслов А.А. [и др.]. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – С. 97.
23. Тураев, Н.С. Химия и технология урана / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. - М.: Руды и металлы, 2006. - 396 с.
24. Шевченко, В.Б. Технология урана / В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. - М.: Госатомиздат, 1961. - 330 с.
25. Судариков, Б.Н. Процессы и аппараты урановых производств / Б.Н. Судариков, Э.Г. Раков. - М.: Машиностроение, 1969. - 381 с.
26. Технология урана / Н.П. Галкин, Б.Н. Судариков, У.Д. Верятин [и др.]. - М.: Атомиздат, 1964. - 397 с.
27. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. – М.: Metallurgy, 1993. - 400 с.
28. Захаров, Е.И. Ионнообменное оборудование атомной промышленности / Е.И. Захаров, Б.Е. Рябчиков, В.С. Дьяков. – М.: Электроатомиздат, 1987. - 248 с.
29. Вольдман, Г.М. Основы экстракционных и ионнообменных процессов в гидрометаллургии / Г.М. Вольдман. – М.: Metallurgy, 1982. - 375 с.
30. Громов, Б.В. Введение в химическую технологию урана / Б.В. Громов. – М.: Атомиздат, 1978. - 336 с.
31. Хакимов, Н. Физико-химические и технологические основы переработки отходов урановой промышленности / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов. -Душанбе: Дониш, 2011. -125 с.
32. 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.
33. 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.

34. Черносивтов, Ю.Л. Требования промышленности к качеству минерального сырья / Ю.Л. Черносивтов. - М.: Атомиздат, 1959. - 210 с.
35. Богатырёв, В.Л. Иониты в смешанном слое / В.Л. Богатырёв. – Л.: Химия, 1968. - 280 с.
36. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. - М.: Госхимиздат, 1961.-832 с.
37. Лашинский, А.А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. Справочник / А.А. Лашинский, А.Р. Толчинский. - М.-Л.: Машгиз, 1963.-470 с.
38. Анурьев, В.И. Справочник конструктора-машиностроителя: т. I, II и III / В.И. Анурьев. - М.: Машиностроение, 1978.
39. Хакимов, Н. Физико-химические и технологические основы переработки отходов уранодобывающей промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н. Хакимов. – Душанбе, 2006. – 23 с.
40. 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.
41. 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.
42. 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.
43. 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.

44. 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.
45. Mirsaidov, U. Waste of the Uranium Industry – Valuable Raw Material for Reception of UO_2 and U_3O_8 / U. Mirsaidov, N. Khakimov // International Symposium Uranium Production & Raw Materials for the Nuclear Fuel Cycle: Supply and Demand, Economics, the Environment and Energy Security: Extended Synopses, Vienna, Austria, 20-24 June 2005. – Vienna, 2005. – P. 303-304.
46. Камолов, Д.Д. Извлечение урана из отходов урановой промышленности, термические и термодинамические характеристики полученных урановых соединений: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.Д. Камолов. – Душанбе, 2008. – 19 с.
47. Бобоев, Б.Б. Физико-химические основы миграции урана в системе «дренажные воды – почва» на примере хвостохранилища г.Табошара Республики Таджикистан: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Б.Б. Бобоев. – Душанбе, 2010. – 23 с.
48. Муртазаев, Х. Радиационная ситуация вокруг радиоактивных хвостохранилищ г.Табошара / Х. Муртазаев, Б.Б. Бобоев: материалы конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. – Томск, 2009. – С.382-384.
49. 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.
50. Источники загрязнения реки Сырдарьи естественными и искусственными радионуклидами / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, Х. Муртазаев // Докл. АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т.48. - №9-10. - С.100-104.
51. Хакимов, Н. О возможности переработки отходов урановой промышленности Таджикистана / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов: материалы 6 Международной конференции «Ядерная и радиационная физика». – Алматы, Казахстан, 2007. -С.528-529.

52. Хакимов, Н. О возможности извлечения урана из шахтных вод месторождения Киик-Тал Таджикистана / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т.48. - №9-10. - С.100-104.
53. 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.
54. 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.
55. Мирсаидов, И.У. Исследование сорбционных свойств скорлупы урюка / И.У. Мирсаидов, Н. Хакимов, Х.М. Назаров // Докл. АН Республики Таджикистан. – 2007. - Т.50. - №1. -С.46-50.
56. Конструкционные особенности аппарата для сорбции урана из шахтных и технических вод / С. Гафуров, Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов // Изв. АН Республики Таджикистан. Отделение физ.-мат., хим. и геол. наук. – 2007. - №3 (128). – С.78-82.
57. Ахмедов, М.З. Физико-химические основы накопления радионуклидов в бассейне реки Сырдарья Республики Таджикистан: автореф. дис. ... канд. хим. наук / М.З. Ахмедов. – Душанбе, 2012. – 23 с.
58. Радиоэкологический мониторинг хвостохранилищ Северного Таджикистана / / Н. Хакимов, О.В. Войцехович, В.Я. Саидов [и др.]: материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. – С.207-213.
59. Разработка технологических основ очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана / Н. Хакимов, И.У. Мирсаидов, М.З. Ахмедов, М.С. Пулатов: материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. – С.226-228.
60. Хакимов, Н. Очистка шахтных и дренажных вод от урана / Н. Хакимов, И.У. Мирсаидов, М.З. Ахмедов: материалы республиканской научно-

- практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. – С.238-239.
61. Технология очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод / Н. Хакимов, М.З. Ахмедов, Х.М. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физ.-мат., хим., техн. и геол. наук. -2009. - №2 (135). – С.63-71.
 62. Мирсаидов, У.М. Сорбция урана с помощью скорлупы урюка / У.М. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов, М.З. Ахмедов: материалы Международной конференции «Вопросы потенциального терроризма и борьба с распространением оружия массового уничтожения в Центральной Азии». – Душанбе, 2010. – С.85-89.
 63. Осаждение диураната аммония из десорбата / Х.М. Назаров, Н. Хакимов, Б.Б. Баротов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. -Т.54. - №8. – С.657-660.
 64. Поиск и возможности переработки отходов урановой промышленности / Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2011. - Т.54. -№10. – С.837-840.
 65. Бобоев, Б.Б. Физико-химические основы миграции урана в системе «Дренажные воды - почва» / Б.Б. Бобоев, Х.М. Назаров, М.З. Ахмедов: материалы семинаров «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе. АЯРБ АН Республики Таджикистан, - 2011. – С.30-32.
 66. Мирсаидов, И.У. Перспективы переработки урансодержащих отходов горной промышленности Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т.56. -№3. – С.222-224.
 67. Мирсаидов, И.У. Физико-химическое состояние урана в шахтных урансодержащих водах и в супесчаных почвах // И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н.Н. Рахматов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т.56. -№3. – С.725-728.

68. Мирсаидов, И.У. Физико-химические характеристики бифункционального сорбента из растительного сырья / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н.Н. Рахматов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т.56. -№8. – С. 634-638.
69. Несмеянов, А.Н. Радиохимия / А.Н. Несмеянов. – М.: Химия, 1978. – 362 с.
70. Кац, Дж. Химия урана: пер. с англ. / Дж. Кац, Е. Рабинович. – М.: ИЛ, 1954. – 180 с.
71. Вдовенко, В.М. Современная радиохимия / В.М. Вдовенко. – М.: Атомиздат, 1969. – 542 с.
72. Уран, методы его определения / В.К. Марков, А.В. Виноградов, С.В. Елинсон и [др.]. – М.: Атомиздат, 1960. – 263 с.
73. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Белявская. – М.: Metallurgy, 1993. – 400 с.
74. Захаров, Е.И. Ионообменное оборудование атомной промышленности / Е.И. Захаров, Б.Е. Рябчиков, В.С. Дьяков. – М.: Электроатомиздат, 1987. – 248 с.
75. Вольдман, Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии / Г.М. Вольдман. – М.: Metallurgy, 1982. – 375 с.
76. Schlesinger, H.I. Uranium (IV) borohydride / H.I. Schlesinger, H.C. Brown // J. Am. Chem. Soc. -1953. –V.75, №1. –P.219.
77. Волков, В.В. Синтез тетрагидробората урана (IV) обменной реакцией хлорида урана (IV) с тетрагидроборатами щелочных металлов/ В.В. Волков, К.Г. Мякишев // Радиохимия. -1976. –Т.18. -№4. –С.512-513.
78. Волков, В.В. О природе борогидрида урана (IV) / В.В. Волков, З.А. Гранкина, К.Н. Мякишев // Радиохимия. -1971. –Т.31. -№3. – С.401-405.
79. Coordinate uranium (IV). The structure of uranium Borohydride by single-crystal neutron diffraction / E.R. Bernstein, W.C. Hamilton, T.A. Reiderling et [all.] // Inorg. Chem. -1972. –V.11, №12. –P.3009-3016.
80. Games, B.D. Nature of $U(BH_4)_4$ in its vapor and solid phases from infrared spectra / B.D. Games, B.E. Smith, M.G. Wallbrifge // J. Mol. Struct. -1972. -V.14. -№2. – P.327-329.

81. Structure of uranium Borohydride by singlecrystal X-ray diffraction / E.R. Bernstein, T.A. Keiderling, S.J. Lippard, J.J. Mayerle // *J. Am. Chem. Soc.* -1972. – V.94. -№7. –P.2552-2553.
82. Charpin, P. Uranium (IV) boron hydride. A new crystalline form / P. Charpin, H. Margur-Ellis, G. Folcher // *Inorg. Nucl. Chem.* -1979. –V.41. -№8. –P.1143-1144.
83. Amentrout, P.B. Properties and reactions of uranium (IV) tetrahydroborate by ion cyclotron mass spectrometry / P.B. Amentrout, J.L. Beauchamp // *Inorg. Chem.* -1979. –V.18. -№5. –P.1349-1353.
84. Термическое исследование урановых и урансодержащих минералов / Ц.А. Амбарцумян, Г.И. Басалова, С.А. Горжевская и [др.]. -М.: Госатомиздат, 1961. – 147 с.
85. Безносиков, Б.В. Кристаллохимия и прогноз новых соединений АВСХ6 / Б.В. Безносиков // *Кристаллография.* -1993. -Т.38. -Вып.4. -С.170-178.
86. Берсукер, И.Б. Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / И.Б. Берсукер. -Л.: Химия, 1971. – 312 с.
87. Карпов, В.И. Исследование некоторых физико-химических свойств уранилфосфатов / В.И. Карпов, Ц.Л. Амбарцумян // *Журнал неорганической химии.* -1962. -Т.7. -№8. -С.1838-1841.
88. Morss, L.R. - *Chem. Rev.* -1976. -Vol.76. -№10. -P.827-841. - Idem // *J. Less-Common Metals.* -1983. -Vol.93. -№4. -P.301-321.
89. The chemical thermodynamic of actinide elements and compounds / G.F. Fuger, V.B. Parker, W.N. Hubbard, V.L. - Oetting Vienna: Intern. Atomic Energy Agency. -1983. -Pt 8. -P.424.
90. Hildenbrandt, D.L., Gurvich, L.V., Yungman Y.S. // *Ibid.* -1985. -Pt 13. -P.234.
91. Киселев Ю.М., Энергии решетки и термодинамика оксидов и фторидов лантанидов и актинидов / Киселев Ю.М. -М., 1985. -91 с. -Деп. в ВИНТИ АН СССР 07.06.85, №4416.
92. Bratsch, S.G., Lagowski, J.J. // *Ibid.* -1985. -Vol.89. -№15. -P.3310-3316.
93. Справочник химика / Редкол.: Никольский Б.П. и др. – 3-е изд., испр. – Л.: Химия, 1971. –Т.2. – 1168 с.

94. Суворов, А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния / А.В. Суворов. – Л.: Химия, 1970. – 208 с.
95. Жарский, И.М. Физические методы исследования в неорганической химии // И.М. Жарский, Г.И. Новиков. – М.: Высшая школа, 1988. – 271 с.
96. Назаров, Х.М. Физико-химические основы выделения урановых концентратов из отходов урановой промышленности / Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов, Ф.А. Хамидов, Ж.А. Мисратов // Международная научно-практическая конференция. – Душанбе, Институт химии АН РТ, 2015. – С 16-17.
97. Мирсаидов, И.У. Извлечение уранового концентрата из различных сырьевых ресурсов Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов, Н.Н. Рахматов, Ф.А. Хамидов, М.З. Ахмедов // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». - Душанбе, Институт химии АН РТ, 2016. – С 226-228.
98. Изучение сорбционных свойств скорлупы урюка в сравнении с его семенами и плодами / Ф.А. Хамидов, Н. Хакимов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров // Известия АН Республики Таджикистан. - 2015. -№2(159). – С.52-54.
99. Изучение сорбционных свойств скорлупы урюка на пилотной установке / И.У. Мирсаидов, Ф.А. Хамидов, Н.Н. Рахматов, Н. Хакимов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2015. -№2(159). – С.59-62.
100. Мирсаидов, И.У. Опытные-промышленные испытания сорбционных свойств местных сырьевых материалов при очистке урансодержащих руд / И.У. Мирсаидов, Ф.А. Хамидов, Н.Н. Рахматов // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. – С.72-74.
101. Термическое разложение и термодинамические характеристики кристаллогидратов и индивидуального сульфатуранила / Д.Д. Камолов, И.У. Мирсаидов, Ф.А. Хамидов, А. Бадалов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. – С. 47.

102. Термическое разложение и термодинамические характеристики кристаллогидратов и индивидуального сульфата уранила / И.У. Мирсаидов, Д.Д. Камолов, Ф.А. Хамидов, А. Бадалов // XVII Международная конференция по химической термодинамике в России (RCCT-2009): тезисы докладов. – Казань, 2009. – С.119.
103. Термодинамические характеристики процесса термического разложения кристаллогидратов нитратов уранила и тория (IV) / Ф.А. Хамидов, И.У. Мирсаидов, Ф.Д. Саломов, М.Ю. Акрамов, М.А. Бадалова / 14-я Международная конференция по термическому анализу и калориметрии (ТАК-13). - Санкт-Петербург, 2013. – С 58-59.
104. Хамидов, Ф.А. Термическое разложение нитратов тория (IV) и урана (VI) / Ф.А. Хамидов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2014. - Т.57. -№4. – С. 304-308.
105. Физико-химические и технологические основы переработки урансодержащих отходов Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Н. Хакимов, Ф.А. Хамидов, Х.М. Назаров // Материалы республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». - Душанбе, Институт химии АН РТ, 2016. – С 224-226.
106. Ковба, Л.М. Рентгенографический анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. - М.: Изд-во МГУ, 1969. - С. 160.
107. Хамидов, Ф.А., Мирсаидов, И.У., Бадалов, А. и др. - Материалы семинаров «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. С. 37-40.
108. Хамидов, Ф.А., Мирсаидов, И.У., Бадалов, А. и др. - Материалы XVIII Международной конференции «Химическая термодинамика в России». - Самара, 2011. -Ч.1. -С.141.
109. Хамидов, Ф.А., Мирсаидов, И.У., Бадалов, А. и др. - Вестник ТГУ. -2010. - №2(10). -С.234-236.
110. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. -С.541.
111. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М.

- Жарский. - Минск: Современная школа, 2005. -С.608.
112. Taylor, J.C. A neutron diffraction study of uranyl nitrate hexahydrate / Acta Crystallographica / J.C. Taylor, M.H. Mueller, 1965, v.19, P. 536-543.
113. Карапетьянц, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. - М.: Химия, 1968. - С.472.
114. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. -С.389.
115. Справочник химика. – М., Л.: Химия, 1966. -Т.1. -С.1070.
116. Rossini, F.D. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties / F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.A. Evans [et al.]. - C.N. Bur Stand. 500. -1952. -P. 1268.
117. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. - С.107.
118. Cox, J.D. CODATA Key Values for Thermodynamics / J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. - Hemisphere Publishing Corp., N.Y., 1989.
119. Хамидов, Ф.А. Сравнительный анализ термодинамических характеристик оксидов лантаноидов (III) и актиноидов (III) / Ф.А. Хамидов, У.М. Мирсаидов, А. Бадалов // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докладов. - Россия, Казань, 2014. - С 448.
120. Ионова, Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. – М.: Наука, 1990. – С.240.
121. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. - М.: Мир, 1969. -Ч.3. – С.592.
122. Бадалов, А. Физико-химические свойства простых и комплексных гидридов элементов IA, IIA групп и редкоземельных металлов / А. Бадалов, М. Икромов, У. Мирсаидов. - Душанбе: Дониш, 1994. -196 с.
123. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамических химических реакциях / В.А. Киреев. – М: Химия, 1975. – 536 с.
124. Системный анализ термодинамических характеристик борогидридов

- лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Д.Х. Насруллоева, А. Бадалов // Материалы XVIII Международной конференции «Химическая термодинамика в России». - 2011. -Ч.1. -С.104.
125. Мирсаидов, И.У. Термодинамические характеристики ди- и тригидридов лантаноидов / И.У. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов // Материалы IX Международной конференции ICHMS-2005. –Севастополь, Крым, 2005. - С.220-223.
126. Получение, термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантана, неодима и самария / Б.А. Гафуров, В.Я. Саидов, И.У. Мирсаидов, А. Бадалов // Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвящ. 50-летию химического факультета Таджикского национального ун-та (ТНУ). –Душанбе, 2009. – С.12.
127. Borohydrides of lanthanum: Thermodynamical properties, neodymium and samarium / B.A. Gaforov, I.U. Mirsaidov, D. Nasrulloeva, A. Badalov // 17th International Conf. on «Solid Compounds of transition elements». - Annency France, 2010. -P.38.
128. Mirsaidov, I.U. Thermodynamic characteristics of Lanthanium, neodymium and samarium borohydrides / I.U. Mirsaidov, D. Nasrulloeva, B.A. Gaforov, A. Badalov: Ibed. -P.39.
129. Mirsaidov, I.U. Thermodynamic characteristics of de-hydration process of thorium nitrate (VI) / I.U. Mirsaidov, F. Khamidov, A. Badalov: Ibed. -P.39.
130. Энергия кристаллической решетки комплексных тетрагидроалюминатов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Х. Насруллоев и [др.]: // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». - Душанбе, ТТУ, 2011. –С.27-29.
131. Моделирование синтеза и термодинамические характеристики процесса десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Д. Насруллоева, А. Бадалов // Журнал физической

- химии. -2013. -Т.87. -№10. -С.1630-1635.
132. Гафуров, Б.А. Термохимические характеристики борогидридных соединений лантаноидов / И.У. Мирсаидов и [др.] // Журнал физической химии. -2014. -Т.88. -№7-8. -С.1103-1107.
133. Гафуров, Б.А. Системный анализ термических и термодинамических характеристик бинарных гидридов элементов IA, IIA подгрупп и лантаноидов / И.У. Мирсаидов, У. Мирсаидов, А. Бадалов // Abstract from Tajikistan for 5th World Hydrogen Technologies Convention, WHTC 2013. - Shanghai, China, 2013.
134. Production and thermodynamic characteristics of lathanides hexaborides / B.A. Gafurov, I.U. Mirsaidov, W.Уа. Saidov [et all.] // 7th International Conference on Rare Earth Development and Application(ICRE2013). -Ganzhou city, Jiangxi province, China, 2013. –P.20-21.
135. Гафуров, Б.А. Закономерности в изменениях термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Д.Х. Насруллаева [и др.] // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-13). -СПб, СПбГПУ, 2013. –С.54.
136. Термодинамические характеристики процесса термического разложения кристаллогидратов нитратов уранила и тория (IV) / Ф.А. Хамидов, И.У. Мирсаидов, Ф.Д. Саломов [и др.]. -Там же. –С. 58-59.
137. Энтальпия образования различных оксидов актиноидов / Ф.А. Хамидов, И.У. Мирсаидов, К.М. Назаров, А. Бадалов // Республиканская конференция профессорско-преподавательского состава Таджикского аграрного университета им.Ш.Шотемура. –Душанбе, 2014.
138. Термическая устойчивость и термодинамические свойства тристетрагидрофуранатов борогидридов лантанидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, И.З. Хакеров, А. Бадалов // XI Международная конференция «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». – Ялта, Крым, 2009. –С.278-279.

139. Термодинамические характеристики процессов десольватации и термического разложения борогидридов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, М.С. Исламова, А. Бадалов // XVI Международная конференция по химической термодинамике в России. -Суздаль, 2007.