

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
АГЕНТСТВО ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

МИРСАИДОВ ИЛХОМ УЛЬМАСОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПОЛУЧЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ МЕСТНЫХ
СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ ТАДЖИКИСТАНА**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор технических наук,

профессор

Назаров Холмурод Марипович

Душанбе – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	6
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	9
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ (краткий литературный обзор)...	13
1.1. Общие сведения о химических соединениях f-элементов.....	13
1.2. Характерные особенности урановых руд.....	15
1.3. Подготовка урановых руд для извлечения полезных компонентов.	20
1.4. Переработка урановой руды.....	22
1.4.1. Кислотное разложение.....	23
1.4.2. Щелочное выщелачивание.....	26
1.4.3. Метод прямого флотирования.....	27
1.4.4. Микробиологический метод.....	28
1.4.5. Подземное выщелачивание урановых руд.....	28
1.4.6. Извлечение редкоземельных металлов из урансодержащих растворов.....	30
1.5. Важнейшие химические соединения урана.....	33
1.6. Кинетика процессов выщелачивания урана из руд.....	39
1.7. Технологические основы получения урановых концентратов.....	41
1.8. Извлечение урана из руды и классификация его потерь.....	47
1.9. Анализ современного состояния урановых хвостохранилищ Таджикистана.....	49
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ РУД И ПРИРОДНЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ ВОД СЛОЖНОГО СОЛЕВОГО СОСТАВА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА.....	55
2.1. Опробование и методика проведения экспериментов	55
2.2. Технологические особенности извлечения урана из руд месторождения «Северный Таджикистан».....	59

2.2.1. Промышленные перспективы урановорудного поля «Северный Таджикистан».....	59
2.2.2. Кинетика сернокислотного разложения урановых руд месторождения «Северный Таджикистан».....	61
2.2.3. Карбонатное выщелачивание урановых руд месторождения «Северный Таджикистан».....	66
2.3. Исследования возможности извлечения урана из природных урансодержащих вод сложного солевого состава.....	70
2.3.1. Некоторые методы извлечения урана из рапы озера Сасык-Куль	70
2.3.2. Технология извлечения урана из рассола с высоким содержанием хлор-ионов.....	73
2.4. Десорбция урана аммиачной селитрой	75
2.5. Осаждение диураната аммония из десорбата.....	80
2.5.1. Осаждение диураната аммония из десорбата аммиачной водой	80
2.5.2. Осаждение диураната аммония из десорбата известняком.....	84
2.5.3. Осаждение диураната аммония из десорбата с применением CaO	88
2.6. Общие закономерности сорбции урана из руд месторождений Таджикистана.....	90

ГЛАВА 3. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ

УРАНСОДЕРЖАЩИХ ШАХТНЫХ И ДРЕНАЖНЫХ ВОД	95
3.1. Физико-химическое состояние урана в шахтных и дренажных урансодержащих водах и в супесчаных почвах.....	95
3.2. Извлечение урана из шахтных и дренажных вод промышленными сорбентами AM(п) и СГ	107
3.3. Извлечение урана из шахтных и дренажных вод природными сорбентами – скорлупой урюка, скорлупой грецкого ореха, шишками сосны и арчи.....	115
3.3.1. Исследование сорбционных свойств скорлупы грецкого ореха...	115

3.3.2. Исследование сорбционных свойств шишек арчи.....	120
3.3.3. Исследование сорбционных свойств шишек сосны.....	123
3.3.4. Исследование сорбционных свойств скорлупы урюка.....	126
3.4. Исследование технологических особенностей очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод с применением активированных бентонитовых глин	138
3.5. Использование отработанных активированных бентонитовых глин в качестве защитного слоя радиоактивных хвостохранилищ...	149
3.6. Основные закономерности сорбции урана из урансодержащих шахтных и дренажных вод	155
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХВОСТОВ УРАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	159
4.1. Характеристика хвостохранилищ Таджикистана.....	159
4.1.1. Дигмайское хвостохранилище.....	159
4.1.2. Адрасманское хвостохранилище.....	161
4.1.3. Хвостохранилище г.Чкаловска (Карта 1-9).....	163
4.1.4. Худжандское хвостохранилище.....	165
4.1.5. Радиоактивные отходы г.Истиклола.....	167
4.1.6. Гафуровское хвостохранилище.....	172
4.2. Характеристика проб, отобранных для исследований	176
4.3. Кинетика серноокислотного разложения хвостов из техногенного месторождения «Карта 1-9».....	189
4.4. Исследование вторичной переработки по добыче урана из отвалов	192
4.5. Описание технологической схемы переработки «богатых» и «бедных» песков из хвостохранилищ в условиях ГМЗ	201
4.5.1. Физико-химические основы выделения урановых концентратов из супесчаных почв.....	205
2.5.2. Извлечение урана из серноокислотных растворов супесчаных почв промышленным сорбентом АМ(п).....	210

4.6. Разработка и испытание сорбционных колонн периодического действия.....	211
4.6.1. Оборудование для ионообменных сорбционных процессов.....	211
4.6.2. Полупромышленные испытания технологии извлечения урана из шахтных и дренажных вод	219

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЙ УРАНА.....	224
5.1. Термодинамическая оценка процесса извлечения урана.....	224
5.2. Термодинамические характеристики термического разложения нитрата- и сульфата уранила.....	225
5.2.1. Термодинамические характеристики процесса термического разложения нитрата уранила	226
5.2.2. Термодинамические характеристики термического разложения нитрата тория	231
5.2.3. Термодинамические характеристики термического разложения сульфата уранила	232
5.3. Сравнительный анализ энергетических и термодинамических характеристик некоторых соединений 4f- и 5f-элементов.....	235
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	240
ВЫВОДЫ	245
ЛИТЕРАТУРА	247
ПРИЛОЖЕНИЕ	274

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В условиях нынешнего экономического положения суверенного Таджикистана, когда политика государства направлена на формирование развитой социально-ориентированной рыночной экономики, как неотъемлемой части мировой экономики, привлечение местных сырьевых ресурсов для нужд и перспективного развития различных отраслей народного хозяйства является актуальной задачей. Такая необходимость вызвана политическими и экономическими проблемами, связанными с новыми взаимоотношениями Таджикистана со странами ближнего и дальнего зарубежья, а также некоторыми трудностями, имеющимися в промышленности по обеспечению производства сырьевыми материалами. Этот процесс требует расширения фундаментальных исследований, имеющих технологическую направленность и обеспечивающих создание новых технологий и видов техники.

Добыча и переработка урановых руд является первым этапом, обеспечивающим устойчивое функционирование ядерной энергетики. Свыше 16% мировой электроэнергии производится более чем 440 ядерными реакторами, более 30 реакторов находятся в процессе строительства. Но урана сегодня добывается почти в два раза меньше, чем нужно для полного обеспечения всех действующих реакторов. Это связано с тем, что в производственный процесс последние двадцать лет вовлекали складские запасы и «военный уран», предназначенный для ядерного оружия. Но эти запасы подходят к концу, и в ближайшие годы аналитики прогнозируют как рост производства природного урана, так и цен на него. Полная стоимость выработки одного киловатт-часа электроэнергии (включая капитальные затраты) на атомных электростанциях мира колеблется от 3 до 5 центов. Стоимость электроэнергии, получаемой на электростанциях других типов, находится примерно в тех же пределах. Преимущество атомной энергетики состоит в том, что в ней мала доля затрат на горючее – от 5 до 9% от общих затрат. А на электростанции, работающие на угле, нефти и газе, приходится не менее 50%. Килограмм природного урана

эквивалентен по получаемой энергии 10 тоннам нефти или 15 тоннам угля, килограмм обогащенного урана – количеству, примерно в 8 раз большим. Кроме того, атомные электростанции не загрязняют окружающую среду, и от них нет «парникового эффекта».

Разведанные запасы урана в мире достаточно велики – примерно 2000-2500 тысяч тонн. Но многие месторождения не разрабатываются из-за слишком высоких затрат на добычу. В связи с этим, особенно актуальными становятся вопросы по выбору технологии переработки руд в технико-экономическом отношении.

Урановые месторождения Таджикистана сыграли необычайно важную роль в практическом решении возникшей в послевоенные годы в СССР проблемы радиоактивного сырья. Пионером этой отрасли стал комбинат №6 (в настоящее время ГУП «Таджикредмет»). Из руды, добытой на месторождениях республики, был получен первый советский урановый концентрат. В Советском Союзе гидрометаллургический завод (ГМЗ) в составе комбината ГУП «Таджикредмет» занимал ведущее место и выдавал 20% от общего объема получаемого концентрата урана в СССР.

В течение 50 лет (1945-1995 гг.) со всех концов бывшего Советского Союза в Таджикистан завозилось урансодержащее сырье и добывалась окись-закись урана (U_3O_8), которая затем отправлялась в Россию для дальнейшего получения обогащенного урана. Общий объем выпущенного уранового концентрата на заводах Таджикистана составлял около 100 тыс. тонн. В Согдийской области за этот период накопилось более 55 млн. тонн урановых отходов. Суммарная активность отходов по разным оценкам составляет примерно 240-285 ТВq. Общее количество отходов в отвалах и хвостохранилищах, которые расположены в окрестностях гидрометаллургических заводов и мест кучного выщелачивания, оценивается более 270 млн. тонн.

На сегодняшний день радиоактивные и другие отходы горнодобывающих предприятий не нашли своего применения, но их можно вторично перерабатывать 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.

В связи с истощением урановых месторождений, отходы уранового производства в северном Таджикистане становятся привлекательными для различных инвесторов и коммерческих компаний с точки зрения возможной вторичной переработки горных отвалов и хвостохранилищ.

В связи с этим, ширится фронт исследовательских работ по разработке методов извлечения урана из них. Изучение возможности и экономической целесообразности переработки отвалов прошлых лет требуют всесторонней проработки, что связано не только с извлечением урана, но и безопасной добычей отвалов из хвостохранилищ.

Представляет интерес выделение урана из шахтных и дренажных вод месторождения Киик-Тала (г.Худжанд) и г.Истиклола (ранее г.Табошар) Республики Таджикистан. Шахтные воды Киик-Тала содержат 20-25 мг/л урана и безвозвратно дренируются в землю, загрязняя почву. При эффективной технологии сорбции урана из этих вод можно получить 1-2 тонн/год закиси-оксида урана [1, 2].

Дренажные воды г.Истиклола содержат от 10 до 70 мг/л урана, которые близки к промышленной добыче урана. Это обстоятельство актуализирует проблему гармонизации программы мониторинга окружающей среды, а также необходимость разработки эффективной технологии переработки отходов и технических вод, содержащих уран.

В целом, в г.Истиклоле накоплено уникальное урановое наследие Советского Союза, которое дает возможность постановки ряда научно-исследовательских работ. Разнообразие уранового наследия г.Истиклола: хвостохранилищ, забалансовых руд, отвалов, отходов после кучного выщелачивания («Фабрика

бедных руд» - ФБР), шахтных и дренажных вод вынуждает принять экстренные меры по решению экологических проблем города.

Один из разделов данной работы представляет сравнительную оценку энергетических и термодинамических параметров некоторых лантаноидов и актиноидов (4f- и 5f-элементов). Рассмотрение термодинамических характеристик даёт возможность оценки вероятности протекания реакции в технологических процессах. Кроме того, в урансодержащих рудах имеются определенные количества лантаноидов – 4f-элементов, и сделана попытка выделения этих элементов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель и задачи работы. Изучение физико-химических и технологических основ извлечения урана из местных сырьевых ресурсов Таджикистана.

В связи с поставленной целью, **основными задачами** исследования являются:

- изучение технологических особенностей извлечения урана из руд и природных урансодержащих вод сложного солевого состава месторождений Таджикистана;
- изучение физико-химического процесса сорбции урана на различных сорбентах;
- установление технологических особенностей очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод с применением активированных бентонитовых глин;
- исследование возможности вторичной переработки по добыче урана из отвалов и хвостов;
- определение оптимальных параметров технологии извлечения урана из руд и хвостов;
- сравнительная оценка энергетических и термодинамических характеристик лантаноидов и актиноидов (4f- и 5f-элементов).

Научная новизна. Изучена возможность извлечения урана из шахтных и дренажных вод отходов урановой промышленности методом сорбции с применением промышленных ионитов (анионита АМ(п), катионита СГ) и природного бифункционального сорбента из растительного сырья (скорлупы урюка, грецкого ореха, шишек сосны и арчи). Установлен механизм и определены оптимальные условия выделения урана из урановых руд местными сорбентами.

Изучены методы выделения лантаноидов из урансодержащих руд и разработаны технологические схемы выделения урановых концентратов.

Установлена температурная и временная зависимость степени извлечения урана. Определен размер частиц сорбента, который имеет максимальную емкость при хороших кинетических показателях сорбции и регенерации урана. Дана сравнительная оценка энергетических и термодинамических характеристик лантаноидов и актиноидов.

Практическая значимость работы заключается в том, что на основе проведенных исследований разработаны принципиальные технологические схемы переработки урановых руд и урансодержащих шахтных и дренажных вод. При этом насыщенный ураном природный сорбент из растительного сырья (скорлупы урюка, грецкого ореха, шишек сосны и арчи) можно перерабатывать с получением желтого кека. Предлагается для экономии аммиачной воды и удаления примесей в процессе подготовки десорбата перед осаждением аммиачной водой до жёлтого кека, использовать пушонку или известняк.

Рекомендуется также вторичное использование отработанного бентонита в качестве защитного слоя хвостохранилищ, что является эффективным с точки зрения экономии и экологии. Проведены опытно-промышленные испытания очистки шахтных и дренажных вод.

Основные положения, выносимые на защиту:

- физико-химические основы выщелачивания урана из руд;
- результаты изучения технологических особенностей извлечения урана из руд и природных урансодержащих вод сложного солевого состава месторождений Таджикистана;
- характеристика шахтных и дренажных вод отходов урановой промышленности;
- результаты изучения физико-химического процесса сорбции урана на различных сорбентах;
- установление технологических особенностей очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод с применением активированных бентонитовых глин;

- результаты исследования вторичной переработки по добыче урана из отвалов и разработка принципиальной технологической схемы извлечения урана из шахтных и дренажных вод отходов урановой промышленности;
- сравнительная оценка энергетических и термодинамических характеристик лантаноидов и актиноидов.

Публикации. Основное содержание работы изложено в четырёх монографиях, 65 статьях и тезисах докладов. Имеются четыре патента на изобретения.

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на: Всероссийском симпозиуме «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах» (Красноярск, Россия, 2006); 6-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика» (Алматы, Казахстан, 2007); Сахаровских чтениях «Экологические проблемы 21 века» (Минск, Беларусь, 2007); 10-ой Международной конференции по термодинамике (Суздаль, Россия, 2007); II Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, Таджикистан, 2007); 7-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика» (Алматы, Казахстан, 2009); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009); 12-ой Международной научной конференции «Сахаровские чтения 2012 года: экологические проблемы 21 века» (Минск, Беларусь, 2012); Международном семинаре «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения» (Душанбе, Таджикистан, 2012); Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (Душанбе, Таджикистан, 2013); региональной научно-практической конференции «Вода - источник жизни» (Исфара, Таджикистан, 2013); XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, Россия, 2013); IX Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (Севастополь, 2005); International Congress of the International

Radiation Protection Association – IRPA-12, Strengthening Radiation Protection Worldwide (Buenos-Airis, Argentina, 2008); IV Нумановских чтениях (Душанбе, Таджикистан, 2009); International Conference on Authentication and Analysis of gold Work (Paris, France, 2009); XVI Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2009); 17th International Conference on «Solid Compounds of Transition Elements» (Annecy, France, 2010); Международной конференции «Сахаровские чтения 2013. Экологические проблемы 21 века» (Минск, Беларусь, 2013); International Symposium on Uranium Raw Material for the Nuclear Fuel Cycle: Exploration, Mining, Production, Supply and Environmental Issues (Vienna, Austria, June 2014); 7th International Conference on Rare Earth Development and Application (ICRE – 2013) (Ganzhou city, China, 2014); 5th World Hydrogen Technologies Convention WHTC (Shanghai, China, 2013); International Conference on Nuclear Security: Enhancing Global Efforts (Vienna, Austria, 1 – 5 July, 2013); Международной конференции «Сахаровские чтения 2014. Экологические проблемы 21 века» (Минск, Беларусь, 2014).

Объем и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 279 страницах компьютерного набора, содержит введение, обзор литературы, результаты исследований и их обсуждение, выводы, а также список цитируемой литературы, включающий 266 наименований библиографических ссылок. Работа иллюстрирована 83 рисунками и 91 таблицей.

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

1.1. Общие сведения о химических соединениях f-элементов

Как известно, элементы, у которых электроны находятся на 4f-орбиталях, относятся к лантаноидам, а элементы, у которых электроны находятся на 5f-орбиталях, относятся к актиноидам [3].

Все элементы, являющиеся лантаноидами, формируют M^{3+} -ионы. В водных растворах лантаноиды, находящиеся ближе к лантану, окружены девятью молекулами воды, в то время как элементы, находящиеся ближе к концу, окружены восемью молекулами воды. Однако есть элементы, например, церий, которые формируют M^{4+} -ионы; церий Ce^{4+} имеет очень стабильную электронную конфигурацию ксенона – инертного газа. Данный ион является довольно сильным окислителем. Ион Eu^{2+} имеет электронную конфигурацию $[Xe] 4f^7$ и является сильным восстановителем. Существование Eu^{2+} обусловлено стабильностью наполовину заполненной f-оболочки [4].

Легкие актиноиды (от тория до америция) могут иметь степень окисления от (+3) до (+4) Th, (+5) Pa, (+6) U, Am, (+7) Np, Pu. Однако соединения Np, Pu и Am в высоких степенях окисления неустойчивы из-за медленного самовосстановления вследствие радиоактивного распада [3, 4]. Остальные актиноиды напоминают лантаноиды тем, что имеют основную степень окисления равную (+3) [5].

Среди множества соединений 4f- и 5f-элементов имеется ряд веществ, относящихся к энергоёмким веществам, которые используются как компоненты твёрдого ракетного топлива и применяются для создания топливно-энергетического цикла [6]. Особое значение имеют борогидриды лантаноидов $Ln(BH_4)_3$, которые используются для нужд водородной энергетики [7, 8].

В настоящей работе, в основном, рассматривается химия и технология урана и параллельно рассматриваются некоторые аспекты 4f- и 5f-элементов. Всё шире

в практику внедряется комплексная переработка урановых руд с попутным извлечением других ценных компонентов типа лантаноидов (f-элементов) [1-10].

Высокие концентрации благородных металлов выявлены во многих редкометалльных, урановых и комплексных редкометалльно-молибден-порфировых месторождениях Сибири, Монголии, Казахстана, Узбекистана. На примере Калгутинского месторождения изучено содержание благородных металлов в геологических образованиях, минералах концентратах, получаемых при обогащении руд. Показана перспективность попутного извлечения редких f-элементов [9]. Поэтому краткое параллельное рассмотрение 4f- и 5f-элементов даёт представление об особенностях соединений этих металлов.

Природный уран состоит из смеси трех изотопов: ^{238}U (99,2739%), ^{235}U (0,7024%) и ^{234}U (0,0057%). Периоды полураспада этих изотопов соответственно равны: $4,51 \cdot 10^9$, $7,13 \cdot 10^8$ и $2,48 \cdot 10^5$ лет. Изотопы урана ^{238}U и ^{235}U в результате радиоактивного распада образуют два радиоактивных ряда: уран-радиевый и актино-урановый. Конечными продуктами распада рядов являются устойчивые изотопы ^{206}Pb , ^{207}Pb и гелий. Из промежуточных продуктов практическое значение имеют радий - ^{226}Ra и радон - ^{222}Rn . С течением времени, через интервал, равный примерно десяти периодам полураспада наиболее долгоживущего дочернего продукта, в радиоактивном ряду урана наступает состояние устойчивого радиоактивного равновесия, при котором число распадающихся в единицу времени атомов всех элементов ряда одинаково [11].

Кроме того, рассмотрение энергетических и термодинамических характеристик представляется актуальным в связи с разработкой уран-лантаноидного, в частности, уран-эрбиевого топлива с учётом мероприятий по безопасности ядерных реакторов [12-16].

Примерно половина электроэнергии, вырабатываемой на атомных и электростанциях России и некоторых стран СНГ и Восточной Европы, приходится на долю реакторов РБМК. Несмотря на масштабные планы развития ядерной энергетики на базе реакторов ВВЭР, реакторы РБМК будут играть

важную роль еще в течение десятков лет. Повышение безопасности и эффективности их эксплуатации было и остается насущной необходимостью.

Разработана стратегия внедрения и дальнейшего совершенствования уран-эрбиевого топлива с учётом других мероприятий по повышению безопасности, предусматривающая поэтапное повышение обогащения [12-16]. Выполнено экономическое обоснование внедрения уран-эрбиевого топлива и повышения его обогащения [15-16].

1.2. Характерные особенности урановых руд

Основными технологическими характеристиками урановых руд являются: химический состав; «контрастность» руды; крупность зёрен урановых минералов и их агрегатов.

По химическому составу урановые руды подразделяются на следующие разновидности: а) силикатные; б) карбонатные, содержащие более 15% карбонатов; в) железо-оксидные, представляющие собой комплексные железо-урановые руды; г) сульфидные, содержащие более 20% сульфидных минералов; д) фосфатные, содержащие более 8% P_2O_3 и др.

Химический состав нерудной составляющей играет решающее значение при выборе способа их химической переработки. Из силикатных руд уран выщелачивается кислотами; из карбонатных - содовыми растворами; сульфидные руды предварительно подвергают обжигу; железо-окисные руды подвергают переплавке, а затем уран выщелачивают из шлака и т.д. [1, 10, 17].

Другой важной характеристикой урановых руд является «контрастность» - степень неравномерности содержания урана в кусковой фракции горной массы. По «контрастности» руды подразделяются:

а) «контрастные» - смесь богатых штуфов, содержащих основную массу урана и породы с низким содержанием урана, содержание урана в штуфах превышает в десятки раз среднее содержание урана во всей горнорудной массе;

б) «слабоконтрастные» - руды с более или менее равномерным распределением урана по всей горнорудной массе; могут быть руды с небольшим превышением урана в штуфах (в 3-5 раз).

«Контрастность» руд играет важную роль при выборе метода их обогащения: «контрастные» руды обогащают исключительно радиометрическим методом; для «слабоконтрастных» руд радиометрический метод обогащения непригоден, их обогащают либо гравитационным, либо флотационным методами [1, 10].

По размерам зёрен урановые минералы и их агрегаты подразделяются на следующие разновидности: крупнозернистые – с размером зёрен 25-300 мм; среднезернистые (3-25 мм).

Известные в настоящее время в стране и за рубежом геолого-промышленные типы месторождений радиоактивного сырья отражены в таблице 1.1.

Основные объемы мировой добычи урана обеспечиваются месторождениями типа структурно-стратиграфических «несогласий», «песчаникового» и жильного типов, на долю которых приходится 80% мирового производства [9, 10, 22].

Поиски промышленных урановых руд в Таджикистане начались в послевоенные годы и вскоре увенчались открытием целого ряда месторождений. До этого момента на севере республики с 1926 года было известно месторождение Табошар, из руд которого, содержащих уран, периодически добывался радий. В 1940 году наличие урана было также установлено на месторождении Адрасман, где с середины 30-х годов прошлого века добывался висмут [20-24].

Промышленные типы месторождений урана с основными типами руд [18-21]

Промышленный тип месторождений	Морфологический тип и комплекс вмещающих пород	Природный (минеральный) тип руд	Среднее содержание U в руде, %	Попутные компоненты	Промышленный (технологический) тип руд
Эндогенный в областях тектономагматической активизации докембрийских щитов	Плито-, стобо- и линзообразные залежи в гнейсах, мигматитах и гранитах	Урановый. Коффинит-настуран-браннеритовый, уранинит-браннеритовый	0,1	–	Энергетический урановый (сортировочный, гидрометаллургический)
	Пласто-, и линзообразные залежи в железо-магнезиальных сланцах и железистых кварцитах	Урановый. Гематит-магнетит-настуран-уранинитовый	0,2	Fe до 50 %	Энергетический железо-урановый (сортировочный, гидрометаллургический, пиро-гидрометаллургический)
	Штокверки и линзы в гранитоидах, мигматитах и пегматитах	Урановый и торий-урановый. Браннерит-уранинитовый, коффинит-браннеритовый, настуран-браннеритовый	0,04–0,07	Au, Ag, Mo	Энергетический урановый с золотом и серебром (сортировочный, флотационно-гидро-пирометаллургический)
	Плито- жило- и линзообразные залежи в кристаллических сланцах, мигматитах, гранитах	Золото-урановый. Браннеритовый	0,15	Au	Энергетический урановый с золотом (сортировочный, гидрометаллургический)
Эндогенный в зонах структурно-стратиграфических несогласий	Линейные залежи и жилы в кристаллических сланцах, гнейсах фундамента и песчаниках осадочного чехла	Урановый, никель-урановый. Арсенидно-сульфидно-коффинит-настурановый	0,3–12	Au, Ni, Cu, Ag	Энергетический урановый золото-никельсодержащий (гидрометаллургический)
Эндогенный в структурах тектонической активизации складчатых областей	Столбо-, линзо- и жилообразные залежи в песчаниках, углеродистых сланцах, диабазах, гранитах и известняках	Урановый. Коффинит-фторапатит-браннерит-настурановый	0,12	Ti	Энергетический урановый (сортировочный, гравитационно-гидрометаллургический)
		Урановый, фосфор-урановый, молибден-урановый. Аршиновит-молибденит-браннерит-настурановый	0,08–0,1	Mo, Au, Zr, P ₂ O ₅ (25–30%)	Энергетический урановый (сортировочный, гидрометаллургический)

Эндогенный в структурах тектонической активизации складчатых областей	Пласто- и линзообразные залежи в углисто-кремнистых сланцах	Урановый. Настуран-коффинитовый, урановый черни-настурановый	0,05	V	Энергетический урановый (сортировочный, гидрометаллургический)
	Жильные и линзообразные залежи в амфиболитах, углеродисто-кремнистых сланцах	Урановый. Сульфидно-арсенидно-настурановый с самородным серебром, карбонат-коффинит-настурановый	0,4	Ag (до 200 г/т), Bi, Ni, Co, Sn, Zn, Pb,	Энергетический урановый с серебром (сортировочный, гидрометаллургический)
Эндогенный в вулканно-тектонических структурах складчатых областей	Штокверки, линзо- жило- и пластообразные залежи в вулканитах, гранитоидах, туфопесчаниках, мраморах	Молибден-урановый. Настурановый, настуран-коффинитовый, иордизит-настурановый, сульфидно-настурановый	0,12–0,5	Mo, Pb, Bi, Zn	Энергетический, металлургический молибден-урановый (сортировочный, гидрометаллургический)
Экзогенный в морских глинах платформенного чехла	Пласты и линзы в серых и черных глинах с костным детритом	Редкометалльно-урановый. Редкометалльно-ураноносный костный фосфат	0,05	Sc, Y, Ti, Re	Энергетический урановый (сортировочный, гравитационно-гидрометаллургический)
Экзогенный в водопроницаемых толщах платформенного чехла	Ленто- и линзообразные залежи, роллы в сероцветных песчаниках и гравелитах	Урановый коффинитовый, урановый черни-настурановый	0,1–0,2	Se, V, Mo, Re	Энергетический урановый (скважинное подземное выщелачивание – гидрометаллургический)
	Ленто- и линзообразные залежи в углисто-глинистых сероцветных песчаниках, песках и гравелитах	Урановый. Урановый черни-коффинит-настурановый	0,02–0,1	–	То же
	Лентообразные залежи в бурых углях, углистых песчаниках и сланцах	Урановый. Молибденит-коффинит-урановый черни-настурановый	0,03–0,1	Mo, Se, Re	Энергетический урановый (сортировочный, гидрометаллургический, пиро-гидрометаллургический)
	Линзо-, пласто-, лентообразные залежи и роллы в красноцветных и пестроцветных песчаниках, глинистых сланцах	Битум-урановый и ванадий-урановый. Урановый черни-коффинит-настурановый	0, <i>n</i>	V	Энергетический урановый (сортировочный, гидрометаллургический)

Наличие урановых руд Табошарского и Адрасманского месторождений сразу выдвинуло район северного Таджикистана как приоритетный по организации их промышленной добычи и переработки [19-21].

Месторождение Сасык-Куль. Своеобразным урановым объектом, заслуживающим особого внимания, является уникальное по своему генезису небольшое месторождение урансодержащей рапы бессточного озера Сасык-Куль. В литературе описано извлечение урана из природных вод [10, 25, 26].

Первые сведения об аномальном содержании урана в воде озера Сасык-Куль были получены в 1958 году. Промышленное содержание урана в воде установлено в 1963 году и подтверждено в 1969-77 гг. Специальные работы по оценке перспектив ураноносности озера Сасык-Куль были проведены специалистами «Таджикглавгеологии» в 1975 году и в 1975-77 гг. [27-29].

По результатам этих работ озеро оценено как небольшое месторождение урана и сопутствующих ему бора, лития, вольфрама и рекомендовано для промышленного извлечения перечисленных элементов. Рекомендовано также проведение поисков возможно скрытых в районе озера эндогенных или гидрогенных месторождений урана, могущих быть источниками его концентраций в водах, питающих озеро [27, 29].

Солевой состав вод озера формируется за счет смешения питающих озеро вод разного состава. Источниками питания служат: река Тамды, ручей Кумды, многочисленные родники на берегах и на дне озера, а также атмосферные осадки. Возраст рапы озера Сасык-Куль определен его исследователями по соотношению изотопов урана-234 к урану-238 в 136 тыс.лет [27-30].

Исследователи озера связывают генезис концентраций урана в его водах: с поствулканической гидротермальной деятельностью в неогенчетвертичное время; – с растворением и выносом урана и сопутствующих компонентов из гипотетических скрытых эндогенных или гидрогенных месторождений, расположенных вблизи озера, признаками которых могут служить радоно-гелиевая аномалия Приозерная, связанная с родником Бахтияр в зоне Приозерного разлома и урансодержащие воды травертиновых конусов;

– с процессами испарения и вымораживания вод озера.

Последнее обусловлено резким преобладанием в районе испарения (562 мм/год) над количеством атмосферных осадков (108 мм/год), а также тем, что зимой минерализация льда, покрывающего озеро слоем до 0,47 м, составляет 26,9-38,9 г/л, а минерализация воды - 122,9-129,8 г/л, что приводит к массовому выпадению солей в осадок. Летом эти соли вновь растворяются [27-31].

1.3. Подготовка урановых руд для извлечения полезных компонентов

Урановые руды добывают либо открытым способом, либо шахтным. С рудников на дальнейшую переработку поступают куски руды размером до 1 метра. В исходной руде минералы урана очень сильно рассеяны. В большинстве случаев размер зёрен урановых минералов в руде составляет от 0,01 до 1 мм. Минералы в руде практически полностью экранированы минералами пустой породы. Поэтому первой стадией переработки руд является их дробление и измельчение [32-36].

В зависимости от специфики переработки руды дробятся и измельчаются до определенных размеров частиц:

- для радиометрического обогащения – до 25-30 мм;
- для гравитационного обогащения – до 1-10 мм;
- для обжига – до 0,3-3,0 мм;
- для флотационного обогащения – до 0,07-0,13 мм;
- для выщелачивания – до 0,07-0,6 мм.

На сырьевых урановых заводах принято стадийное дробление и измельчение, чаще всего в три стадии: крупное дробление, среднее дробление и тонкое измельчение [37-39].

Основным показателем дробления и измельчения является степень дробления (измельчения), которая определяется как отношение размера кусков до и после дробления (измельчения):

- мелкозернистые (0,1-3,0 мм);

- тонкозернистые (0,015-0,1 мм);
- субмикроскопические (0,001-0,015 мм);
- коллоидно-дисперсные (<0,001 мм).

Размеры зёрен и агрегатов определяет, в основном, степень измельчения руд при их обогащении и гидрометаллургической переработке [32, 33].

Известно около 300 урановых и урансодержащих минералов, однако основную массу промышленных руд обычно слагают следующие (таблица 1.2).

Таблица 1.2

Важнейшие урановые минералы

Минерал	Химический состав (формула)	Содержание урана и тория (в скобках), %
Уранинит	$(U,Th)O_{2x}$	62–85 (до 10)
Настуран	UO_{2x}	52–76
Урановые черни	UO_{2x}	11–53
Браннерит	$(U, Th)Ti_2O_6$	35–50 (до 4)
Коффинит	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	60–70
Давидит	$(Fe,Ce,U)(Ti,Fe,V,Cr)_3(O,OH)_7$	1–7
Нингиоит	$CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	20–30
Карнотит	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$	52–66
Торбернит	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$	48
Отенит	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	48–54
Уранофан	$Ca[UO_2(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$	55–58
Цейнерит	$Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	55
Тюямунит	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 8H_2O$	57–65
Казалит	$Pb[UO_2SiO_4] \cdot H_2O$	42–50

В некоторых типах месторождений основным носителем урана является ураноносный фторапатит, в котором уран изоморфно замещает кальций [35].

По характеру урановой минерализации руды разделяются на следующие основные типы: настурановые и уранинитовые; коффинит-настуран-черниевые;

браннеритовые и настуран-браннеритовые (настуран-коффинит-браннеритовые); руды со сложными урансодержащими, торийсодержащими и редкоземельными минералами (монацит, лопарит, торит, эвдиалит, сфен, пирохлор и т.п.); настуран-апатитовые; уранослюдковые [32, 33].

1.4. Переработка урановой руды

Урановые руды содержат обычно небольшое количество урансодержащего минерала (0,05-0,5% U_3O_8), так что необходимы предварительное извлечение и обогащение [37, 38].

Гидрометаллургический метод переработки богатых руд и концентратов включает в себя следующие технологические операции: подготовка концентратов к выщелачиванию с целью перевода извлекаемых металлов в растворимое состояние (различные виды обжига, спекание или сплавление с реагентами); выщелачивание металлов химическими реагентами; извлечение металлов из раствора [36].

Первая стадия уранового производства - концентрирование. Прежде всего руду измельчают, затем проводят обогащение суспензированием в воде - методом, основанном на различии плотностей урансодержащих материалов и вмещающей породы. В этом случае первичные минералы большой плотности типа уранита и урановой смоляной руды осаждаются первыми. Вторичные минералы - карнотит, торбернит и другие являются рыхлыми и образуют устойчивые взвеси.

Вторая стадия - обжиг руды. Он проводится с целью обезвоживания, разложения органических веществ, окисления сульфидов, разложения карбонатов, удаления мышьяка и сурьмы. Обжиг осуществляют в присутствии солей, с которыми оксиды урана образуют уранаты. При этом удаляются углеродсодержащие фракции, уран сульфатируется, восстановители, которые могут быть препятствием для выщелачивания, окисляются [36-38].

Третья стадия - выщелачивание концентратов, перевод урана в раствор.

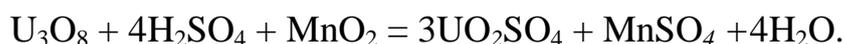
Существует несколько способов вскрытия урансодержащих минералов: кислотный, карбонатный, микробный, фторидный и др. Кислотное выщелачивание является более дешевым, поскольку для извлечения урана используют серную кислоту. Но если в исходном сырье, как, например, в урановой смолке, уран находится в четырехвалентном состоянии, то этот способ неприменим: четырехвалентный уран в серной кислоте практически не растворяется. В этом случае нужно либо прибегнуть к щелочному выщелачиванию, либо предварительно окислять уран до шестивалентного состояния. Не применяют кислотное выщелачивание и в тех случаях, если урановый концентрат содержит доломит или магнезит, реагирующие с серной кислотой. В этих случаях пользуются едким натром (гидроксидом натрия) [1, 10, 17, 34].

1.4.1. Кислотное разложение

В классическом способе кислотного выщелачивания измельченная и обезвоженная руда обрабатывается серной или азотной кислотами, или смесью этих кислот. Если в сырье уран содержится в степени окисления (+4), то обработку кислотой проводят в присутствии окислителей (пиролюзит, хлорноватокислый натрий, азотная кислота, железо (III), VO^{2+} и т.п.). Проблему выщелачивания урана из руд решает кислородная продувка. В нагретую до 150°C смесь урановой руды с сульфидными минералами подают поток кислорода. При этом из сернистых минералов образуется серная кислота, которая и вымывает уран [17, 37].

Уран переходит в сульфат уранила, радий и другие металлы в урановой смолке оседают в виде сульфатов. С добавлением едкого натра уран осаждается в виде диураната натрия $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (часто уран осаждают в виде диураната аммония или гидроксида уранила).

В промышленности чаще всего для вскрытия руд применяют наиболее дешёвую серную кислоту:



Твердые частицы, остающиеся после растворения урана, извлекают и помещают на длительное хранение в специальные резервуары. Резервуары сконструированы таким образом, чтобы обеспечить надежное хранение этих материалов. Такие отходы содержат основную долю радиоактивных веществ, находящихся в руде (таких, например, как радий) [36, 39].

Четвёртая стадия - избирательное выделение урана из раствора. Экстракция и ионный обмен позволяют решить эту проблему. Раствор содержит не только уран, но и другие катионы. Некоторые из них в определенных условиях ведут себя так же, как уран: экстрагируются теми же органическими растворителями, оседают на тех же ионообменных смолах, выпадают в осадок при тех же условиях. Поэтому для селективного выделения урана приходится использовать многие окислительно-восстановительные реакции, чтобы на каждой стадии избавляться от того или иного нежелательного попутчика. На современных ионообменных смолах уран выделяется весьма селективно [39-41].

Из полученного раствора, содержащего сопутствующие элементы (железо, марганец, никель, медь и др.), уран выделяют осаждением, хроматографически или экстракцией. Из кислых растворов уран осаждают в виде гидроокисей нейтрализацией раствора щёлочью, аммиаком или окислами кальция и магния. Иногда осаждение осуществляют в виде фосфата после восстановления урана до U^{IV} металлическим железом или алюминием [39-41].

При обработке руд и бедных концентратов растворы содержат лишь 0.5-2 г U в л. В этом случае для извлечения и концентрирования урана широко применяют сорбцию на ионообменных смолах, экстракцию органическими растворителями (для экстракции из сернокислых растворов используют алкилфосфорные кислоты, амины), или выпаривание. Во время экстракции растворителями урановая руда удаляется из щелока от выщелачивания подкисленной породы при помощи смеси растворителей, например раствора трибутилфосфата в керосине. В современных промышленных методах в качестве растворителей фигурируют алкил-фосфорные кислоты (например, ди(2-этилгексил)-фосфорная кислота) и вторичные и третичные алкиламины. Как

общее правило, экстракция растворителями предпочитается ионообменным методам при содержании урана в растворе после кислотного выщелачивания более 1 г на литр. Однако оно неприменимо для восстановления урана из карбонатных растворов. Уран, удовлетворяющий условиям оружейной чистоты, обычно получают из диураната натрия через прохождение дополнительной очистки, используя трибутилфосфатный очистительный процесс. Первоначально, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в азотной кислоте для подготовки сырьевого раствора. Из него избирательно удаляется уран при разбавлении раствора трибутилфосфатом в керосине или иной подходящей углеводородной смеси. Наконец, уран переходит из трибутилфосфата в подкисленную воду для выделения высокоочищенного уранильного нитрата. Уранилнитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, при экстракции трибутил-фосфатом и некоторыми другими веществами дополнительно очищается до нужных кондиций. Затем это вещество кристаллизуют (или осаждают пероксид $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и начинают осторожно прокалывать. В результате этой операции образуется триоксид урана UO_3 , которого восстанавливают водородом до UO_2 .

Пятая стадия - перевод урана в твердое состояние - в один из оксидов или в тетрафторид UF_4 . После извлечения из раствора осадок, содержащий уран, имеет ярко желтую окраску. После высокотемпературной сушки оксид урана (U_3O_8), теперь уже зеленого цвета, загружается в специальные емкости объемом до 200 литров. Высушенные или прокаленные осадки являются полупродуктами, служащими для получения чистых соединений урана (UF_4 , U_3O_8 или UO_2) [17, 22, 36-38].

К чистоте урана предъявляются высокие требования. Так, содержание примесей элементов с большим сечением захвата нейтронов (В, Cd, Li, PЗЭ и др.) не должно превышать сотых и миллионных долей процента. Для очистки технические продукты обычно растворяют в азотной кислоте. Эффективным способом очистки является экстракция нитрата уранила органическими растворителями (трибутилфосфат, метилизобутилкетон). Из очищенных азотнокислых растворов кристаллизуют уранилнитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или

осаждают пероксид $UO_4 \cdot 2H_2O$, осторожной прокалкой (кальцинированием) которых получают UO_3 . Последний восстанавливают водородом до UO_2 , которую действием сухого HF при $430-600^\circ C$ переводят в UF_4 - основное исходное соединение для производства металла [36-41].

Кислотный метод вскрытия применим для разложения руд, содержащих оксиды тория, титана, тантала, ниобия и редкоземельных элементов.

На рисунке 1.1 представлена схема процесса переработки урансодержащих остатков основного производства.



Рисунок 1.1. Схема процесса переработки урансодержащих остатков основного производства.

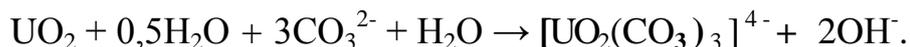
1.4.2. Щелочное выщелачивание

Для руд, содержащих вторичные минералы, применяют выщелачивание растворами соды. Карбонатный метод вскрытия урановых руд основан на образовании хорошо растворимого комплексного соединения урана (VI) с ионом карбоната [17, 22, 34]:



Для предотвращения образования диураната натрия применяют смесь карбоната и бикарбоната натрия. Карбонатный метод не применим для разложения труднорастворимых руд, содержащих оксиды лантаноидов, тория, титана, тантала и ниобия.

Разложение руд, содержащих уран (IV), проводят в присутствии окислителей - кислорода, перманганата калия и т.п.:



Уран-ванадиевые руды для перевода ванадия в растворимое состояние подвергают предварительному отжигу с поваренной солью, что позволяет уже на первой стадии отделить уран от многих сопутствующих элементов. При обработке уран-ванадиевых руд с большим содержанием ванадия осаждение ведут нейтрализацией полученного раствора серной кислотой до pH=6. При этом протекает реакция:



После карбонатного извлечения уран из содового раствора отделяют осаждением в виде диураната натрия едким натром или хроматографически сорбцией на анионите. Хроматографическое извлечение урана производится из бедных руд. Карбонатный комплекс селективно сорбируется на анионите и элюируется с него 1М раствором нитрата натрия, содержащего Na_2CO_3 [17, 34].

1.4.3. Метод прямого фторирования

Богатые руды могут подвергаться прямому фторированию. Руду при 600 °С обрабатывают фтористым водородом, затем трёхфтористым бромом. Сначала обрабатывается тетрафторид урана, а затем легколетучий гексафторид. Одновременно фторируется диоксид кремния и ряд других элементов, что повышает расход фторирующих агентов [34-36].

1.4.4. Микробиологический метод

Для бедных руд перспективным является микробный метод извлечения урана. Использование микроорганизмов существенно уменьшает затраты, так как бактерии сами «поставляют» реагенты, и разработка даже бедных руд становится оправданной. Для извлечения урана из руды ее помещают в отвал над слоем непроницаемых пород и опрыскивают водным раствором сульфида железа, содержащим популяции сульфидредуцирующих бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*. В процессе жизнедеятельности микроорганизмов образуется железистый сульфат-реагент, который окисляет четырехвалентный уран, превращая его в пятивалентный. Полученное соединение растворяют в кислоте. Уран извлекают путем концентрирования и очистки методом осаждения и ионного обмена. Использование биотехнологии значительно сокращает издержки (почти в 100 раз) и предотвращает загрязнение окружающей среды в процессе производства "желтого пирога". С целью повышения рентабельности производства и уменьшения отрицательных экологических последствий проводится переработка урансодержащих скрапов, остатков, некондиционных промпродуктов [34-36].

1.4.5. Подземное выщелачивание урановых руд

Технология подземного выщелачивания (ПВ) разрабатывалась независимо в СССР и США в середине 1970-х годов. Метод был предназначен для извлечения урана из типичных месторождений роллового типа (подвид урановых месторождений песчаникового типа), расположенных в водонасыщенных проницаемых породах, в которых нельзя было использовать обычные способы добычи. В обеих странах метод подземного выщелачивания разрабатывался на основе схожих инженерных и технологических подходов. Однако в Советском Союзе использовали кислотное выщелачивание, а в США – щелочные системы (в основном на основе карбонатов). Выбор технологии зависит от геологии месторождения и гидрогеологических условий. При наличии в рудной зоне

значительного количества кальция должно применяться щелочное (карбонатное) выщелачивание.

Технология ПВ на сегодняшний день хорошо развита и является контролируемым, безопасным и экологически приемлемым методом добычи, который можно применять даже при самых строгих нормативах охраны окружающей среды и который часто имеет экономические преимущества [1, 10, 42].

В [42] подробно описаны ПВ. В сборнике статей [42] анализированы состояние и перспективы добычи урана и других полезных компонентов методом ПСВ. Найдены пути совершенствования технологической схемы переработки урановых руд. Разработаны и испытаны сорбционные аппараты для растворов подземного выщелачивания. В сборнике описаны кислотный и карбонатный способы ПВ. Для некоторых месторождений разработана комплексная переработка руд с выделением 4f- и 5f-элементов.

В.И.Ляшенко и В.И.Голин [43] описали улучшенную технологию подземной переработки урановых руд.

После завершения добычных работ методом ПСВ качество оставшихся грунтовых вод восстанавливается до исходного уровня, определенного до начала эксплуатации, с возможностью возобновления их прежнего использования. Загрязнённая вода, полученная из водоносного слоя, либо испаряется, либо обрабатывается и закачивается обратно [43, 44].

После вывода из эксплуатации скважины закупориваются или заглушаются, технологические установки демонтируются, испарительные бассейны рекультивируются, после чего почва готова к прежнему использованию. При добыче урана методом ПВ применяются обычные меры защиты от радиации, хотя большая часть радиоактивности рудного тела остаётся глубоко под землёй и, следовательно, выброс радона повышается минимально, а рудная пыль отсутствует. Разработки проходят регулярное обследование на заражение альфа-активными веществами, а для контроля гамма-облучения носят индивидуальные

дозиметры. Осуществляется повседневный контроль на воздушное, пылевое и поверхностное загрязнение [42-44].

В Таджикистане метод ПВ впервые был применен в 70-х гг. прошлого века. Сотрудниками ГУП «Таджикредмет» выполнены ряд работ [45-51] по распределению урана на месторождениях, обрабатываемых методом подземного выщелачивания. Обследовано состояние объектов подземного выщелачивания [46, 50].

1.4.6. Извлечение редкоземельных металлов из урансодержащих растворов

Способ подземного выщелачивания урана способствует коллективному извлечению редких и редкоземельных металлов и предполагает операции: подготовка выщелачивающего раствора с необходимым расходом серной кислоты, подземное выщелачивание, получение технологических растворов, последовательное извлечение урана, редких и редкоземельных металлов способом сорбционного концентрирования или экстракционного и/или осадительного выделения в индивидуальные миш-металлы, с последующим разделением и получением редкоземельных металлов высокой чистоты.

Сорбционное концентрирование редких и редкоземельных металлов на синтетических сорбентах изучено достаточно полно, в то же время требует изучать данный метод применительно к способу получения технологических растворов. Использование методов ионного обмена и применение хроматографической техники к ионообменным смолам обусловили значительный успех извлечение и разделение редкоземельных металлов на товарные продукции высокой чистоты. Эти методы позволили получить все редкоземельные металлы [52-54].

В результате вскрытия минерального сырья кислотным способом получаемые растворы, содержащие редкие и редкоземельные металлы, также содержат щелочные и щелочноземельные металлы, совместно сорбируемые с катионами редкоземельных металлов. Поэтому отделение редкоземельных металлов от ионов-примесей, а также разделение их на группы и подгруппы

обычно производят осаждением или экстракцией. Особого внимания заслуживают нестационарные экстракционные методы, позволяющие в одном цикле провести глубокую очистку выделяемых элементов. К нестационарным экстракционным методам следует отнести полупротивоточные методы, методы полного орошения и трехфракционной экстракции, методы выделения элементов в аномальной валентности, позволяющие резко увеличить коэффициенты разделения выделяемого элемента и элементов, от которых происходит очистка, и др. Систематическая разработка подобных методов с использованием промышленно доступных недорогих экстрагентов позволит создать типовые экстракционные схемы, пригодные для получения чистых радиоактивных и редкоземельных элементов [53].

Серьезной проблемой как при сорбции, так и при экстракции редкоземельных металлов из серноокислых растворов урановой промышленности будет являться присутствие в них большого количества трехвалентного железа, так как известно, что серноокислая среда малоизбирательна для разделения Fe (III) и РЗМ [55]. На практике задача выделения редкоземельных металлов из таких растворов решается путем гидролитического осаждения железа щелочными агентами, с дальнейшей организацией процесса извлечения редкоземельных металлов из осветленных растворов или из гидратных пульп [56]. Другой путь - это предварительное восстановление трехвалентного железа до двухвалентного железной стружкой, мочевиной, сульфитом натрия и т.д. При такой организации процесса выбор экстракционных и сорбционных систем со значительными коэффициентами разделения Fe (II) и РЗМ (III) гораздо шире [57, 58].

В литературе описаны несколько технологических схем концентрирования лантаноидов и скандия из сульфатных железосодержащих растворов с помощью твердых экстрагентов на основе алкилофосфорных кислот [58, 59]. Однако необходимо отметить, что описанные технологии решают проблему выделения лантаноидов в присутствии окисленного железа только путем перевода и стабилизации его восстановленной формы в растворе.

В [60] была проведена работа по концентрированию редкоземельных металлов на твердых экстрагентах, наработаны партии импрегнированных сорбентов на основе анионитов и ди-этилгексилфосфорной кислоты с различными содержаниями импрегната. Сорбцию проводили в статическом режиме (ионит : раствор = 1 : 500, время - 24 часа), с использованием модельного раствора, которого изготавливали по литературным данным состава возвратных растворов урановой промышленности [61]. Следует отметить, возвратные растворы урановой промышленности зависят от комплекса растворенных мешающих компонентов, а моделирование растворов не является визуальным.

Также проведены исследования по извлечению редкоземельных металлов из растворов промышленных источников. Рассмотрена технологическая схема получения коллективного концентрата (примесные металлы, которые сконцентрированы в одном растворе) редкоземельных металлов из маточных растворов сорбции урана, включающая сорбцию редкоземельных металлов катионитом марки КУ 2-8н, десорбцию сорбированных металлов раствором нитрата аммония, фильтрацию регенерата редкоземельных металлов через слой твердого экстрагента, нейтрализацию аммиаком, выделение коллективного концентрата. При этом определение степени извлечения редкоземельных металлов требует дополнительных исследований [62].

В ряде работ из редкоземельного сырья, содержащего уран и торий, на первой стадии выделяли 5f-элементы методом жидкостной экстракции, затем выделяли РЗМ [63-70].

В этих работах изучены диаграммы состояния тройных жидкостных систем, содержащих координационные сольваты актиноидов и лантаноидов, при различных температурах в области двухфазовых систем с расслоением [63-66].

В системах, содержащих углеводородные растворители и композитные материалы, с участием нитратов урана, тория и РЗМ, актиноиды селективно поглощаются композиционными материалами. Определены оптимальные условия разделения нитратов, уранилов, тория и РЗМ в растворах сложного солевого состава с использованием органических растворителей. Построены изотермы

экстракции нитратов РЗМ, урана и тория для композиционных материалов (КМ) на основе полимерных носителей и экстрагентов различных классов, определены пределы насыщения фазы КМ, состав образующихся соединений в фазе КМ и вычислены значения констант экстракции [70].

1.5. Важнейшие химические соединения урана

Важнейшие бинарные соединения урана, играющие значительную роль в технологии урана – оксиды, нитриды, карбиды, гидриды и галогениды, в особенности фториды. К наиболее часто используемым солям уранила, а также урана (IV), относятся сульфаты, нитраты, хлориды, фториды, карбонаты, фосфаты, ацетаты и перхлораты. Соли уранила, как правило, отличаются высокой растворимостью в водных (и многих органических) средах. Большинство солей уранила и урана (IV) в водных растворах гидратировано. Растворимость в воде уранилсульфата $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$, кристаллов лимонно-желтого цвета, очень велика. Она составляет 61,2 мас% при 25 °С. Реакция растворов уранилсульфата, определяемая гидролитическим разложением исходной соли – кислая [10, 11, 39-41, 71].

Важнейшие труднорастворимые соли урана – диуранат аммония, уранаты щелочных и щелочноземельных элементов, фосфаты уранила типа $MeUO_2PO_4$, тетрафторид UF_4 , фосфат урана (IV), уранованадаты и др. Для урана особенно характерна координация кислородсодержащих ионов и молекул. Координационное число урана (IV) и с меньшей достоверностью урана (III) обычно равно 8. В комплексных соединениях уран (VI) выступает почти исключительно в виде иона $(UO_2)^{2+}$. Координационное число урана (VI) в большинстве соединений также равно 8, причем два места в координационной сфере урана прочно занимают два уранильных атома кислорода [39-41].

Шестивалентный уран образует много комплексных соединений и поэтому очень важен для технологии извлечения урана. В зависимости от валентного состояния урана применяют кислотное или щелочное выщелачивание. Если уран

находится в четырехвалентном состоянии, то он не растворим в H_2SO_4 – поэтому применяют щелочное выщелачивание. Не применяют кислотное выщелачивание и в тех случаях, если урановый концентрат содержит доломит и магнезит [39-41].

В результате аффинажа самыми различными способами уран получают в виде одного из таких соединений, как уранилнитрат, диуранат аммония, пероксид урана, уранилтрикарбонат аммония [25, 41].

Операции превращения этих соединений в конечные продукты показаны на схеме:



Следовательно, окислы урана UO_3 , UO_2 , и U_3O_8 – важнейшие промежуточные продукты уранового производства при получении фторидов урана и металлического урана [25, 72-73].

Закись-окись урана U_3O_8 – нестехиометрическое соединение, имеющее несколько модификаций в зависимости от условий приготовления. Цвет вещества – от зеленого до оливково-зеленого и черного. Закись-окись урана образуется при прокаливании до красного каления ($650\text{-}900^\circ\text{C}$) любого, как низшего, так и высшего оксида или гидрата оксида урана, любой соли, образованной ураном и летучим основанием или кислотой. Для урана весьма характерны превращения вида $\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ и $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$, поэтому многие урановые концентраты после прокаливании состоят главным образом из закиси-окиси урана [17, 73].

Закись-окись урана нерастворима в воде и разбавленных кислотах, но медленно растворяется в концентрированных минеральных кислотах с образованием смеси солей урана и уранила. Закись-окись урана имеет гидрат $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который не кристаллизуется и очень легко окисляется до гидрата

трехокси урана и поэтому она входит в состав смоляной руды (настурана) [11, 17, 20].

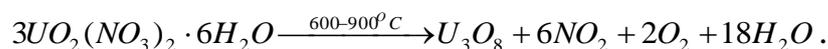
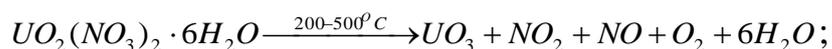
Трехокись урана UO_3 – один из промежуточных продуктов в производстве чистых солей урана, встречающийся также в некоторых окисленных урановых рудах [73-75].

Трехокись урана амфотерна: с кислотами она образует соли уранила, например, UO_2SO_4 , со щелочами – соли урановой кислоты, например, $Na_2U_2O_7$.

В технологии широко применяют реакции количественного осаждения урана из растворов в виде диуранатов [17, 25]:

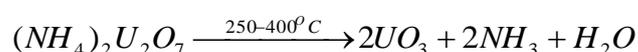


Получение оксидов из уранилнитрата основано на процессе термической диссоциации соли (шестиводного гидрата) при повышенной температуре:



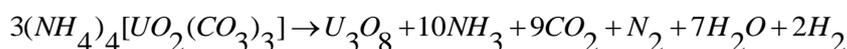
Этот процесс является наиболее распространенным. Несмотря на кажущуюся простоту, он является достаточно тонким, так как физические свойства получаемых оксидов сильно зависят от условий прокаливания (температуры, скорости ее подъема, вакуума и т.п.), а это важно для последующих стадий технологического передела [34, 37].

Диуранат аммония – один из распространенных промышленных продуктов уранового производства, характеризуемый следующими достоинствами: простотой получения аммиачным осаждением практически из любого урансодержащего раствора; полнотой перехода урана в осадок при таком осаждении; сравнительно низкой стоимостью и недефицитностью аммиака, возможностью регенерации аммиака при прокаливании диураната аммония. Процесс термической диссоциации описывается реакциями [34]:

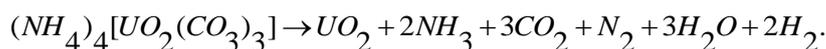


Глубокая сушка диураната аммония – пастообразного капиллярно-пористого материала – довольно сложна, поэтому на прокаливание обычно поступает влажный продукт [34, 37].

Термическое разложение аммонийуранилтрикарбоната на воздухе протекает при 700-900 °С по реакции:



В инертной атмосфере или в вакууме:



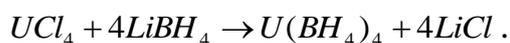
Восстановление происходит вследствие диссоциации NH_3 . При соблюдении определенных условий удастся получить двуокись урана, что удовлетворяет требованиям последующей операции гидрофторирования оксида для получения тетрафторида урана [35, 37].

В период с 1954 по 2006 гг. был опубликован ряд монографий и сборников статей специалистов [10-20, 72-78], где рассматривались физико-химические свойства урана и его соединений, теоретические основы и аппаратурное оформление всех стадий переработки урановых руд до получения конечных продуктов.

Основные соединения урана - гидрид урана, оксиды и фториды урана рассмотрены в работах [10, 25]. Особое значение имеют гексафториды урана UF_6 , и как альтернативное соединение – борогидрид урана $U(BH_4)_4$. Эти соединения летучи и при разделении изотопов урана представляют определенный интерес.

Из комплексных соединений урана был подробно изучен $U(BH_4)_4$ [79], полученный взаимодействием UF_4 с избытком борогидрида алюминия с последующей вакуумной возгонкой летучих продуктов распада [79]. Выход $U(BH_4)_4$ составил 83%.

В.В.Волковым и К.Г.Мякишевым [80] осуществлен удобный синтез борогидрида урана по обменной реакции кристаллических UCl_4 и $LiBH_4$ в вибрационной шаровой вакуумной мельнице. Достигнут выход до 50%.



При замене борогидрида лития на $NaBH_4$ выход борогидрида урана составляет только 5%. Попытки получения в аналогичных условиях борогидрида урана взаимодействием четырёххлористого урана с KBH_4 или $Zn(BH_4)_4$, а также по реакции UF_4 с борогидридами щелочных металлов или $Zr(BH_4)_4$ оказались безуспешными.

Борогидрид урана является зелёным твёрдым летучим веществом. Летучесть $U(BH_4)_4$ сравнительно невелика: упругость насыщенного пара при $30^\circ C$ составляет 0,19 мм.рт.ст. Вещество плавится с разложением при $126^\circ C$, энергично разлагается водой и спиртом. Ограничено растворимо в эфире (2 г на 100 мл при комнатной температуре), медленно и в небольшой степени растворяется в неполярных растворителях (бензоле, н-гексане). С сухим воздухом реагирует медленно, так что его можно на короткое время оставить без существенного изменения [79, 80].

В работе [81] подробно исследованы физико-химические свойства борогидрида урана. Снят ИК-спектр, из которого можно заключить, что молекуле $U(BH_4)_4$ свойственна «мостиковая» структура.

На термограмме, вследствие летучести $U(BH_4)_4$, в интервале температур от -180 до $55^\circ C$ никаких термических эффектов не обнаружено [81].

Установлено [82, 83], что в газообразном состоянии $U(BH_4)_4$ имеет структуру с четырьмя тридентатными борогидридными лигандами. Однако в твёрдом состоянии борогидрид урана имеет полимерную структуру, образованную «мостиковыми» бидентатными и тридентатными лигандами. Каждый атом урана связан с двумя «концевыми» тридентатными борогидридными и четырьмя бидентатными BH_4 . Такое строение молекулы $U(BH_4)_4$ формально делает атом урана 14-координационным. Это является также первым примером тетрадекакоординационного окружения металлического иона.

Уникальность структуры $U(BH_4)_4$ основана на способности атома урана расширять свою координационную сферу за счёт глубинных f-электронов, в отличие от d-переходных элементов таких как, например, титан, цирконий,

гафний. Структура борогидрида урана изучена также методом дифракции нейтронов [84]. Установлена полная геометрия соединения.

Автором [85] удалось получить новую кристаллическую модификацию борогидрида урана. Оказалось, что кристаллизация различных форм борогидрида урана зависит от температуры конденсации газовой фазы. Известная тетрагональная фаза борогидрида урана получается его сублимацией при 50°C и конденсацией твёрдой фазы при 20°C . Новая фаза получена конденсацией твёрдой фазы при -80°C . Рентгенограмма новой формы $U(BH_4)_4$ показала довольно высокую структурную симметрию в тетрагональной ячейке с параметрами: $a=5,61 \text{ \AA}$; $c=11,62 \text{ \AA}$, $\gamma=90,7^{\circ}$.

Масс-спектроскопически в газовой фазе изучен процесс распада борогидрида урана. Энергия электронного удара ионизации равна $9,0\pm 0,5$ Элвольт. Определена также кажущаяся энергия ионизации для некоторых положительных ионов [86].

Важными классами соединений урана являются уранофосфаты, урановаданаты и ряд соединений урана с оксианионами элементов пятой группы периодической системы и низкозарядными катионами [87-130].

Эти производные урана широко распространены в природе в виде промышленно значимых минералов урана, обнаруживают полезные электрофизические и оптические свойства, являются удобными объектами для постановки фундаментальных модельных исследований, могут обрабатываться на различных стадиях переработки сырья для атомной энергетики [87, 131-137].

В работах [111, 119-126, 138-146] исследовались термодинамические характеристики для указанного обширного класса соединений урана, представляющего важное научное и практическое значение. Найдены пределы термической устойчивости кристаллической структуры, термодинамические характеристики.

Н.В.Карякин и др. [119, 120] изучили термодинамические свойства комплексов уранониобата и уранованадата. Работы, проводимые Е.В.Сулеймановым и сотр. [138, 145] по термодинамике соединений урана (VI) с

оксоанионами элементов пятой группы Периодической системы, являются актуальным исследованием и развивают научные направления химии урана.

Условия образования и методика синтеза комплексных соединений уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов и других соединений с помощью реакции ионного обмена, осаждения из раствора, взаимодействия в твёрдой фазе описаны в [89, 90-92, 96, 112-115, 134].

Информация о строении комплексных соединений урана, полученная методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, ИК-спектроскопии, приведена в [112-117].

Е.В.Сулеймановым и др. [108-118] подробно изучены кристаллохимия и закономерности изменения свойств соединений урана (VI) с элементами пятой группы. Предложены эффективные методы синтеза соединений, изучены диаграммы системы «комплекс – пар воды» в координатах температура-давление-состав. Разработана методика и изучены параметры новых комплексных соединений урана, содержащих щелочные, щелочноземельные, d-элементы и лантаноиды.

Результаты, полученные в [95-127], способствуют количественному описанию процесса миграции 4f- и 5f-элементов в биосфере, процессов переработки минерального сырья.

Важным аспектом работ [138-146] является изучение процесса термораспада комплексных соединений, который может выражаться в дегидратации, плавлении, ступенчатом распаде в зависимости от природы катиона и аниона.

1.6. Кинетика процессов выщелачивания урана из руд

Значительно больший интерес представляет кинетика выщелачивания урана. Выщелачивание – это гетерогенный процесс, он включает три основные стадии: перенос реагирующих веществ из раствора к поверхности, где происходит реакция; химическую реакцию взаимодействия; перенос растворимых продуктов реакции от поверхности в объём раствора. Скорость его (как и скорость любого

гетерогенного процесса) определяется либо скоростью химической реакции взаимодействия урановых минералов с выщелачивающими реагентами, либо диффузионным массопереносом [10,17]

В [147] приводится механизм выщелачивания урановых руд, скорости процесса выщелачивания известным уравнением диффузии.

В это уравнение не входит значение скорости самой химической реакции взаимодействия растворяемого вещества и растворителя (она предполагается достаточно большой), оно характеризует только процесс, полностью определяемый диффузией. Следует также указать, что данное уравнение диффузии в общей форме не решается, однако оно позволяет вскрыть и понять целый ряд закономерностей процесса [40,41].

Различные условия выщелачивания неодинаково влияют на скорость и степень извлечения урана за определенный промежуток времени. Рассмотрим влияние основных факторов, прежде всего температуры. В приведенное выше уравнение она входит в скрытой форме. От температуры сильно зависит коэффициент диффузии D :

$$D = \frac{RT}{N} \times \frac{1}{3\pi\mu d},$$

где: R - газовая постоянная; N - число Авогадро; T - абсолютная температура; μ - вязкость среды; d - диаметр частиц [34, 40-41].

Следовательно, повышение температуры выщелачивания ускоряет процесс, что и используется на практике, если к этому нет противопоказаний (разложение реактивов, побочные реакции, разрушение аппаратуры, затраты на нагрев и др.) [33-36, 48].

Тонкость помола, увеличивающая поверхность соприкосновения фаз, влияет также положительно. Концентрация выщелачивающего раствора C_1 влияет положительно на процесс выщелачивания (C_2 очень мало, и им можно пренебречь). Конечная кислотность выщелачивающего раствора составляет обычно 5-15 г/л. Отсюда определяют и начальную концентрацию реагента. Чтобы уменьшить ρ , отрицательно влияющее на скорость выщелачивания, стараются осуществить интенсивное перемешивание пульпы с помощью мешалок

различных конструкций или организованного воздушного перемешивания [33, 36].

В конечном итоге скорость выщелачивания определяет продолжительность процесса выщелачивания для достижения той или иной достаточно высокой степени извлечения урана из руды. Для сернокислотного выщелачивания обычно она составляет 8-12 ч и для содового – 12-24 ч [48].

Есть еще фактор Т:Ж, зависящий от состава руды и концентрации реагента. Однако практические пределы применяемых отношений Т:Ж ограничены, с одной стороны, нетранспортабельностью пульпы, а с другой - большими объемом и расходом реагентов, получением разбавленных по урану конечных растворов. При выщелачивании Т:Ж пульпы обычно составляет 1:0,8-1:2 [1, 10,17].

1.7. Технологические основы получения урановых концентратов

В 30-х годах прошлого столетия Наркомцветметом СССР были организованы исследования по переработке урановых руд с целью получения чистых солей радия и концентратов урана [19, 20].

В качестве опытной базы для этих работ в 1936 г. на урановом месторождении Табошар (Таджикистан) были построены небольшой рудник и цех по переработке урановой руды. Их производственная мощность составляла 6-8 т руды в сутки. Продукцией были чистые соли радия и бедный 7-10% урановый концентрат. Урановый концентрат не нашел применения в СССР, а стоимость получения солей радия оказалась слишком высокой. По этим причинам в 1940 г рудник и цех были законсервированы [20, 149].

В 1941 г. в г.Табошар (в настоящее время г.Истиклол) был эвакуирован завод «В» Главредмета, занимавшийся производством солей стронция, висмута и светосоставов [20, 149].

В 1943 г. заводу «В» было поручено возобновить переработку урановых руд месторождения Табошар. К моменту организации Комбината №6 производительность завода «В» по руде составила 8-12 тонн в сутки. Сам «завод»

представлял собой глинобитные здания с примитивным оборудованием. Большинство операций по переработке руд осуществлялось вручную при периодическом процессе [149, 150].

После организации в 1945 г. Комбината №6, на промплощадке Табошарского рудника был построен опытный завод №3, в задачу которого входил выпуск 40-процентного уранового концентрата и доводка концентрата до технической закиси-окиси. Завод работал по кислотнo-содовой схеме выщелачивания урана с последующим его химическим выделением из растворов методом осаждения каустической содой. Эта схема долгое время оставалась основной. Производительность завода №3 по руде составляла в 1945 г. 40 тонн в сутки. Извлечение урана из руды не превышало 40%. Производство все ещё оставалось слабо механизированным. После сухого помола в шаровой мельнице руда без классификации вручную загружалась в ёмкости, где обрабатывалась смесью азотной и серной кислот (меланж) с последующей содовой очисткой от примесей. Отделение урансодержащего раствора от выщелоченных песков осуществлялось в периодически работающих бетонных отстойниках. Выделенный из раствора урансодержащий концентрат сушился в металлических противнях на открытом огне. Практически сразу после пуска завода №3 началась его реконструкция. Сухое измельчение руды было заменено мокрым помолом в шаровых мельницах с классификацией и заворотом крупных фракций на доизмельчение [149, 151].

Выщелачивание урана производилось в непрерывном цикле с отделением урансодержащих растворов на фильтрах. Уже к концу 1946 г., благодаря реконструкции, завод №3 перерабатывал 60-70 т руды в сутки. Одновременно шло строительство завода №4, который был пущен в работу в конце 1946 г. с проектной мощностью 125 т руды в сутки. Благодаря усовершенствованию технологического процесса, к концу 1946 г. извлечение урана из руды удалось повысить до 60%. Высокая потребность бурно развивающейся атомной промышленности не могла быть удовлетворена такими результатами извлечения урана из руды [149, 150].

Наряду с технологической реконструкцией заводов проводились широкие исследования способов предварительного обогащения урановой руды, позволяющих направлять на переработку только кондиционные руды. С этой целью были сконструированы, построены и промышленно внедрены специальные обогатительные установки - РКС, работающие по принципу непрерывной кусковой радиометрической сортировки руды. Эти установки располагались на промплощадках рудников [149-152].

Несмотря на то, что принципиальная кислотно-содовая технологическая схема осталась главной, её совершенствование позволило к концу 1950 г. довести извлечение урана из руды до 75% [20, 149].

В 1953 г. впервые в СССР на заводах комбината была разработана и промышленно внедрена операция углеаммонийной очистки уранового химконцентрата с доводкой его до закиси-окиси. К концу 1953 г. извлечение урана из руды возросло до 79,4%. Это было достигнуто за счёт внедрения новых технологических приёмов на всех операциях процесса переработки и доводки сырья, контроля соотношения двух и трёхвалентного железа в растворах выщелачивания, поддержания избыточной карбонатности и биокарбонатности растворов, интенсификации процесса перемешивания пульпы при выщелачивании и т.д. Принципиальная технологическая схема, благодаря которой были достигнуты эти результаты, показана на рисунке 1.2 [19].

Эта технологическая схема оставалась главной до конца подземной отработки месторождений Табошар, Адрасман, Тарыэкан, Каракат и Октябрьское. Атомная промышленность предъявляла все более высокие требования к химической чистоте товарной продукции (закиси-окиси), выпускаемой заводами комбината. Для решения этой задачи требовались новые способы выделения урана из руд и растворов, а также более совершенные и эффективные методы его концентрирования [20, 149].

Таковыми методами явились сорбционное извлечение урана из растворов после кислотного выщелачивания руды и экстракционное его выделение из растворов десорбции. Промышленное внедрение новых способов происходило в период

1960-70 гг. Одна из первых технологических схем нового поколения показана на рисунке 1.3.

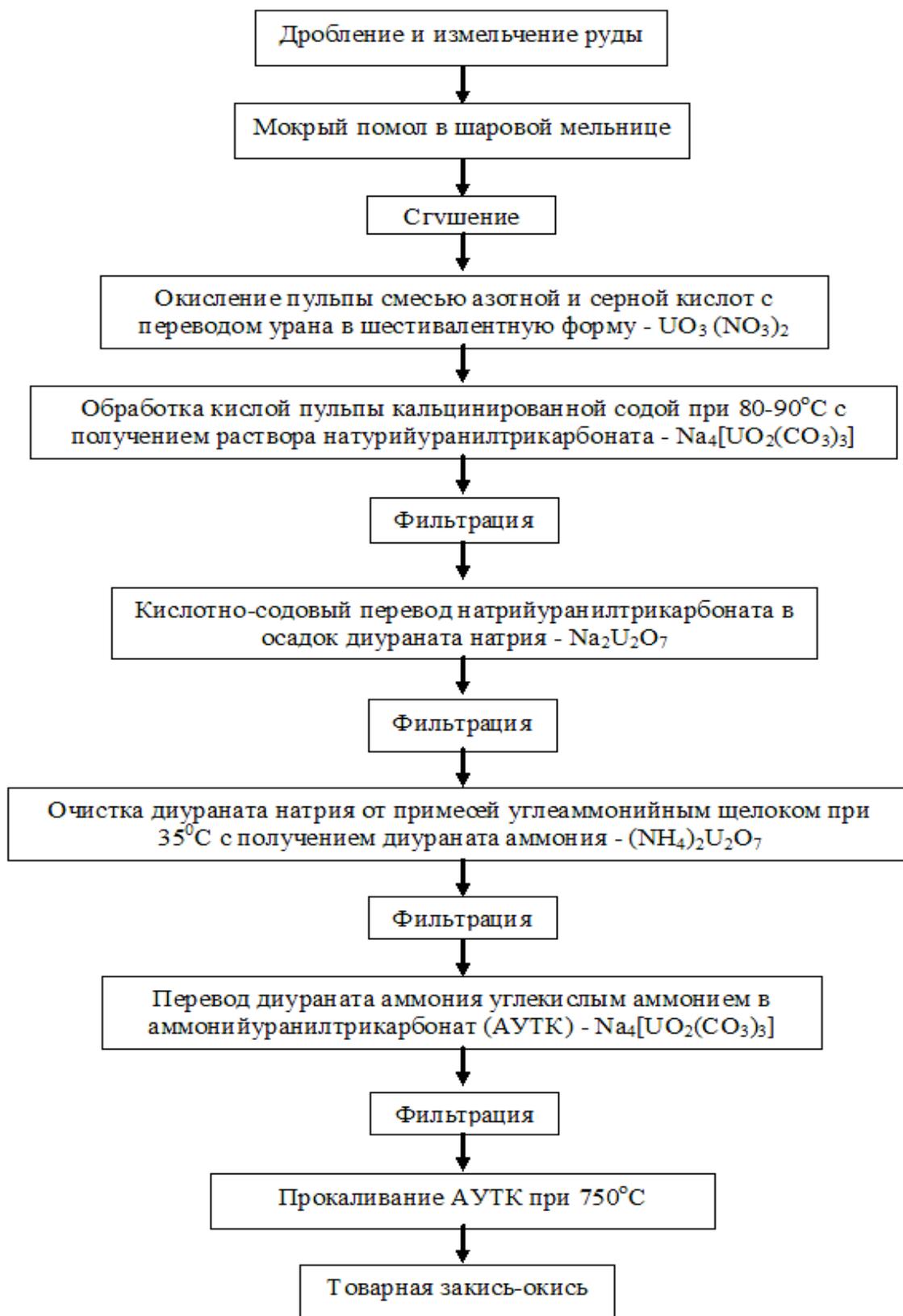


Рисунок 1.2. Принципиальная схема кислотно-содовой переработки ураносульфидных руд с получением технической закиси-оксида урана.

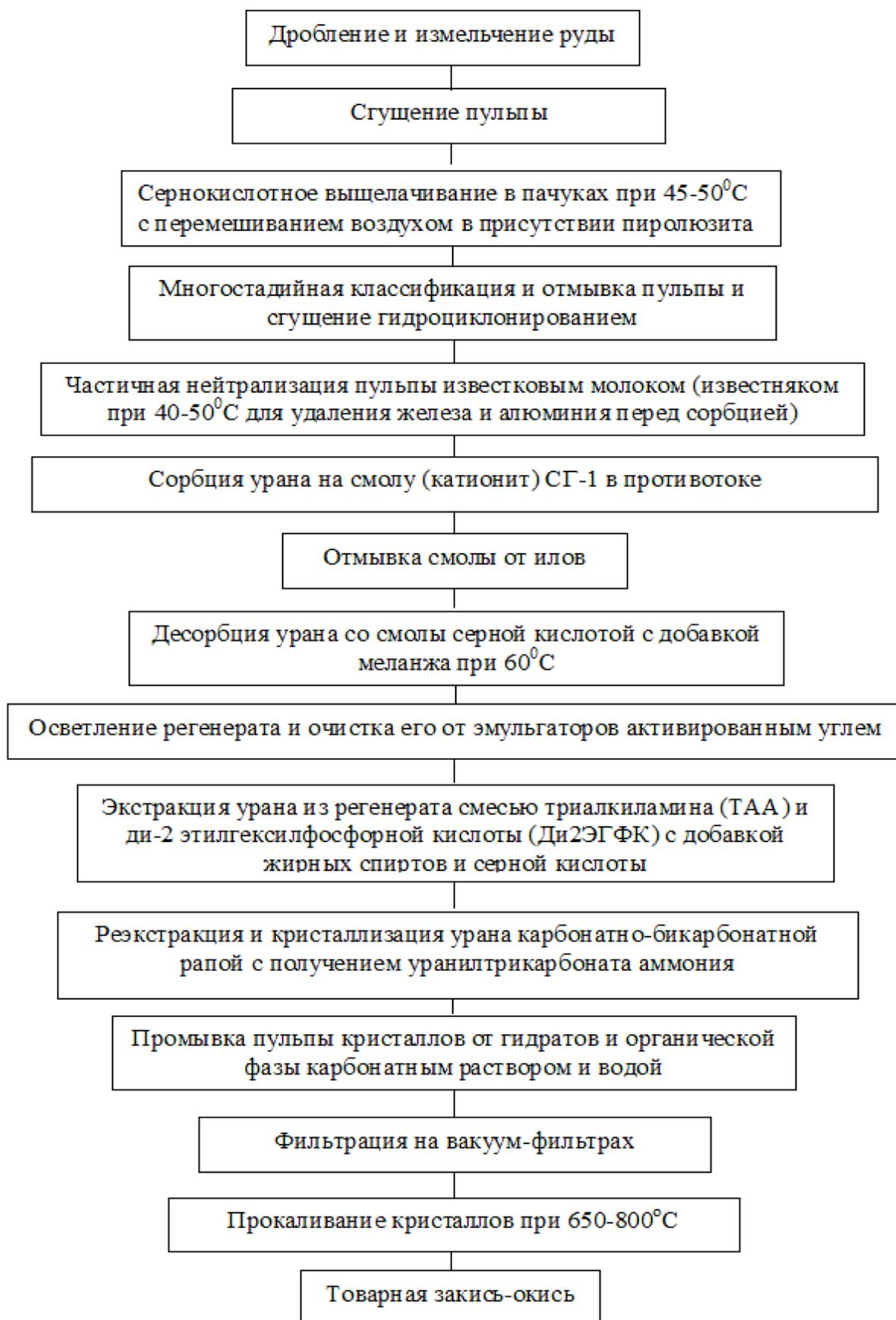


Рисунок 1.3. Принципиальная технологическая схема получения уранового концентрата.

Положительные результаты опытного кучного выщелачивания легли в основу проектирования и строительства специальной перколяционной фабрики («Фабрика бедных руд» – ФБР), на которой стали перерабатываться добываемые открытым способом забалансовые и убогие руды [153-166].

Фабрика была введена в действие в 1966 году. Забалансовая или бедная руда, предварительно обогащенная радиометрическим способом, поступала в дробильное отделение, где измельчалась до размера 15 мм. Кондиционные по крупности фракции транспортером подавались в отделение перколяции. Отделение состояло из 14 бетонных ванн, покрытых изнутри кислотостойким материалом и имевших «ложные» днища, уложенные фильтрполотном. Выщелачивание проводилось 3-процентным раствором серной кислоты в противотоке, направленном от последней ванны к первой. Длительность цикла выщелачивания составляла 12 суток. После завершения цикла выщелоченная рудная масса промывалась водой, а затем извлекалась из ванн грейферным краном, и по ленточному транспортеру отправлялась в отвал [149, 150].

Продуктивные растворы и промывные воды объединялись и направлялись на завод для извлечения из них урана сорбционным способом. Перед поступлением на сорбцию растворы отстаивались в сгустителе. Осветленный слив направлялся в сорбционные колонны, а урансодержащий шлам поступал на сернокислотное разложение и фильтрование. Фильтрат направлялся на сорбцию, а твердая фаза - в отвал. Годовая производительность перколяционной фабрики бедных руд достигала 500 тыс. тонн руды в год. Себестоимость 1 кг урана, добытого из забалансовых и бедных руд методом перколяции, была на 15-20% ниже, чем при добыче балансовой руды подземным способом [19, 20, 149].

В начале 60-х годов прошлого столетия на Ленинабадском горно-химическом комбинате (Таджикская ССР) был разработан метод подземного выщелачивания урана, который снизил стоимость добычи урана на 15-20%. Также на крупных месторождениях урана в Казахстане, Узбекистане добывали уран методом подземного выщелачивания в составе Ленинабадского комбината. Богатые растворы из этих рудников, так называемых рудников №5 и №6, привозили

железнодорожным цистернами на гидromеталлургический завод в г.Чкаловске и доводили до готового продукта - закиси-окиси урана. К этому времени на комбинате была сконструирована и промышленно внедрена сорбционная колонна напорного типа – СНК, заменившая конструктивно устаревшие «пачуки» [154-156].

Принципиальным техническим отличием этой колонны были исключение процесса перемешивания смолы при сорбции и возможность периодического выпуска из неё насыщенной по урану части объема смолы. Перемешивание смолы было заменено в колонне СНК напорной подачей урансодержащего раствора в нижнюю часть колонны с последующим продвижением его с расчетной скоростью снизу вверх сквозь «зажатую» массу ионообменной смолы. При этом нижняя часть объема смолы насыщалась ураном в первую очередь. Освобожденный от урана раствор выходил из колонны через верхний сетчатый дренаж. Насыщенная ураном нижняя часть объема смолы (около 30%) периодически выпускалась через специальное устройство с последующей подачей в колонну из резервного бункера равнозначного объема свежей смолы. В качестве сорбента использовалась ионообменная смола марки АМ(п). Перед подачей в колонну продуктивные растворы осветлялись отстаиванием в специальном отстойнике. С насыщенной смолы уран десорбировался серноокислым раствором. Регенерат направлялся для дальнейшей переработки на основной завод комбината, конечной продукцией которого являлась закись-окись урана [149, 161].

1.8. Извлечение урана из руды и классификация его потерь

Гидрометаллургические урановые заводы бывшего Советского Союза работали на монометаллических рудах месторождений Приташкентского района и привозной карбонатной руде месторождения «Восток» из Казахстана. Переработка руды осуществляется по схеме серноокислотного выщелачивания урана с последующей переработкой пульпы непрерывным сорбционно-

бесфильтрационным методом с использованием катионита СГ-1. Серноокислые десорбционные регенераты подвергаются экстракционной перечистке смесью триалкиламина, очищенного керосина и жирных спиртов фракций C_{10} - C_{12} . В виде готовой продукции завод выдаёт закись-окись, полученную прокалкой кристаллов ураниламмонийтрикарбоната, с содержанием в ней урана около 84% [149, 161].

Отличительной особенностью технологической схемы завода является разработанный способ двухстадийного выщелачивания урана с предварительным делением измельченной руды на иловую и песковую фракции. Весь объём кислоты, необходимый для выщелачивания руды, подаётся в голову процесса на вскрытие иловой фракции в жёстком режиме в течение 7-8 часов. После этого в иловую фракцию поступает песковая, которая выщелачивается за счёт остаточной кислотности иловой пульпы в течение 5-6 часов. Технологическая схема завода включает ряд своеобразных технических решений, позволивших значительно превысить проектную мощность завода и улучшить качественные показатели его работы [156, 150].

Так, в схеме дробильного участка перед стадией дробления установлена бутара для отмывки иловых фракций руды. После среднего дробления фракции руды класса -70+30 мм подаются на установку радиометрического обогащения. Хвосты обогащения направляются в отвал, а промпродукт - на мелкое дробление. Рудная пульпа одностадийного шарового измельчения подаётся на спиральные классификаторы для разделения на фракции -0,1 мм (иловую) и +0,1 мм (песковую). Шламовый слив классификаторов подаётся в гидроциклоны, верхний слив которых направляется в сгустители, а нижний объединяется со сгущённым продуктом сгустителей и перекачивается на выщелачивание [157-161].

Перед сорбцией урана песковая фракция системой гидроциклонов и спиральных классификаторов вновь выделяется на пульпы и отмывается от растворённого урана перед сбросом в хвосты. Шламы разбавляются промывными водами песковой фракции и направляются в сгуститель диаметром 12 м на контрольное отстаивание пульпы перед сорбцией. Пульпа верхнего слива

плотностью 1,15-1,18 г/см² подаётся на нейтрализацию известняком до pH=3,4-3,6, а потом на сорбцию [156, 150].

При выщелачивании руды уран переходит из твёрдой фазы в жидкую. Степень этого перехода определяет величину извлечения урана в раствор и технологические его потери на вскрытии сырья. Часть урана теряется в процессе разделения выщелоченной пульпы на пески и илы и последующей отмывки песков от растворённого урана влагой песковой фракции [157-161].

Нейтрализация кислой шламовой пульпы перед сорбцией до pH=3,4-3,6 вызывает осаждение гидратов некоторых примесей (Fe, Al, Mn), которые захватывают растворённый уран, частично выпадает в осадок и гидроокись урана. В процессе сорбции уран снова извлекается в раствор, однако извлечение при этом может быть неполным, что вызывает дополнительные потери урана [156, 150].

1.9. Анализ современного состояния урановых хвостохранилищ Таджикистана

Советский Союз был ведущей державой по переработке урановых руд. После распада Советского Союза во многих республиках осталось наследие в виде отходов гидрометаллургического производства – хвостохранилищ. В настоящее время крупные хвостохранилища имеются в Таджикистане, Кыргызстане, Узбекистане, Казахстане, Киргизии и России. В этих странах остро стоит вопрос рекультивации хвостохранилищ.

В работах [167-172] на примере объектов добычи и переработки урановых руд в регионе Кавказских Минеральных вод Российской Федерации изложены проблемы ликвидации радиационно-опасных производств и рекультивации территорий, нарушенных горными работами и техногенными отходами горно-металлургической переработки уран - и торийсодержащих руд. Предложены технические и организационные мероприятия по радиационной защите окружающей среды и населения.

Наследие уранового производства, безопасное управление отходами бывшей горнорудной промышленности по добыче урана, анализ ситуации в области регулирования и обращения с урановыми хвостохранилищами Кыргызстана изучены в работах [173-175].

В течение 50 лет в северном Таджикистане при переработке и добыче урана из руды местного происхождения и привозимых руд появились крупные хвостохранилища урановых отходов [163-166, 176-179].

На балансе ГУП «Таджикредмет» находится 10 объектов захоронения урановых хвостохранилищ и горных пород. Заводы в г.Истиклоле были закрыты и постепенно пришли в состояние разорения, комбинат «Таджикредмет» в г.Чкаловске (бывший ЛГХК) постепенно перепрофилируется и здесь также остановлено урановое производство.

Комбинат г.Адрасмана был перепрофилирован на производство свинцового концентрата. В настоящее время закрыты практически все шахты и карьеры старых радиевых и урановых разработок, однако большая часть из них не является законсервированными.

Общее количество отходов в хвостохранилищах бывшего уранового производства в Республике Таджикистан составляет около 55 млн. тонн. Суммарная активность отходов по разным оценкам составляет от 6,5 до 7,7 тыс. Кюри (таблица 1.3). Отвальные поля, в основном, не организованы, количество их и площади, которые они занимают, точно не определены. Практически все хвостохранилища и отвальные поля подвержены эрозионным процессам и дренируются подземными водами в прилегающие саи (временные ручьи) и речную сеть [165, 166].

В неудовлетворительном состоянии находятся три района расположения хвостохранилищ и отвалов, а именно в районе гг.Истиклола и Адрасмана, а также действующее Дигмайское хвостохранилище, расположенное в окрестностях г.Чкаловска. Поверхности хвостохранилищ, особенно тех, которые не имеют защитных покрытий или подвержены разрушительному действию природных факторов или роющих животных, представляют угрозу для значительной

дисперсии загрязняющих веществ и материала хвостов за пределы их первичной локализации [150, 165, 166].

Как отмечалось выше, хвостохранилище является источником различных видов загрязнителей окружающей среды: газовых эманаций, аэрозолей, пылей и фильтрующихся растворов. Соответственно этому загрязняются воздушный бассейн, прилегающий к хвостохранилищу, окружающая его территория, подстилающий чашу хвостохранилища слой земли, грунтовые и подземные воды. Из-за своих больших объемов накопленные «хвосты» не могут быть вывезены и захоронены в специальном могильнике, поэтому они подлежат захоронению на месте [150, 176-179].

Захоронение производится способом засыпки слоем «чистого» грунта. Состав грунта и толщина его слоя должны полностью исключить поступление с поверхности хвостохранилища в окружающий его воздушный бассейн таких радиоактивных загрязнителей, как газовые эманации (радон), аэрозоли и пыль.

Специальными исследованиями, проведенными в ГУП «Таджиккредмет», установлено, что наилучшим материалом засыпки, удовлетворяющим указанным требованиям, является лессовидный суглинок [176-179].

Экспериментально доказано, что при увеличении толщины слоя суглинка с 1 до 1,5 м и соответствующем его уплотнении эксхалация радона снижается от 330 до 7000 раз, в то время, как при мощности слоя до 2,5 м, но без уплотнения, снижение не превышает 150 раз. В результате теоретических расчетов и натурных экспериментов было установлено, что толщина захороняющего слоя суглинка в 2 м при эффективном его уплотнении снижает выход радона в атмосферу до субфонового значения. Указанные результаты практически использованы при захоронении хвостохранилища перерабатывающего завода ГУП «Таджиккредмет» [176, 179].

Таблица 1.3

Сведения о хвостохранилищах бывших урановых производств по данным предприятия ГУП «Гаджикредмет» [165]

Наименование места хранения и захоронения	Место расположения хранилища	Период эксплуатации	Санитарно-защитная зона, (м); площадь, га	Характеристика изоляции	МЭД в зоне наблюдения, мкР/час	Количество хранящихся отходов, тонн (числитель) Кюри (знаменатель)
Дигмайское хвостохранилище	1,5 км п.Газьен	с 1963 г.	400 90,0	открытое	650-2000	20,8*10 ⁶ 4218
Гафуровское хвостохранилище	0,5 км г.Гафуров	1945-1950 гг.	- 4,0	грунт, 2,5 м	20-60	0,4*10 ⁶ 159,4
Хвостохранилище «Карты 1-9»	2 км г.Чкаловск	1949-1967 гг.	50,0 18,0	грунт, 0,5 м	20-60	3,034*10 ⁶ 779
Хвостохранилище I-II	Г.Истиклол, 2 км	1945-1959 гг.	50,0 24,7	грунт, 0,7-1 м	40-60	1,688*10 ⁶ 218
Хвостохранилище III	0,5 км г.Истиклол	1947-1963 гг.	50,0 11,06	грунт, 0,7-1 м	40-60	1,8*10 ⁶ 232
Хвостохранилище IV	1,0 км г.Истиклол	1949-1965 гг.	50,0 18,76	грунт, 0,7-1 м	40-60	4,13*10 ⁶ 510
Хвостохранилище цеха №3	3,0 км г.Истиклол	1949-1965 гг.	50,0 2,86	грунт, 0,7-1 м	40-60	1,169*10 ⁶ 15,2
Хранилище «Фабрики бедных руд» (ФБР)	4,0 км г.Истиклол	1950-1965 гг.	- 3,35	открытое	40-100	2,03*10 ⁶ 253
Хвостохранилище №2	1 км от г.Адрасман	С 1991 г.	- 2,5	нет	50-60	0,4*10 ⁶ 160
Рудник 3 (4 тела)	2 км от г.Худжанда	1976-1985 гг.	- 5,9	грунт, 0,5 м	60-80	3,5*10 ⁶ 11,0

Этими же исследованиями установлено, что некоторые виды растений, произрастающих вокруг хвостохранилища, накапливают определенные химические элементы: уран, молибден, свинец, цинк, кадмий, цирконий и т.д., и могут служить индикаторами ареала и степени загрязнения поверхности вокруг хвостохранилища [176, 179].

Анализ, проведенный на содержание урана в хвостохранилище Б.Гафуровского района Тадж.ССР в 1950 году, перед закрытием завода, показал, что содержание урана в хвостохранилище составляет 800 тонн U_3O_8 [150].

Это повышенное содержание урана является закономерным, так как Опытный завод работал примитивным методом [150].

На заводе в основном перерабатывались карбонатные руды, добытые старательскими артелями в районе Майли-Суу Киргизии и богатые руды, привезенные в 1945 году из Германии [20, 149].

Руды измельчались сухим помолом и выщелачивались азотно-содовым методом выщелачивания. Из-за низкого уровня технологического процесса, так как все переделы проводились вручную, извлечение металла из руды было очень низким [20, 149].

Однако при бурении на теле хвостохранилища в 2007 году семи геологических скважин, анализы, проведенные на содержание урана, показали, что содержание урана ниже в десятки раз, чем в 1950 году [179].

Оказалось, что урансодержащие хвосты, проходившие содовое выщелачивание в течение 50 лет, из-за близости дренажных вод под телом хвостохранилища и под воздействием атмосферных осадков промывались и радионуклиды мигрировали в реку Сырдарью.

В настоящее время такое явление выноса урана из тела хвостохранилища отмечается в хвостохранилищах №1 и №2 г.Истиклола, так как указанные хвостохранилища образовались в результате применения содового выщелачивания в конце 40-х годов прошлого века [165, 166].

Анализ хвостохранилищ показывает, что наибольшее содержание урана имеет Гафуровское хвостохранилище. Исходя из этого, авторы работ [180-185] предложили вторичную переработку указанного хвостохранилища.

Гафуровское хвостохранилище расположено в 0,5 км к западу от г.Гафурова. Эксплуатировалось в 1945-1950 гг. одновременно с функционированием в тот период так называемого «Опытного гидрометаллургического завода». Предприятие расположено в 10 км от г.Дигмая. Территория хвостохранилища занимает около 5 га, имеет высоту 13 м и содержит примерно 400 000 тонн отходов, включая отработанную породу, вышедшие из строя металлические конструкции и технику. Отвалы горных пород, по сообщениям местных экспертов, содержат до 800 тонн U_3O_8 [184, 185].

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ РУД И ПРИРОДНЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ ВОД СЛОЖНОГО СОЛЕВОГО СОСТАВА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА

[182, 184, 239, 240]

2.1. Опробование и методика проведения экспериментов

Отбор проб. Пробы для лабораторных исследований были отобраны с разных высот и точек месторождений с помощью короткометражных скважин и шурфов. По скважине или шурфу отбиралась объединенная проба. По окончании пробоотбора скважины и шурфы засыпались нейтральным грунтом.

Определение минералогического состава проб. Минералогический состав проб определяли на Фурье-спектрометре HazMat ID System, USA.

Изготовление порошка для рентгенофазового анализа проводили измельчением в агатовой ступке. При подготовке порошка в агатовой ступке после каждого образца для удаления загрязнений промывали ступку ацетоном и спиртом по два раза. Порошок насыпали на поверхность каретки аппарата так, чтобы он тонким равномерным слоем покрыл среднюю, рабочую часть каретки. Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3-4 капли спирта, затем после испарения спирта каретку с образцом вставляли в аппарат и снимали дифрактограмму от 12 до 80 градусов по показанию счетчика аппарата.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре типа «ДРОН» с использованием медного K_{α} -излучения. На дифрактограмме зафиксированы различные по интенсивности линии фаз.

Химический состав проб определяли рентгеноспектральный методом с использованием спектрометра «SPECTROSCANMAKS-GF2E».

Гамма-съёмка выполнялась путём пешеходных маршрутов, с непрерывным прослушиванием между точками измерений. Расстояние между профилями и точками измерений на профиле выбирались, исходя из площади

обследуемого хвостохранилища и его расположения относительно населённых пунктов. Измерения выполнялись портативным цифровым спектрометром «InSpector 1000» (производство компании Canberra Industries, Inc., США).

Определение естественных радионуклидов. Содержание естественных радионуклидов в исследуемых пробах определяли гамма-спектральным методом с использованием анализатора импульсов «Nokiaj». В пробе определялись активности радия-226, тория-232, свинца-210 и полония-210.

В ходе экспериментов применяли аналитические весы Sartorius LA 230P и рН-метр multi-parameter analyser Eijkelkamp 18.28 со стеклянным электродом. Калибровка рН-метра проводилась при помощи буферных растворов Mettler Toledo.

Определение урана объёмным методом. Пробу отбирали в зависимости от содержания объемом 0.1-10 мл. Если объем пробы был меньше 10 мл, то до 10 мл доводили водой. В кислую пробу добавляли 1 каплю 25% аммиака, 1 каплю 30% мочевины, 15 мл H_3PO_4 ($\rho=1,61$) и доводили до кипения. Затем прибавляли 2% $KMnO_4$ до устойчивой окраски и 5 мл 10% соли Мора. Охлаждали до 18-20°C. Следующей стадией являлось окисление. К пробе добавляли 5 мл 5% $NaNO_3$, встряхивали до просветления и затем ещё 30 сек, добавляли 10 мл 30% мочевины и встряхивали до исчезновения пузырьков. Проба отстаивалась 5-10 мин и титровалась ванадатом аммония 0.001-0.003н с индикатором дифениламином полуокисленным (~3 капли) до изменения окраски с желтого на фиолетовый. Объем урана определялся по формуле:

$$V = \frac{0,001 \cdot 1000}{\alpha(1-10)}, \text{ г/л.}$$

Характеристика проб, отобранных для исследований. Для проведения физико-химических исследований были взяты пробы из руды месторождения «Северный Таджикистан», которые измельчали с помощью дискового истирателя (ИД-175 «НПО Техноком») и определяли содержание урана и карбоната кальция по фракциям (анализатор ситовой А-20). Результаты исследований представлены в таблице 2.1.

Содержание урана в отдельных фракциях месторождения «Северный Таджикистан»

Фракция руды по размерам частиц, мм	+ 0,315	-0,315 +0,2	-0,2 +0,16	-0,16 +0,1	- 0,1	Σ
Выход фракции по весу, г	6	322	16	396	220	960
Выход фракции по весу, %	0,63	33,54	1,66	41,25	22,92	100
Содержание U, %	0,258	0,254	0,250	0,215	0,238	
Содержание CaCO ₃		14,48		13,98		

Как видно из таблицы 2.1, содержание урана распределено практически в одинаковых концентрациях из фракций от +0,315 до -1 мм, а содержание карбоната кальция в основном равно 14,48% во фракциях -0,315 и +0,2 мм и 13,98% во фракциях -0,16 и +0,1мм. Для подтверждения химического анализа руды месторождения «Северный Таджикистан» были сняты рентгеновские спектры, результаты которых представлены на рисунке 2.1.

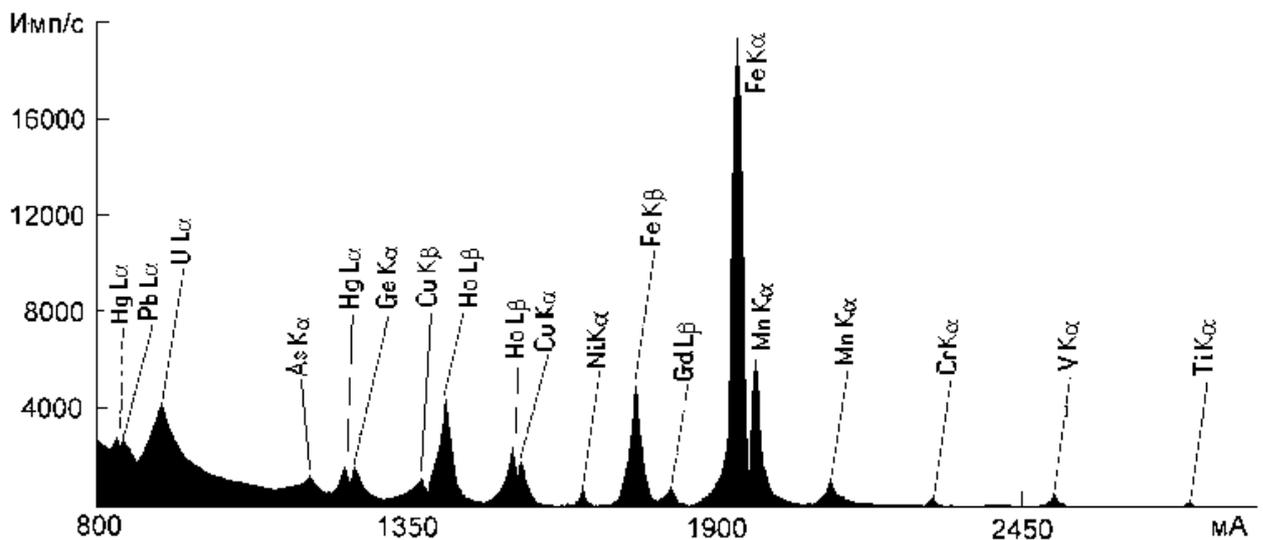


Рисунок 2.1. Рентгеновские спектры руды месторождения «Северный Таджикистан».

Для определения микроэлементов руды месторождения «Северный Таджикистан» был использован спектрометр «SPECTROSCANMAKS-GF2E» (рентгеновская трубка: БХ-7, Ag. Параметры трубки: напряжение 40 кВ, ток 100 мкА. Детектор – напряжение 1586 В). Результаты рентгеноспектрального анализа представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Результаты рентгеноспектрального анализа руды, отобранной из месторождения «Северный Таджикистан»

Определяемый элемент	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr	V	TiO ₂	Th	U
Содержание, %	0,062	0,013	0,0055	0,10	0,035	0,026	0,033	19,04	1,27	0,027	0,070	1,76	0,02	0,241

Состав руды «Северный Таджикистан» определен минералогическим анализом. Проведенный анализ показал, что в составе руды содержатся минералы титанаты, силикаты, в очень редких случаях встречаются настуран и уранинит. Кроме урановых минералов отмечаются пирит, галенит, антимонит, рутил, марганцевые и титановые минералы. Из нерудных наиболее распространены кварц и карбонаты. Наличие данных минералов подтверждены также рентгенофазовым (рисунок 2.2) и химическим анализами (таблица 2.3).

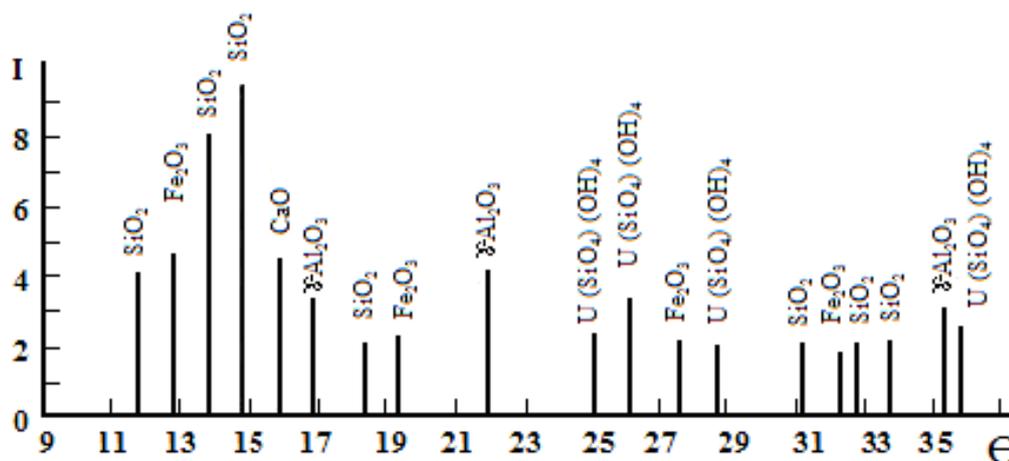


Рисунок 2.2. Штрихдифрактограмма пробы руды, отобранной из месторождения «Северный Таджикистан».

Химический анализ проводился с помощью химического анализатора HazMat ID System USA. Результаты анализа приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Содержание компонентов в минералах

№ п/п	Наименование минералов	Химическая формула и содержание компонентов в минералах
1	Коффинит	$U(SiO_4)(OH)_4$
2	Бентонитовая глина содержит минералы монтмориллонит и сапонит	$Al_2[OH]_2\{Si_4O_{10}\} \cdot nH_2O$; $Mg_3[OH]_2(Si_4O_{10}) \cdot nH_2O$. Приблизительный состав, %: MgO - 4-9; Al_2O_3 - 11-22; Fe_2O_3 - 5 и больше, вода 12-24%; кроме того, в минерале присутствуют K_2O , Na_2O и CaO (до 3,5%)
3	Пирофиллит	$Al_2[OH]_2\{Si_4O_{10}\}$. Приблизительный состав, %: SiO_2 - 64,58; MgO - 0,48; Al_2O_3 - 29,38; Fe_2O_3 - 0,17; CaO - 0,38; Na_2O - 0,14
4	Иллит	$K_{<1}(Al, Fe)_2[OH]_2\{AlSi_3O_{10}\} \cdot nH_2O$
5	Каолинит	$Al_2[OH]_4Si_2O_5$ Содержит, в %: SiO_2 -46,5; Al_2O_3 -39,5; H_2O -14
6	Бейделлит	$(Al, Fe)_2(OH)_2\{Si, Al\}_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$

2.2. Технологические особенности извлечения урана из руд месторождения «Северный Таджикистан»

2.2.1. Промышленные перспективы урановорудного поля «Северный Таджикистан»

Основные урановые минералы урановорудного поля «Северный Таджикистан» представлены титанатами, силикатами, возможно, титано-силикатами урана, в очень редких случаях встречаются настуран и уранинит. Кроме урановых минералов отмечаются пирит, галенит, антимонит, рутил, марганцевые и титановые минералы. Из нерудных наиболее распространены кварц и карбонаты.

Для титанатов урана характерны удлиненные призматические кристаллы игольчатой и пластинчатой форм. Нередко они срastaются в агрегаты, вытянутые в виде узких лент, образуя псевдопрожилковые скопления. Размеры выделений – десятые и сотые доли миллиметра. Лазерным спектральным анализом (диаметр кратера 30-55 мкм) в них обнаружены следующие элементы: титан, уран, кремний, алюминий, кальций, магний, свинец, стронций, ванадий, иттрий, никель, хром. Постоянное присутствие в минералах кремния в значительных количествах позволяет предполагать наличие титано-силикатов урана.

Силикаты урана образуют метакристаллы таблитчатой формы, часто только с сохранением внешней огранки, их внутренняя часть представлена нерудными минералами. Размер выделений – сотые и тысячные доли миллиметра. Лазерным спектральным анализом в них определены: кремний, уран (десятые доли процента), железо, титан, кальций (сотые доли процента).

Уранинит присутствует в виде кристаллов размером около 0,1 мм. Их форма - кубическая и призматическая. Обычно вместе с браннеритом он образует мелкие линзы, кулисно расположенные вдоль сланцеватости и плейчатости оруденелых пород. Настуран в виде секущих микропрожилок, его выделения обладают почковидным зональным строением.

Процесс минералообразования завершается сетью мелких гематит-альбитовых и пирит-хлорит-кальцитовых прожилок [71, 102].

Таким образом, главная масса минералов, слагающих ураноносные альбититовые (эйситовые) тела, образована в кварц-альбитовую и карбонатную стадии минералообразующего процесса. При этом минералы последней местами резко преобладают над первой. Основными урановыми минералами в руде являются коффинит и браннерит [41, 186-187].

По преобладающим формам урановых минералов руды принадлежат к уран-титановому минеральному типу. Среднее содержание урана в рудах, как правило, рядовое, хотя нередки и богатые участки.

2.2.2. Кинетика сернокислотного разложения урановых руд месторождения «Северный Таджикистан»

Так как руда карбонатная, для снижения расхода кислоты, её подвергали предварительной отмывке водой в соотношении Т:Ж=1:10 при $t=20^{\circ}\text{C}$. Полученные результаты сравнивали по вскрываемости руды с результатами без предварительной отмывки водой. Результаты сравнения показали, что руды с предварительной отмывкой водой на порядок лучше вскрываются.

Разложение пульпы серной кислотой (с расходом 100-600 кг/т) проводилось при следующем технологическом режиме: Т:Ж = 1:2 и $t = 60-75^{\circ}\text{C}$ в течение $\tau=6$ часов. Твердый остаток после выщелачивания дважды промывали водой при соотношении Т:Ж=1:1. Извлечение урана растёт с увеличением расхода серной кислоты от 100 до 600 кг/т и достигает 93,27% (при 600 кг/т серной кислоты и 26 кг/т азотной кислоты) (рисунок 2.3).

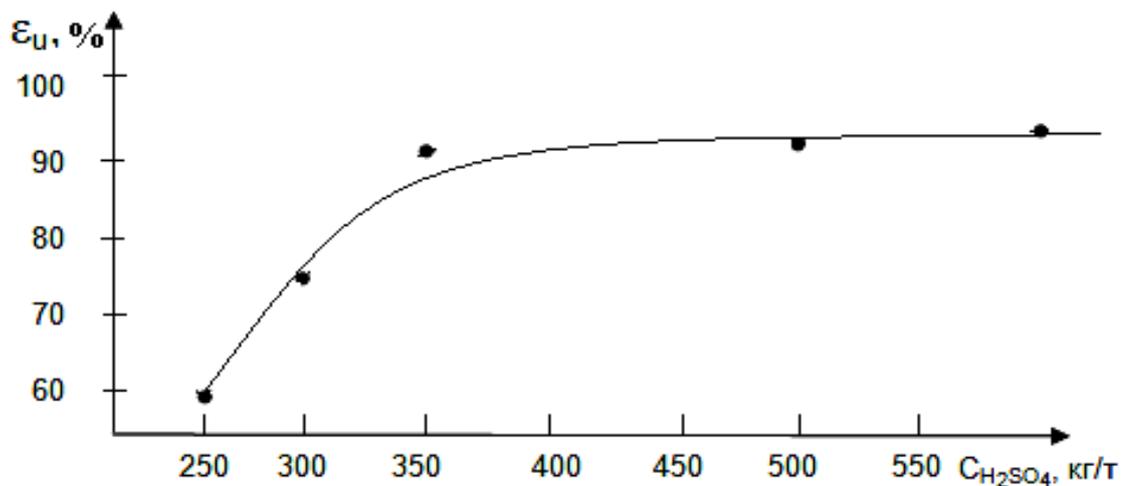


Рисунок 2.3. Зависимость извлечения урана от расхода серной кислоты при $t=60-70^{\circ}\text{C}$, $\tau=6$ часов, $\varnothing=+1\text{мм}$, Т:Ж=1:2.

Однако оптимальным считается извлечение урана 93,13% (при 350 кг/т серной кислоты и 30 кг/т азотной кислоты), так как оно достигается с меньшим расходом кислоты. Результаты анализов обобщены в таблице 2.4.

Кинетические кривые извлечения урана при различных температурах и продолжительности процесса представлены на рисунке 2.4.

Сернокислотное разложение урановых руд месторождения «Северный Таджикистан»

Фракция, мм	Расход, кг/т			Предварит. отмывка, Т:Ж= 1:10		Фильтрат после разложения				Отмывка с водой (Т:Ж=1:1)		Остаток U в твёрдом, виде, %	Степень извлечения U, %
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	MnO ₂			U	Fe ⁺³	Fe ⁺²	к-ть	I	II		
				г/л	рН							г/л	
+0,1	150	13	-	0,018	8,39	0,387/0,034	0,97/0,14	18,13/8,58	-	0,0915/0,01	0,0085/0,0045	0,071/0,2044	71,31/17,41
+0,1	200	13	-	0,018	8,2	0,53/0,213	0,07/0,97	13,95/12,27	-	0,222/0,029	0,023/0,0135	0,0794/0,1825	67,92/26,26
+0,1	250	13	-	0,025	8,1	0,57/0,565	Нет	11,58/13,95	-	0,245/0,295	0,045/0,032	0,100/0,0814	59,59/58,46
+0,1	280	13	-	0,0185	8,0	0,465	0,98	9,47	-	0,20	0,015	0,048	80,54
+0,1	300	13	-	0,018	8,44	0,44	1,53	5,37	0,61	0,24	0,016	0,0585	76,36
+0,1	350	30	-	0,0205	8,0	0,46	3,63	22,6	13,4	0,23	0,068	0,017	93,13
-0,1	500	20	-	0,0315	8,0	0,76	0,07	23,16	-	0,42	0,016	0,017	93,13
-0,1	600	26	-	0,033	8,0	0,61	0,6	14,8	5,39	0,17	0,087	0,016	93,27
+0,2	300	30	-	0,029	8,0	0,64	3,3	15,1	3,6	0,265	0,022	0,069	76,46
+0,2	350	30	-	0,0325	8,5	0,65	6,98	11,16	8,5	0,21	0,118	0,037	84,58
(+0,1) + (+0,2)	360	50	-	0,035	8,0	0,54	13,4	6,1	3,67	0,20	0,027	0,031	87,45
(+0,1) + (+0,2)	350	40	-	0,039	8,0	0,63	13,1	9,5	4,9	0,22	0,012	0,028	88,33
+0,1	350	13	15	0,0265	8,6	0,43	0,42	8,37	2,45	0,21	0,024	0,047	81,01
-0,1	400	13	15	0,018	7,47	0,235	0,49	11,37	3,67	0,184	0,0095	0,040	85,63
-0,1	450	13	15	0,030	8,52	0,32	0,6	20,1	7,35	0,108	0,008	0,052	78,98
без рассева	100	-	-	0,024	7,72	0,05/0,003	-	-	4,48	0,01/0,003	0,003/0,004	0,1925/0,231	22,22/6,34

Примечание: знаменатель – с предварительной отмывкой водой;
числитель – без отмывки;
выделенная строка – оптимальный вариант.

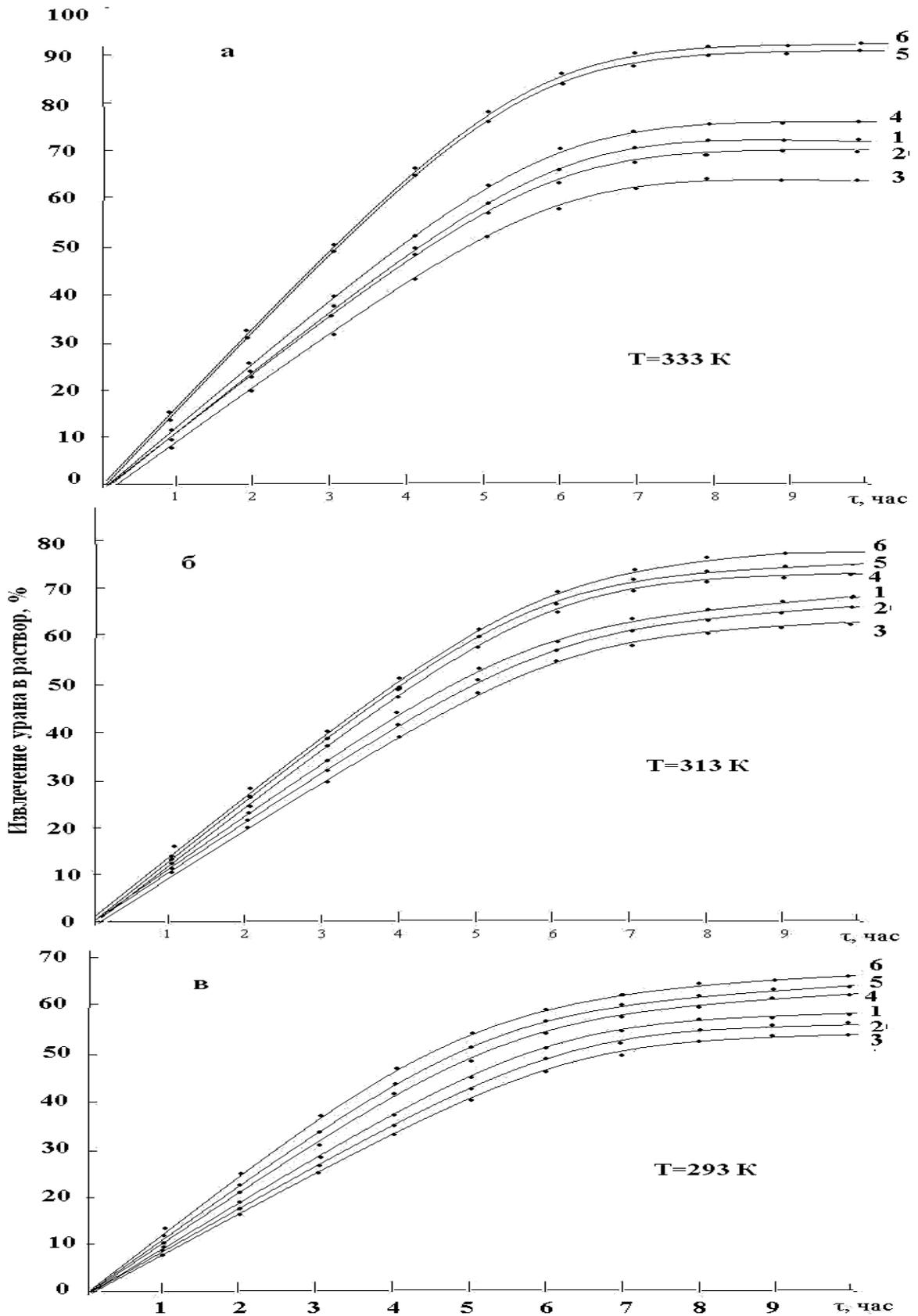


Рисунок 2.4. Зависимость степени извлечения урана от продолжительности процесса при разложении с различными расходами серной кислоты (расход кг/т): 1 - 150; 2 - 200; 3 - 250; 4 - 300; 5 - 350; 6 – 400.

Как видно из рисунка 2.4, повышение температуры ускоряет процесс разложения. Эти кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = K(1-\varepsilon),$$

где: ε – степень извлечения урана в раствор, %; τ – время, мин; K – константа скорости разложения урана, мин^{-1} .

Если представить зависимость логарифма средних значений констант скоростей от обратной температуры, то на графике точки укладываются на одну прямую (рисунок 2.5).

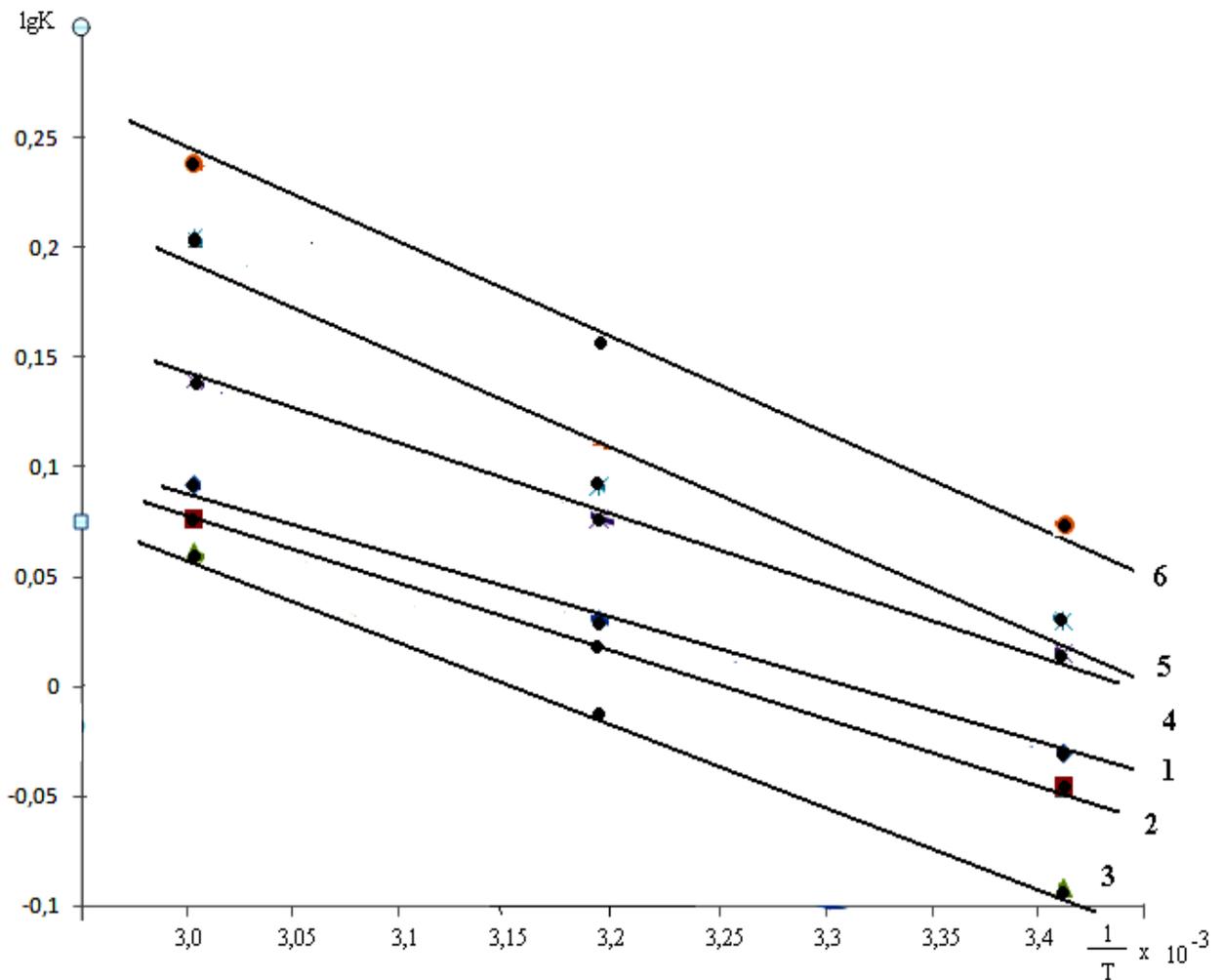


Рисунок 2.5. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при разложении руды с различным расходом серной кислоты (расход кг/т): 1 - 150; 2 - 200; 3 - 250; 4 - 300; 5 - 350; 6 – 400.

Значения кажущейся энергии активации, определенные по тангенсу угла наклона прямой (таблица 2.5), свидетельствуют о протекании процесса разложения в диффузионной области.

Таблица 2.5

Влияние количества кислоты на кинетические и энергетические параметры процесса разложения руды

Расход кислоты при разложении, кг/т	Температура разложения, К	Истинная скорость разложения, % / час	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
150	293	1,15	5,6
	313	1,19	
	333	1,23	
200	293	1,38	4,6
	313	1,60	
	333	1,73	
250	293	0,97	4,4
	313	1,00	
	333	1,07	
300	293	1,19	4,0
	313	1,23	
	333	1,27	
350	293	0,81	3,8
	313	0,90	
	333	0,93	
400	293	1,04	3,4
	313	1,07	
	333	1,23	

Проведенные исследования раскрывают кинетику механизма процесса сернокислотного разложения урановых руд месторождения «Северный Таджикистан» с целью получения уранового концентрата. Из раствора, полученного в результате разложения, можно выделить U_3O_8 методами осаждения, сорбции и экстракции.

При промышленной добыче руды из рудников для безопасной перевозки (из-за запылённости) ее орошают водой, в которой растворяются карбонатные соли урана, содержание их составляет 0,018-0,025 г/л. Из этих вод можно на

площадке рудника проводить процесс сорбции урана на анионите АМ(п), что даёт возможность до химпердела извлекать некоторое количество урана без дополнительных затрат.

2.2.3. Карбонатное выщелачивание урановых руд месторождения «Северный Таджикистан»

Вторым по значению и распространенности методом после кислотного разложения является карбонатное или содовое выщелачивание. При переработке руд многих типов, содержащих уран и карбонаты (кальция и магния), когда кислотное разложение оказывается экономически невыгодным, применяют разложение с помощью растворов карбонатов щелочных металлов. В основе карбонатного выщелачивания лежит реакция
$$\text{UO}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] + 2\text{NaOH}.$$

При этом уран переходит в сравнительно хорошо растворимое в воде комплексное соединение – трикарбонатуранилат натрия. По этой реакции с применением содового раствора довольно легко вскрываются все осадочные урановые породы, трехоксид и моноуранаты [17].

Нежелательными примесями при содовом выщелачивании являются сульфаты кальция и магния, так как их взаимодействие с содой приводит к большому расходу последней:



Кремнезем очень мало вскрывается содовыми растворами даже при повышенных температурах; концентрация растворимого стекла в технологических растворах редко превышает 0,4 г/л; очень мало взаимодействует сода с глиноземом и гематитом; концентрации этих примесей выражаются сотыми и десятными долями грамма на литр. Карбонаты кальция и магния вообще не взаимодействуют с растворами соды, что обуславливает применимость содового выщелачивания для карбонатных урановых руд.

При добыче карбонатно-урановых руд из-за экологической безопасности и нераспространения радионуклидов при перевозке этих руд до Гидрометаллургического завода целесообразно мокрое дробление производить непосредственно на площадке рудного месторождения.

При этом некоторые соли природного урана в карбонатной форме растворяются в воде и переходят в раствор. В зависимости от соотношения Т:Ж содержание урана в растворе доходит от 100 мг/л (при Т:Ж=1:10) до 300 мг/л (при Т:Ж=1:1). Из этих растворов можно на площадке рудника проводить процесс сорбции урана на анионите АМ(п), что даёт возможность до предельно-допустимой концентрации извлекать некоторое количество урана без дополнительных затрат.

Влажная руда после мокрого дробления перевозится на Гидрометаллургический завод для кислотного выщелачивания. Главное достижение этого метода - сократить затраты на переработку урана и исключить распространение радионуклидов, то есть при перевозке из-за отсутствия запылённости исключается экологическое загрязнение радионуклидами местности по всему пути перевозки, в основном α -частицами.

Весьма распространённой является содовая обработка урановых руд. При содовом выщелачивании урановых руд образуются труднорастворимые гидроксиды металлов (для шестивалентного урана характерно образование диуранатов) (таблица 2.6).

Таблица 2.6

Растворимость в воде гидроксидов некоторых металлов при температуре 25°C

Гидроксид металла	Растворимость, мг/л	Гидроксид металла	Растворимость, мг/л
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1200	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	9
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	4	$\text{U}(\text{OH})_4$	0,0001
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	2	$(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$	0,5
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0,0002	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	0,5
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,0006		

За исключением кальция, все эти металлы могут быть количественно переведены в осадок при содовой обработке урановых руд. Однако осаждение гидратов наблюдается лишь при определенном значении рН растворов (таблица 2.7).

Таблица 2.7

Значение рН осаждения гидроксидов металлов

Гидроксид металла	рН	Гидроксид металла	рН
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,5-3,5	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	8,0-9,0
$\text{Th}(\text{OH})_4$	3,2-3,5	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	8,0-9,0
$\text{Al}(\text{OH})_3$	4,0-6,0	$\text{Co}(\text{OH})_2$	8,0-9,0
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5,2-5,8	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	8,6-10,0
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	5,3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	>10,0
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	3,8-6,0	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	>10,0

Количественное осаждение урана наблюдается при значениях $\text{pH}=6$; осаждение урановых концентратов проводят в большинстве случаев аммиаком или щелочью в пределах $\text{pH} = 6-7$. Учитывая всё это, карбонатное выщелачивание проводили с расходом 100-400 кг/т Na_2CO_3 . Выщелачивание пульпы проводилось при $\text{T}:\text{Ж} = 1:2$ и $t = 80^\circ\text{C}$ в течение $\tau=6$ часов. Далее, твердый остаток после выщелачивания трижды промывали водой при соотношении $\text{T}:\text{Ж}=1:1$. Извлечение урана растёт с увеличением расхода соды от 100 до 400 кг/т и достигает 82% (рисунок 2.6). Оптимальным считается извлечение урана 72% (при 200 кг/т соды), так как оно достигается с меньшим расходом соды. Результаты анализов обобщены в таблице 2.8.

Содовое выщелачивание урановых руд месторождения «Северный Таджикистан»
(содержание в руде U=0,55%; CaCO₃=14,98%)

№ опыта	Расход Na ₂ CO ₃ , кг/т	Температура пульпы, °С	Время выщелачивания, час	Фильтрат после выщелачивания			Отмывка с водой (Т:Ж=1:1)									Остаток U в твёрдом виде, %	Степень извлечения U, %
							I			II			III				
				V, мл	U, г/л	pH	V, мл	U, г/л	pH	V, мл	U, г/л	pH	V, мл	U, г/л	pH		
1	100	20	6	22	2,67	9,8	37,5	1,575	10,0	42	0,317	9,8	48	0,0291	9,5	0,213	61
2	200	80	6	48	2,11	10,5	24	2,311	10,5	24	0,0167	10,0	24	0,0068	9,3	0,154	72
3	300	80	6	52	1,75	10,3	26	0,589	10,4	26	0,0346	10,2	26	0,0075	9,1	0,120	78
4	400	80	6	56	1,73	10,5	28	0,5	10,5	28	0,021	10,4	28	0,021	9,7	0,097	82

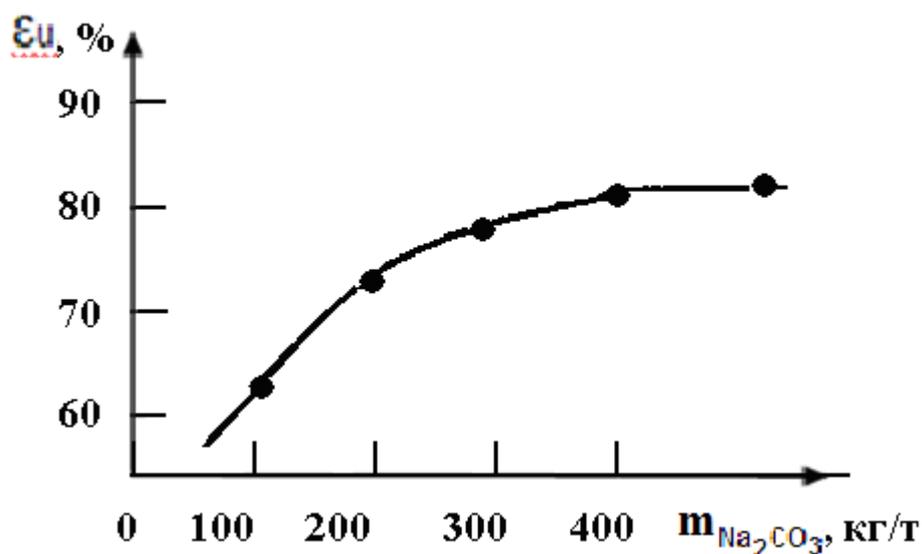


Рисунок 2.6. Зависимость извлечения урана от расхода соды (при следующем режиме: $t=80^{\circ}C$, $\tau=6$ часов, $T:Ж=1:2$).

Данная работа показывает:

- для исключения распространения радионуклидов при перевозке руды до Гидрометаллургического завода целесообразно проводить мокрое измельчение руды на месте её добычи;
- кроме того, при мокром измельчении часть урана переходит в раствор, который, минуя стадию выщелачивания, направляется непосредственно на колонки сорбции, что позволяет снизить расходы на переработку уранового концентрата.

2.3. Исследования возможности извлечения урана из природных урансодержащих вод сложного солевого состава [182, 184, 188]

2.3.1. Некоторые методы извлечения урана из рапы озера Сасык-Куль

Озеро Сасык-Куль является наиболее крупным из числа нескольких бессточных озер, расположенных в пределах одноименной впадины в нижнем течении реки Аличур. Озеро имеет овальную форму и вытянуто в северо-восточном направлении. По берегу озера проходит автомобильная дорога

республиканского значения Ош-Хорог. Расстояние от озера до г.Хорога 195 км. Ближайший населенный пункт - пос. Аличур, находится в 12 км в северо-восточном направлении. Климат района резкоаридный. Количество атмосферных осадков 108 мм в год, а испаряемость - 562 мм в год [27, 30].

Вода озера Сасык-Куль представляет собой поликомпонентную рапу, с общей минерализацией 150-300 г/л. По содержанию урана рапа озера Сасык-Куль является промышленным продуктивным раствором, аналогичным промышленным растворам, получаемым при отработке урановых месторождений способом подземного выщелачивания. Кроме того, интерес представляют значительные запасы таких элементов, как: бор, литий, вольфрам. Однако практическому извлечению урана из рапы озера препятствует, прежде всего, отсутствие приемлемой технологии, что объясняется сложным солевым составом рапы, переобогащенной хлор-ионом и рядом других «вредных» компонентов. Вопрос промышленного использования озера Сасык-Куль должен реализовываться в направлении решения технологических проблем.

Были попытки извлечения урана из рапы озера сорбционным методом (в 1975-76 гг. в лаборатории ГУП «Таджикредмет», Таджикистан) и мембранным методом (в ВНИИХТе, Москва) [30, 31]. К сожалению, эти исследования не получили продолжения, т.к. мембранный метод является весьма энергоемким (затраты электроэнергии 1 кВт·ч/м³ рапы) и требует изготовления специального дорогостоящего оборудования, а при сорбционном методе существующие ионообменные смолы не пригодны для сорбирования урана из рапы озера, из-за высокого содержания в ней хлор-иона. Хлор-ион сорбентами не удаляется.

В 2001 г. в лаборатории ГУП «Таджикредмет» была проведена новая серия исследований по возможности извлечения урана из рапы озера. На этом этапе исследований были применены следующие методы извлечения урана: сорбционные, осадительные, соосадительные [31].

Результаты исследований показали, что извлечение урана сорбцией затруднено вследствие высокого солесодержания раствора, обусловленного, прежде всего, присутствием карбонат-, бикарбонат- и хлор-ионов. Растворы

подобного состава в технологии урана обычно используются при его десорбции с различного типа сорбентов [31].

Осадительный метод также оказался неэффективным для осаждения урана. Используемые в качестве соосадителей гидраты железа и титана являются классическими реагентами для осаждения урана. Следует отметить, что железо используется в радиохимии, а титан применяется для выделения урана из морской воды. Исследования показали, что прямое введение оксидов железа и титана в раствор неэффективно для осаждения урана. Так, добавка двуокиси титана не изменяет концентрацию урана в растворе независимо от условий проведения эксперимента (рН раствора от 1 до 9 при Т:Ж=1:20 и время контакта более суток).

Положительный эффект был достигнут при использовании соосадителей – гидратов железа и титана. Особым условием этого метода является необходимость получения гидроокисей железа и титана непосредственно в одном растворе, одновременно с соосаждаемым ураном. Лишь в этом случае образующиеся осадки обладают наиболее развитой и лишенной каких-либо примесей активной поверхностью. Степень осаждения урана для железа – 87,5 %, для титана – 99 %.

Несмотря на то, что описанным выше способом выделение урана из рапы озера Сасык-Куль возможно, промышленному применению этого способа будут препятствовать высокие удельные затраты, составляющие только по химикатам:

- серная кислота – 827 кг/кг урана;
- аммиачная вода – 175 кг/кг урана;
- хлористое железо – 74 кг/кг урана.

С учетом прочих затрат на процесс необходимо признать, что промышленное получение урана из рапы озера Сасык-Куль разработанным методом принципиально возможно, но экономически нерентабельно. Для положительного решения проблемы необходимы поиски других более дешевых способов.

2.3.2. Технология извлечения урана из рассола с высоким содержанием хлор-иона [188, 189]

Для исследования были взяты пробы вод озера Сасык-Куль, состав которых приведен в таблице 2.9. В рапе содержится 20 мг/л урана, среда pH=9,2. Пробы подвергли обезвоживанию, то есть выпаривали 250 мл урансодержащих вод досуха, в результате получили 27 г соли.

Таблица 2.9

Содержание основных анионов и катионов в водах озера Сасык-Куль

Анион-ионы	Содержание	Катион-ионы	Содержание	
	г/л		г/л	г/м ³
Cl ⁻	34,9	Na ⁺	37,5	-
CO ₃ ²⁻	19,4	K ⁺	1,3	-
HCO ₃ ⁻	9,39	Li ⁺	-	0,5
SO ₄ ²⁻	8,0	BO ₃ ³⁻	-	674
F ⁻	0,5	WO ₂ ²⁻	-	9,5

На рисунке 2.7 представлены рентгеновские спектры полученного продукта (рентгеновская трубка: БХ-7, Ag. Параметры трубки: напряжение 40 кВ, ток 100 мкА. Пороги дискриминатора 450-1350, 1350-2250 мВ. Детектор – напряжение 1586 В). Определён химический состав соли (таблица 2.10).

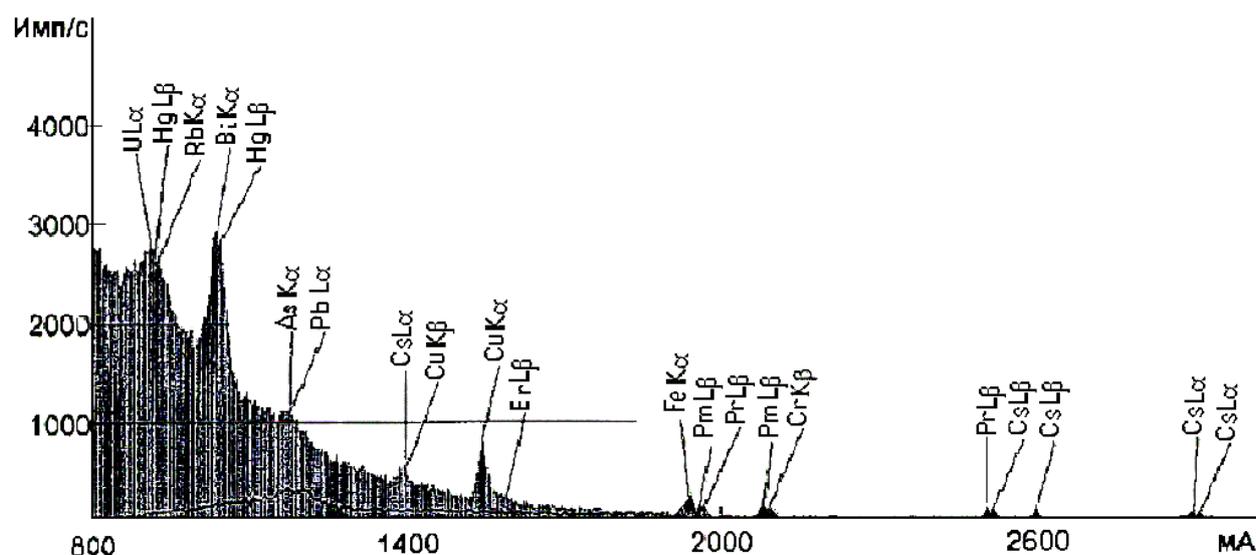


Рисунок 2.7. Спектр остатка соли после выпаривания.

Результаты рентгеноспектрального анализа остатка соли после выпаривания
пробы воды из озера Сасык-Куль

Определяемый элемент	Sr	Cu	Ni	Co	Fe ₂ O ₃	Cr	U
Содержание, %	0,0050	0,2198	0,0020	0,0103	1,2019	0,0026	0,02
<i>Примечание:</i> рентгеноспектральный анализ выполнен с использованием спектрометра «SPECTROSCANMAKS-GF2E».							

С целью удаления хлора, остаток растворяли в 25 мл H₂SO₄ (конц.) при постоянном перемешивании. Отмечается бурное выделение паров хлороводорода. После его улавливания получили 10-12%-ную техническую HCl. Далее к остатку добавляли ещё 25 мл H₂SO₄(конц.) и доводили объем до 200 мл водой. pH раствора равен 0,2. Так как сорбция урана хорошо протекает при pH=2,5-3,5, к раствору добавляли 150 мл NH₄OH, и доводили его до pH=3,3 с общим объёмом 350 мл. Сорбцию проводили на 2 г смолы AM(п). Результаты исследования показали, что при этом максимальная степень сорбции урана достигает 85% (таблица 2.11).

Таблица 2.11

Сорбция урана смолой AM(п) из раствора с удаленным хлор-ионом

№ опыта	Объём пропущенного раствора, мл	Вход			Выход			Сорбция урана	Степень сорбции U, %
		г/л	абс.г	pH	г/л	абс.г	pH		
1	350	0,013	0,00455	3,3	0,002	0,0007	2,75	0,00385	84,61
2	170	0,018	0,00306	3,05	0,005	0,00085	2,93	0,00221	72,22

Далее насыщенный сорбент подвергли десорбции. По литературным данным [147], обычно для десорбции традиционно используют раствор серной кислоты. Для сравнения, вместо традиционной серной кислоты, мы проводили десорбцию раствором аммиачной селитры. Для этого было взято 100 г сорбента с содержанием 135 кг/т. На десорбцию затрачено 3 л раствора, для приготовления которого затрачено 360 г NH₄NO₃ и 22,8 мл HNO₃ (уд.вес = 1,3).

Полученный раствор содержит 100 г/л NO_3^- с $\text{pH}=0,7$. Объем занимаемый 100 г сорбента равен 250 мл, поэтому скорость десорбции составляет 250 мл/час. Максимальный переход урана в процессе десорбции из смолы в раствор составляет 8,2 г/л.

Таким образом показано, что из рассолов, содержащих хлор-ион, возможно извлечение урана. Главная техническая сложность – необходимость выпаривания громадного количества воды. Так как энергетические затраты на перекачивание такой массы воды высоки, было предложено использовать пары воды для отопительной системы населенного пункта ближайшего района [188, 189].

Разработана принципиальная технологическая схема выделения урана из рапы озера Сасык-Куль, состоящая из следующих основных стадий: выпаривание, кислотное разложение, улавливание образующихся газов (HCl), сорбция, десорбция, осаждение, сушка и прокалка (рисунок 2.8).

2.4. Десорбция урана аммиачной селитрой

Известен способ извлечения урана, включающий выщелачивание и сорбцию ионитами с последующей десорбцией в каскаде противоточных ионообменных колонн. По технической сущности, достигаемому положительному эффекту и количеству общих признаков этот способ является наиболее близким к предлагаемому. Включение сорбционной технологии в процесс извлечения урана представляет возможность избирательного извлечения его из растворов выщелачивания, однако при этом возникает необходимость затрат реагентов на операцию десорбции урана.

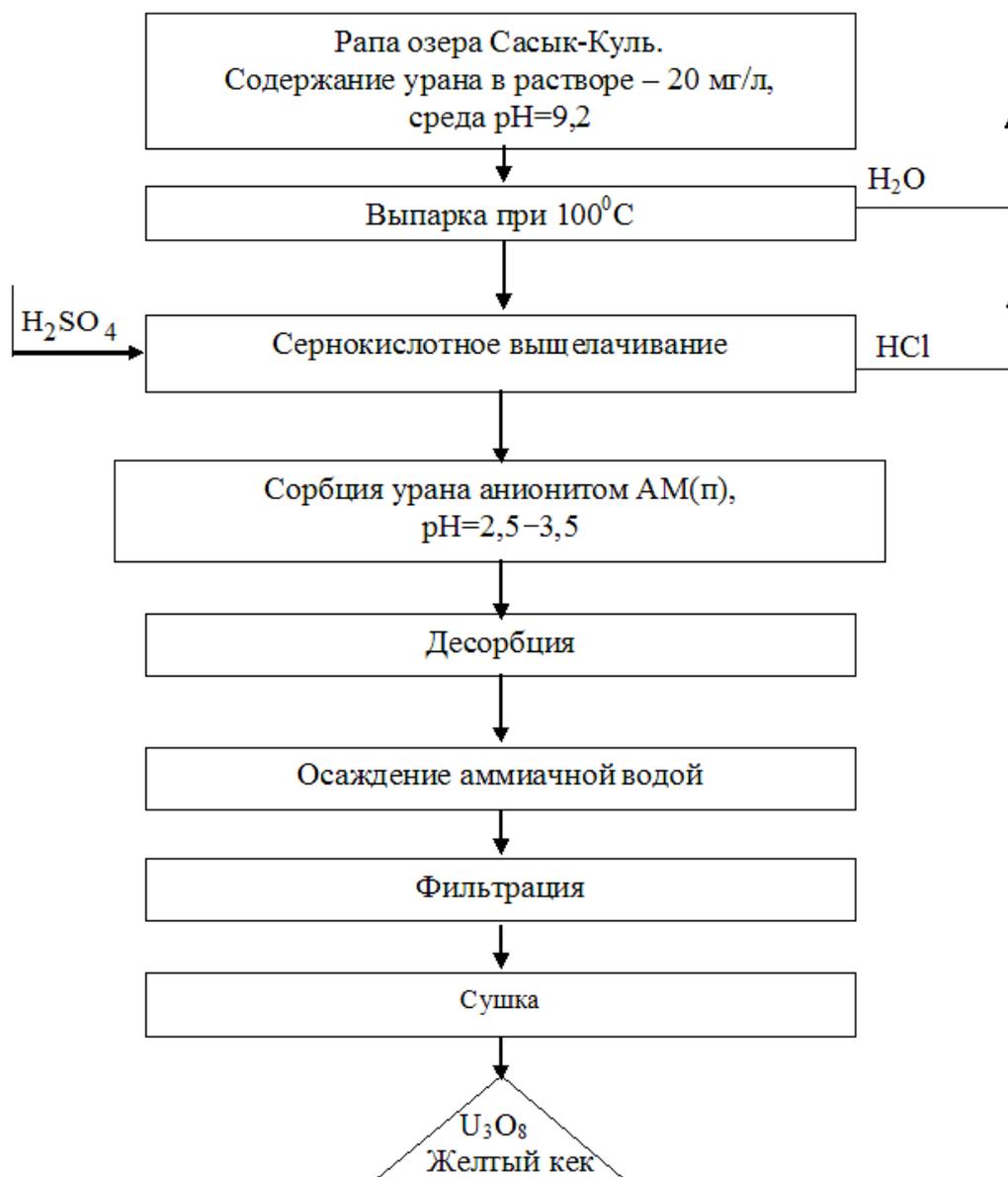


Рисунок 2.8. Принципиальная технологическая схема выделения урана из рапы озера Сасык-Куль.

Классический метод десорбции урана (после процесса сорбции при достижении насыщения урана в смоле) заключается в том, что десорбция урана из насыщенной смолы производится приготовленным раствором серной кислоты с концентрацией 10-15% (100-150 г/л) с добавлением 1,0-1,5% (10-15 г/л) азотной кислоты (для пассивации оборудования от химической коррозии).

Недостатком известного способа является большой расход химических реагентов. Кроме того, серная кислота, как прекурсор, покупается за пределами республики с большими трудностями и, в целом, получение одного килограмма

урана при десорбции обходится с большими финансовыми затратами. А также разбавление серной кислоты азотной кислотой, при десорбции урана, является для обслуживающего персонала (по технике безопасности), опасным фактором.

Целью наших исследований является подбор химического реагента, более дешевого и безопасного, для десорбции урана из насыщенной смолы АМ(п) после сорбции, а также повышение эффективности процесса путем снижения расхода реагентов на извлечение урана.

Для этого был выбран десорбирующий раствор, на основе аммиачной селитры. Испытания проводились сериями.

В опытах использовали по 100 г смолы, насыщенной до 135 кг/т по урану.

Опыт №1. Для приготовления одного литра десорбирующего раствора (0,9М NH_4NO_3 и 0,1М HNO_3) расход NH_4NO_3 - 72 г, HNO_3 - 7,6 мл. Результаты исследования представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12

Результаты десорбции опыта №1

№ п/п	Объём раствора, мл	pH	U, г/л	NO_3^- , г/л	SO_4^{2-}
1	100	5,98	6,7	39,85	8,64
2	100	5,98	7,8	38,8	6,24
3	100	5,95	3,6	46,06	5,76
4	100	5,78	5,4	55,37	3,84
5	100	5,7	2,5	59,51	5,76
6	500	-	0,5	-	-

Содержание урана в смоле после десорбции 99,0 кг/т.

Извлечение урана составляет 26,6%.

Опыт №2. Для приготовления одного литра десорбирующего раствора расход NH_4NO_3 - 100 г, HNO_3 - 10 мл. Полученный раствор содержит NO_3^- – 109,7 г/л, HNO_3 – 8,19 г/л, pH=0,5.

Полученные данные обобщены в таблице 2.13.

Результаты десорбции опыта №2

№ п/п	Объём раствора, мл	pH	U, г/л	NO ₃ ⁻ , г/л	SO ₄ ²⁻
1	100	5,9	11,0	33,64	16,32
2	100	5,8	12,7	58,48	11,52
3	100	5,65	7,3	66,76	4,8
4	100	5,15	0,65	79,18	3,36
5	100	3,9	2,5	83,32	раскисляли
6	100	3,1	3,5	85,39	3,84
7	119	2,82	4,9	86,42	3,36
8	204	2,6	5,8	88,49	2,88

Содержание урана в смоле после десорбции 65,0 кг/т и 2,79 кг/т Fe.

Извлечение урана составляет 51,85%.

Опыт №3. Для приготовления двух литров десорбирующего раствора использовали 150 г NH₄NO₃ и 10 мл HNO₃. Раствор содержит NO₃ – 102,0 г/л, pH=0,5. Данные представлены в таблице 2.14.

Таблица 2.14

Результаты десорбции урана, опыт №3

№ п/п	Объём раствора, мл	pH	U, г/л	Остаток урана в смоле, кг/т
1	100	5,35	13,75	122
2	100	5,28	11,25	111
3	100	4,8	3,75	107
4	100	3,45	2,65	104
5	100	3,1	3,4	100
6	100	2,95	4,3	96
7	100	2,8	6,15	90
8	100	2,65	6,2	84
9	100	2,58	6,7	78
10	100	1,9	7,4	70
11	100	1,0	6,65	64
12	100	0,65	6,55	58
13	100	0,5	5,7	53
14	100	0,5	4,35	49
15	100	0,5	3,0	45
16	500	0,5	1,95	42

Содержание урана в смоле после десорбции 5,0 кг/т и 3,9 кг/т Fe.

Извлечение урана из смолы составило 6,29%.

Опыт №4. Для приготовления трех литров десорбирующего раствора использовали 360 г NH_4NO_3 и 22,8 мл HNO_3 . Полученный раствор содержит NO_3^- – 109,0 г/л, pH=0,7. Данные представлены в таблица 2.15.

Таблица 2.15

Результаты десорбции урана, опыт №4

№ п/п	Объём раствора, мл	pH	U, г/л	NO_3^- , г/л
1	220	5,66	8,2	56,9
2	220	5,48	6,7	73,48
3	220	4,28	3,0	85,9
4	220	3,24	2,9	74,5
5	220	3,03	2,4	77,0
6	220	2,84	4,3	77,4
7	220	2,68	5,4	78,66
8	220	2,32	4,6	79,5
9	220	1,04	4,7	82,8
10	220	0,92	5,0	
11	250	0,67	3,3	
12	250	0,54	2,0	

Содержание урана в смоле после десорбции 5,4 кг/т и 5,6 кг/т Fe.

Извлечение урана из смолы при десорбции составило 96,0%.

После десорбции смолу отмывают водой. Содержание урана в отмытой воде равно 0,07 г/л, которую возвращают для приготовления десорбирующую раствора (рисунок 2.9).

Анализ проведенных экспериментов показал, что в опыте №3 концентрация урана в десорбате выше.

Десорбция урана со смолы с использованием аммиачной селитры раствором (0,9М NH_4NO_3 + 0,1М HNO_3) со скоростью = 1 объём на 1 объём даёт возможность максимально извлечь уран с оптимальным расходом реагентов.

При заданном уровне производительности это позволяет существенно сократить расход химических реагентов на операцию десорбции урана.

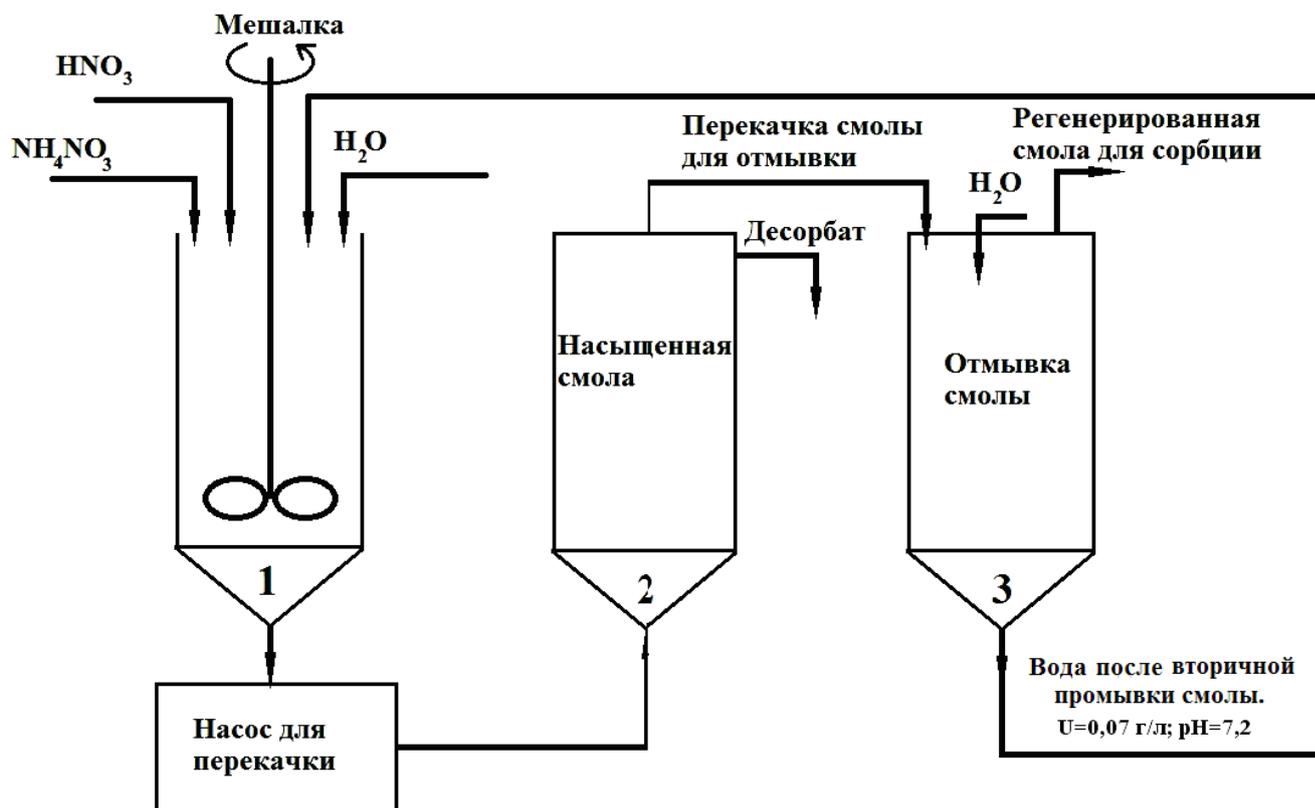


Рисунок 2.9. Технологическая схема десорбции урана из смолы АМ(п) с использованием аммиачной селитры.

2.5. Осаждение диураната аммония из десорбата [190, 191]

2.5.1. Осаждение диураната аммония из десорбата аммиачной водой

Десорбцию урана из смолы АМ(п) начинают при насыщении смолы после сорбции со 180-200 кг на 1 тонну смолы. Для этого перед десорбцией насыщенную смолу отмывают от ила и грязи в отдельной десорбционной колонне. В реакторе из нержавеющей стали приготавливают десорбционный раствор с содержанием серной кислоты 100-120 г/л, по азотной кислоте 2-3 г/л для пассивации внутренней поверхности реактора от химической коррозии, которую даёт разбавленная серная кислота. Технологическая схема десорбции урана из смолы АМ(п) представлена на рисунке 2.10.

После десорбции остаточная кислотность десорбата составляет 80-100 г/л, содержание урана - 20-30 г/л, а содержание железа, как вредной примеси, составляет до 1%.

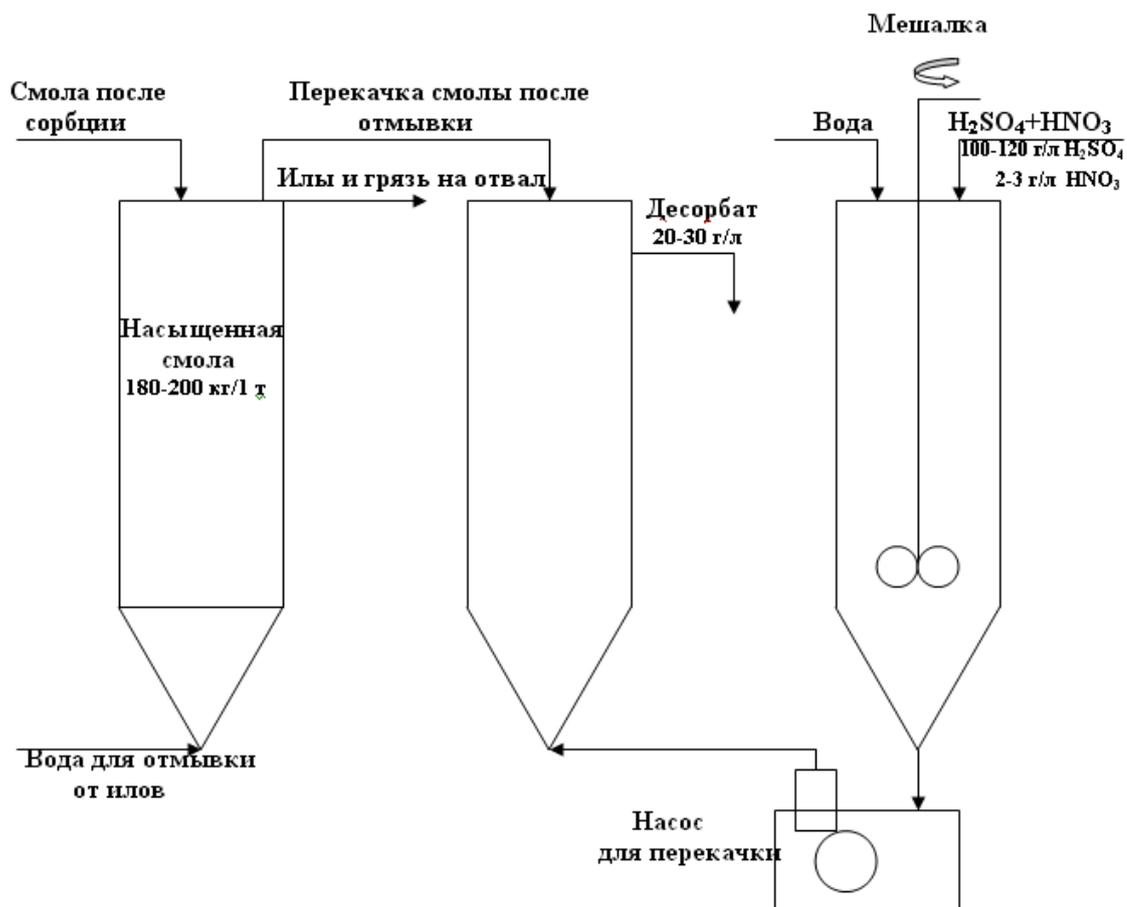


Рисунок 2.10. Технологическая схема десорбции урана из смолы АМ(п).

Далее, из десорбата осаждают уран 25% аммиачной водой в виде жёлтого кека. При добавлении аммиачной воды можно выделить четыре основных стадии её взаимодействия с компонентами раствора:

- в интервале рН от исходного до рН=3,0 происходит нейтрализация свободной кислоты;
- в интервале рН=3.0-3,8 идёт взаимодействие с примесями, сопровождаемое появлением мелких зародышей осадка в виде, так называемой, «белёсой мути», которая может и отсутствовать (это является положительным признаком);
- в интервале рН=3.8-4,5 происходит образование осадка диураната аммония и формируется его структура;
- в интервале рН=4.5-8,5 завершается осаждение диураната аммония, появляется «свободный» аммиак, что указывает на полноту осаждения

диурната аммония.

Интервал $pH=4,0-5,0$ является определяющим для формирования базовой структуры осадка диурната аммония.

Осаждение ведётся в условиях химического равновесия. Образование осадка диурната аммония занимает несколько секунд, но установление химического равновесия и формирование структуры осадка – процессы медленные, поэтому после добавления очередной порции аммиачной воды необходима выдержка, длительность которой связана с объёмом введённого реагента.

Следует отметить, что pH среды при осаждении полиуранатов мало зависит от природы аниона исходной соли уранила и катиона осадителя, а зависит от равновесной концентрации урана в растворе. Из рисунка 2.11 видно, что для достижения полноты осаждения урана из раствора необходимо обеспечить достаточно высокое значение pH среды в конце осаждения.

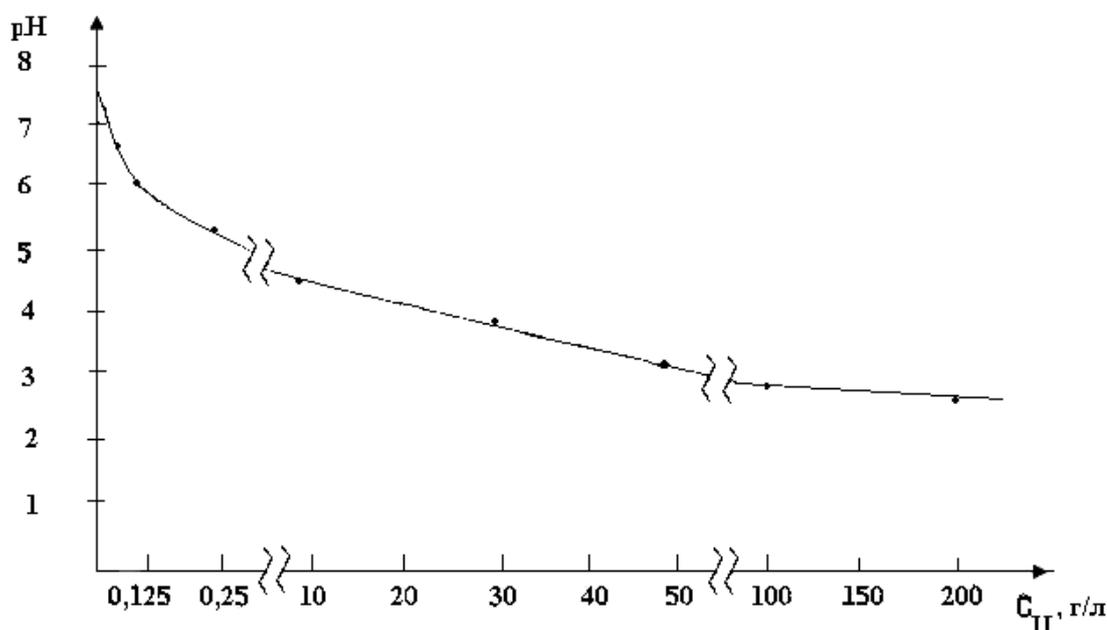


Рисунок 2.11. Зависимость pH среды при осаждении диуранатов от концентрации урана в растворе.

В нашем опыте содержание урана в сульфатном растворе составляет 5-6 г/л, полное осаждение урана будет происходить в пределах $pH=5-6,2$. Расход аммиачной воды (NH_4OH) составляет 0,7 кг на 1 кг урана.

Далее диуранат фильтруется на рамных фильтр - прессах, маточники с содержанием урана 0,005-0,024 г/л уходят на хвостохранилище. Получение диураната имеет определенный практический интерес и существенное технологическое удобство, поскольку при прокаливании диуранат сравнительно легко превращается в чистую закись-оксид урана. Дифференциально-термический анализ (рисунок 2.12) проводили на установке «Дериватограф» системы Ф.Паулик с использованием платиновых тиглей.

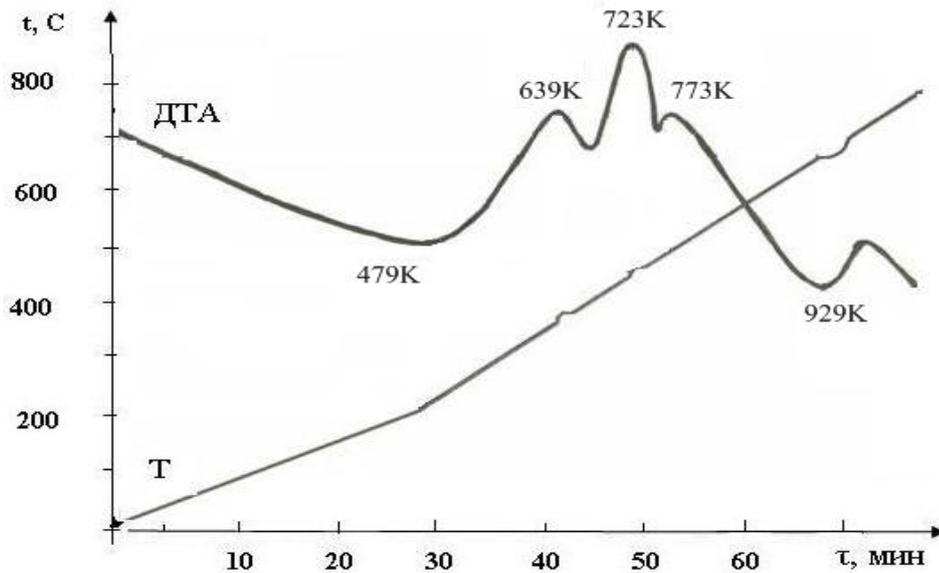


Рисунок 2.12. Дериватограмма диураната аммония.

На дериватограмме диураната, наблюдаются эффекты: два эндотермических при 479 и 929 К и несколько экзотермических. Эффект при 479 К свидетельствует об удалении воды, экзотермические – о разложении диураната (удаление аммиака и воды, а также кристаллизация образующейся трёхоксида урана). Дальнейшее нагревание приводит к окончательному переходу UO_3 в U_3O_8 (рисунок 2.13).

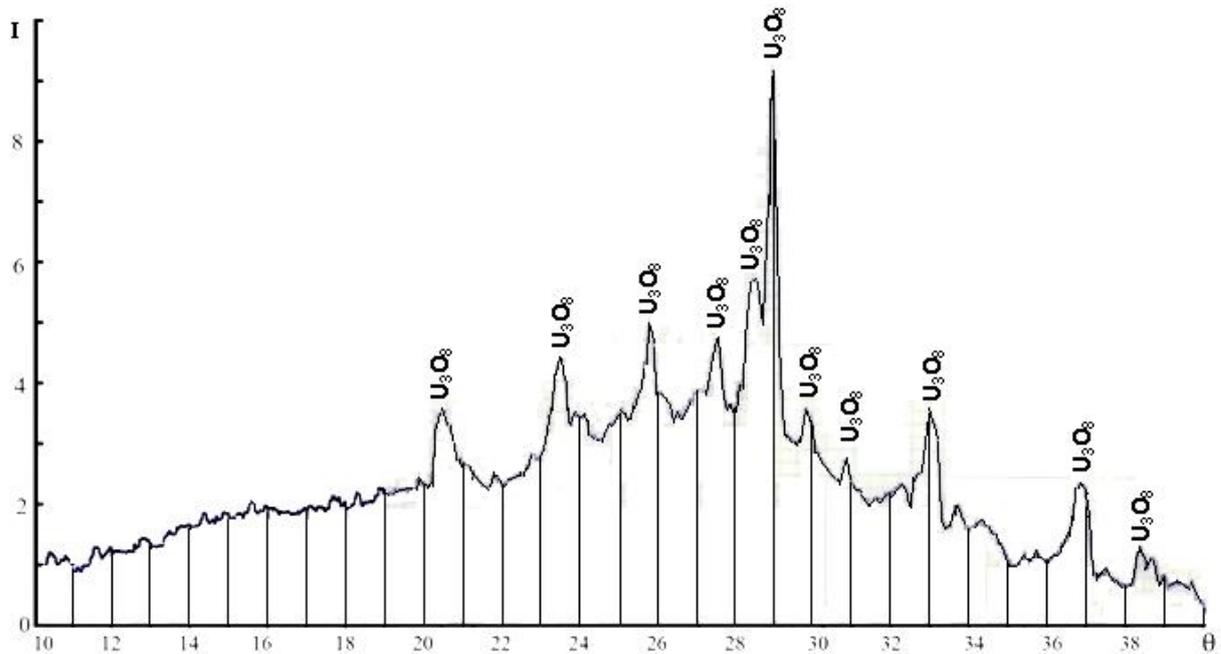


Рисунок 2.13. Рентгенограмма желтого кека.

2.5.2. Осаждение диурата аммония из десорбата известняком

При осаждении диурата аммония аммиачной водой остальные примеси – железо, алюминий и другие, которые содержатся в десорбате, осаждаются совместно с ураном, загрязняя жёлтый кек, что снижает его качество. Кроме того, при осаждении урана и кислого десорбата аммиачной водой часть дорогостоящей аммиачной воды расходуется на нейтрализацию серной кислоты.

Для исключения попадания примесей в жёлтый кек и экономии аммиачной воды предлагаем для предварительной нейтрализации серной кислоты в десорбате и удаления остальных примесей в виде гипса использовать природную известь.

Природная известь в северном Таджикистане находится в больших количествах и легкодоступна для добычи с минимальными затратами. Природную известь измельчают сухим методом в мельницах, изготавливаемых из стальных труб диаметром 1 м и загруженных стержнями из стальных прутьев диаметром 10 см. Содержание $CaCO_3$ в природной извести составляет 80-95%. Известь измельчают в шаровой мельнице до 0,074 мм. Технологическая схема получения жёлтого кека с применением известняка представлена на рисунке 2.14.

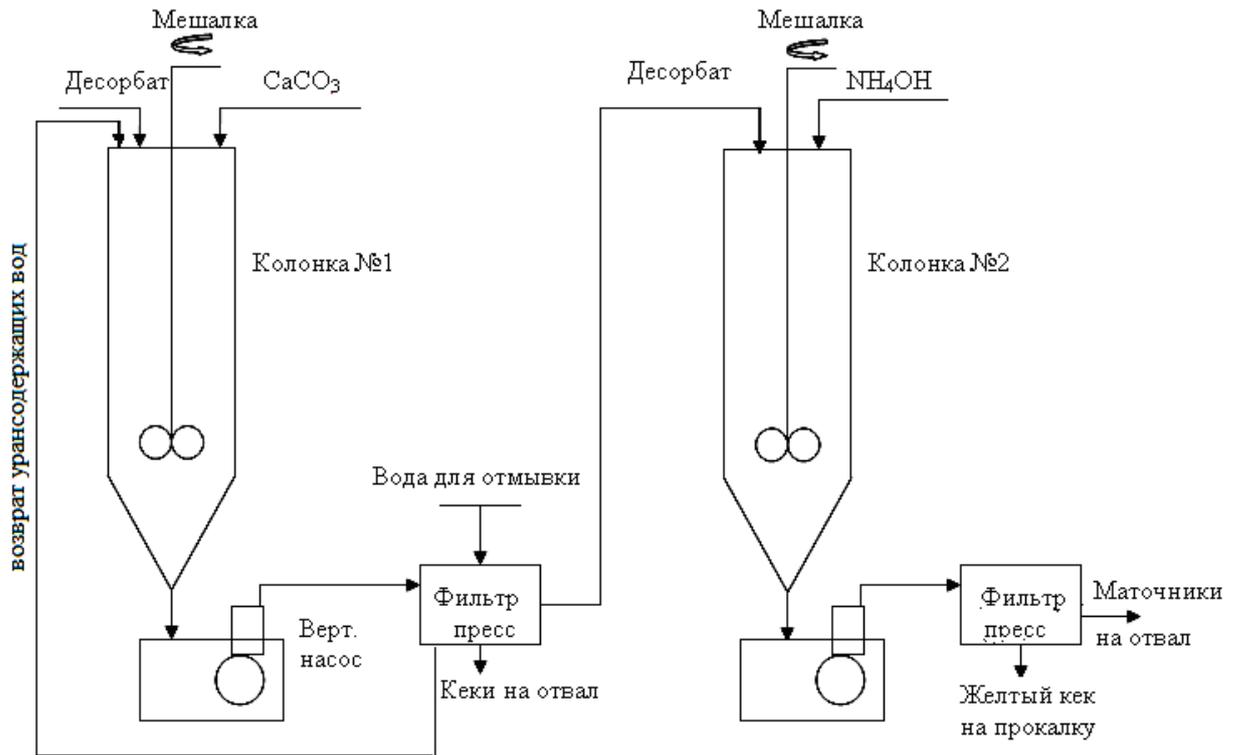


Рисунок 2.14. Технологическая схема получения жёлтого кека с применением известняка.

Колонка № 1 заполняется исходным десорбатом в количестве $2/3$ объёма, при интенсивном перемешивании, в нее порциями подаётся измельчённая известь до $pH=2,5-3$. При этом сернокислое железо и другие примеси в виде гипса выпадают в осадок.

Далее весь раствор фильтруется через фильтр-пресс, перекачивается во 2 колонку. Накопившийся гипс и твёрдые примеси в фильтр-прессе промывают чистой водой, а кеки с минимальным содержанием урана в гипсе удаляются на хвостохранилище.

В отфильтрованный, чистый от примесей десорбат во 2 колонке при интенсивном перемешивании подаётся аммиачная вода с $pH=7-8$, при этом степень осаждения урана в виде диураната составляет 99%.

Динамика процесса осаждения зависит от многих факторов (от продолжительности процесса, температуры, концентрации и др.).

Осаждение обычно проводят при pH , равном $2,7-3,2$. При этом значении

pH железо количественно осаждается в виде гидроксида; уран ещё не образует нерастворимых соединений и лишь частично захватывается осадком. Осаждение железа известью и известняком предпочтительнее, так как эти реагенты более дешёвые, а нерастворенная часть их служит центрами коагуляции гидроксидов железа, что упрощает механическую обработку пульпы.

Осаждение диурата аммония из десорбата аммиачной водой.

Постепенно в десорбат добавляли 186 мл аммиачной воды до pH=4,0. Выпавший осадок гидроксидов Fe фильтровали. При этом фильтрат содержал 19,9 г/л Me.

Осаждение диурата аммония из десорбата известняком.

На 200 мл цехового десорбата порциями добавляли 50 г извести и было достигнуто pH=0,25 (таблица 2.16). Далее добавили аммиачную воду (14%) до pH=3,5. При этом известь поглощает воду, и металл концентрируется в растворе.

Образовавшийся осадок можно отмывать и добавлять отмывку к раствору до исходного объёма. Далее весь объём колонки № 2 фильтруется через фильтр-пресс, маточники, содержащие минимальное количество урана, удаляются на хвостохранилище, а жёлтый кек с фильтра направляют в отделение сушки.

Схема получения желтого кека с применением известняка отличается тем, что в процессе перед осаждением диурата аммония, десорбат нейтрализует часть избыточной кислоты (от pH=0 до pH=1,5-2,0).

После нейтрализации части избыточной кислоты, десорбционный раствор фильтруется на фильтр-прессе, затем фильтрат подвергается дальнейшей нейтрализации аммиачной водой до pH=3,0-3,5, при этом происходит осаждение гидратов железа. Далее раствор вновь подвергается фильтрации.

Таблица 2.16

Осаждение диураната аммония из десорбата

№ опыта	Десорбат					Расход извести	Расход NH ₄ OH	Объем раствора	рН раствора	Металл в растворе		Осадок диураната аммония	
	объем	H ₂ SO ₄	U	Fe ⁺³	Fe ⁺²					U	Fe	U	Fe
	мл	г/л								г	мл		г/л
1	200	294	32,0	2,23	нет	50			0,25				
								250	3,25	28,0	0,53		
2	200	165,4	20,5	2,37	нет	20			0,22				
						20			0,89	25,3			
3	200	83,3	11,7	1,67	нет	24		166	1,15	11,9			
						2		157	1,94	12,1			
4	200	90,7	10,6	1,6	нет	24		154	0,87	10,9			
								206	0,84	10,0			
						4		198	2,41	9,9	1,4		
						0,5		195	3,94	9,65	0,12		
	200	90,7	10,6	1,6	нет		58		3,35				
5	200	83,3	11,2	1,67	нет	2,6		164	1,28	12,4			
						2,0		204	3,18	10,6	0,25		
6	200	294	32,0	2,23	нет		185		3,26				
7	200	134,8	13,1				80		3,45				
							20		8,5			33,3	9,76
8	200	154,4	18,4	1,62	нет	10			-0,34	18,75			
						6		198	-0,07	17,5			
						8		195	0,18	17			
							34		3,05				

Для осаждения диураната аммония доводим раствор до $\text{pH}=4,0-5,0$, выдерживаем 0,5 часа с целью образования зародышей крупных кристаллов диураната аммония, а для получения сбросных растворов маточника осаждения доводим pH до 8,0-8,5 аммиачной водой с выдержкой 0,5 часа.

Таким образом, можно на стадии получения жёлтого кека путем применения извести сэкономить дорогостоящую аммиачную воду в 2 раза (стоимость 1 тонны извести составляет 10 долл. США, стоимость 1 тонны аммиачной воды составляет 150 долл. США).

2.5.3. Осаждение диураната аммония из десорбата с применением CaO

После десорбции остаточная кислотность десорбата составляет 80-100 г/л, содержание урана - 20-30 г/л, а содержание железа, как вредной примеси до 1%. Для осаждения урановых концентратов можно использовать оксиды и гидроксиды кальция и магния, так как они очень дешевы и доступны. Осаждение в данном случае ведут при $\text{pH}=6-7$, закономерности аммиачного и щелочного осаждения сохраняются. Разница в том, что нейтрализация происходит на поверхности соприкосновения твердого и жидкого, в связи с чем процесс протекает довольно медленно. Осаждение железа пушонкой ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) предпочтительнее, так как этот реагент более дешевый, а нерастворенная часть его служит центром коагуляции гидратов железа, что упрощает механическую обработку десорбата.

Для исключения попадания примесей в жёлтый кек и экономии аммиачной воды предлагаем, для предварительной нейтрализации серной кислоты в десорбате и удаления остальных примесей в виде гипса использовать пушонку. Технологическая схема получения жёлтого кека с применением CaO представлена на рисунке 2.15.

Колонка №1 заполняется исходным десорбатом в количестве 2/3 объёма, при интенсивном перемешивании в нее порциями подаётся измельчённый CaO до $\text{pH}=2,5-3$. При этом сернокислое железо и другие примеси в виде гипса выпадают в осадок.

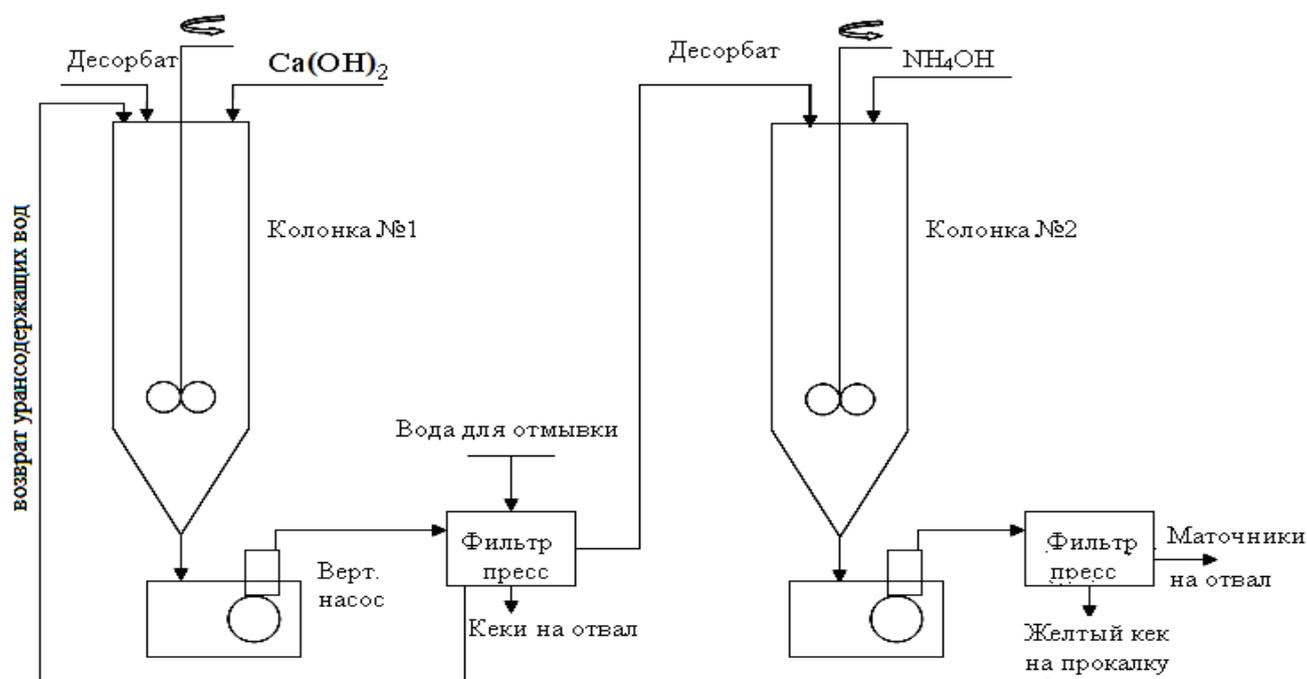


Рисунок 2.15. Технологическая схема получения жёлтого кека с применением CaO.

Раствор фильтруется через фильтр-пресс, перекачивается во 2 колонку. Накопившийся гипс и твёрдые примеси в фильтр-прессе промывают чистой водой, а кек с минимальным содержанием урана в гипсе удаляются на хвостохранилище. В отфильтрованный, чистый от примесей десорбат во 2 колонке при интенсивном перемешивании подаётся аммиачная вода до pH=7-8, при этом степень осаждения урана в виде диураната составляет 99%. Результаты исследований обобщены в таблице 2.17.

Таблица 2.17

Осаждение диураната аммония из десорбата ($U = 22,1$ г/л, pH = 0,5)

№ опыта	Расход CaO, г	Ca(OH) ₂ , мл	pH	Объём десорбата, мл	Расход NH ₄ OH, мл	pH раствора	Маточник осаждения U, г/л	Степень осаждения U, %	Жёлтый кек	
									Fe	U
									%	
1	-	360	2,05	40	3,5	8,6	0,004	99	0,26	66
2	-	1330	1,15	160	33	8,0	0,004	99	1,6	62
3	35	-	1,52	250	9	8,5	0,004	99	2,0	61
4	33	-	1,15	250	16	8,0	0,01	98	1,5	59

При этом CaO поглощает воду, образовав Ca(OH)₂, и основной металл концентрируется в растворе. Далее весь объём колонки №2 фильтруется через фильтр-пресс, маточники, содержащие минимальное количество урана, удаляются на хвостохранилище, а жёлтый кек с фильтра направляют в отделение сушки. Схема получения желтого кека с применением пушонки отличается тем, что перед осаждением диурата аммония аммиачной водой, часть избыточной кислоты (от pH=0 до pH=2,5-3,0) нейтрализуется CaO. После нейтрализации части избыточной кислоты, десорбционный раствор фильтруется на фильтр-прессе, затем фильтрат подвергается дальнейшей нейтрализации аммиачной водой до pH=7,0-8,0, при этом происходит осаждение жёлтого кека. Далее раствор вновь подвергается фильтрации. Для осаждения диурата аммония доводим раствор до pH=4,0-5,0, выдерживаем 0,5 часа с целью образования зародышей крупных кристаллов диурата аммония, а для получения сбросных растворов маточника осаждения доводим pH до 8,0-8,5 аммиачной водой с выдержкой 0,5 часа. Способ получения жёлтого кека путем применения CaO позволяет сэкономить дорогостоящую аммиачную воду в несколько раз [190, 191].

2.6. Общие закономерности сорбции урана из руд месторождений

Таджикистана [239]

После установления оптимальных параметров сернокислотного выщелачивания урановых руд месторождения «Северный Таджикистан», разработана принципиальная технологическая схема, которая представлена на рисунке 2.16.

Технологическая схема извлечения урана из руд уранового месторождения «Северный Таджикистан» состоит из следующих основных стадий: рудоподготовка, отмывка, сгущение, кислотное разложение, фильтрация, сорбция, десорбция, осаждение, сушка и прокалка.

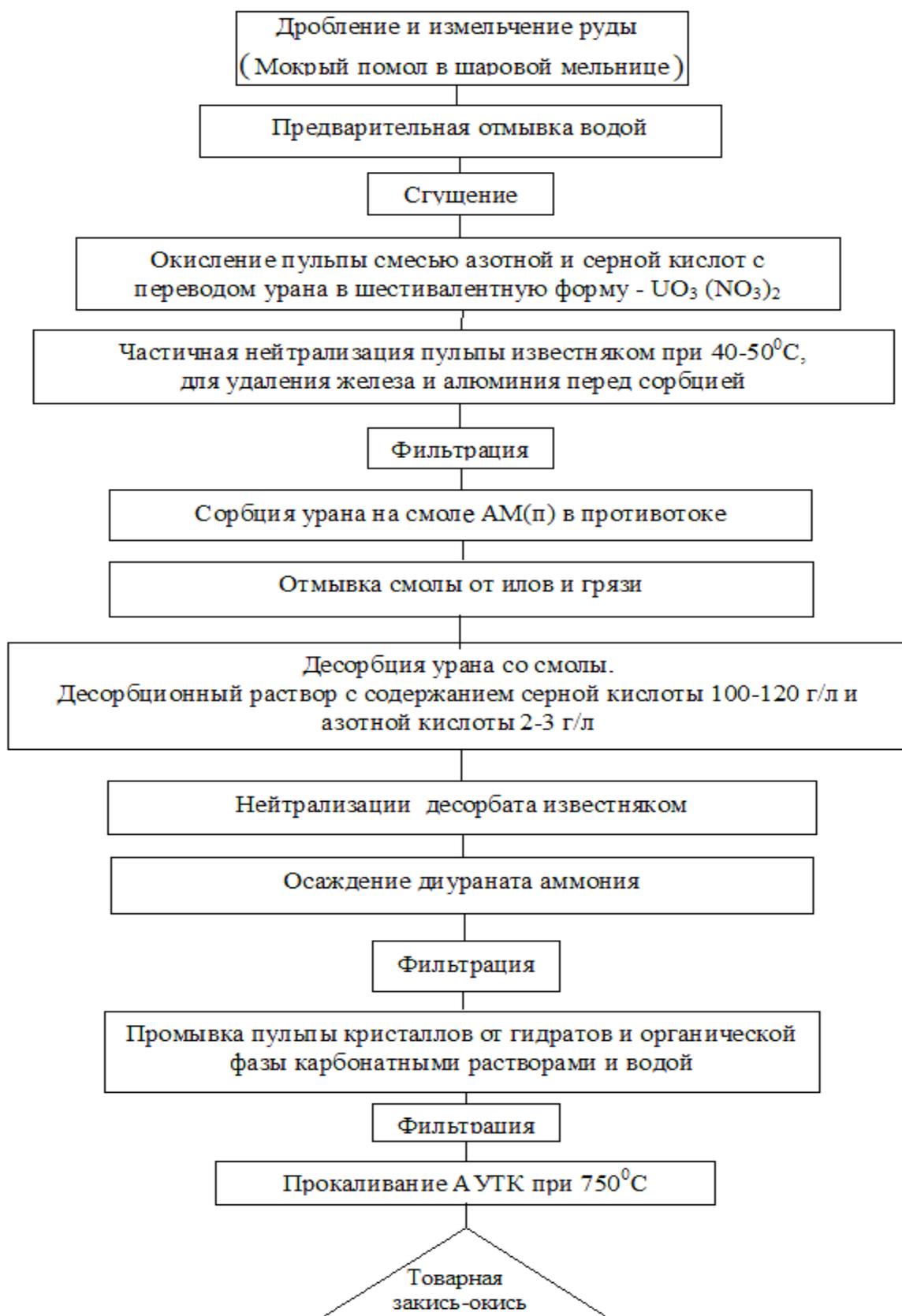


Рисунок 2.16. Принципиальная технологическая схема сернокислотного способа переработки урановой руды месторождения «Северный Таджикистан».

Основной метод обогащения урановых руд и получения достаточно богатых и чистых урановых концентратов (обычно технической закиси-оксида урана) – химическое концентрирование, заключающееся в селективном выщелачивании урана из рудного сырья с последующим получением также других соединений урана - так называемых урановых химических концентратов. Такая переработка урановых руд, в целях получения урановых химических концентратов, в настоящее время производится гидрометаллургическим методом, что является по сравнению с обогащением и термической обработкой более универсальным способом.

Несмотря на многообразие типов минералов и руд, содержащих уран, большая часть их растворяется в минеральных кислотах и горячих растворах карбонатов щелочных металлов. В соответствии с этим существует два основных способа выщелачивания урановых руд: кислотное и карбонатное (содовое).

При рассмотрении реакций растворения соединений урана выявляются его характерные свойства: большая склонность к комплексообразованию с осуществлением связей преимущественно с кислородсодержащими молекулами. Поэтому оксиды урана, а также сам металлический уран и некоторые его труднорастворимые в воде соединения сравнительно легко поддаются воздействию не только кислородсодержащих неорганических кислот, но и таких растворителей, как нейтральные и даже щелочные кислородсодержащие реагенты. Выбор кислотного или карбонатного процесса зависит главным образом от типа руды.

Большинство руд перерабатывают, используя кислотное разложение, которое осуществляется легче карбонатного, так как минералы урана растворяются лучше в кислоте. Однако и карбонатный процесс имеет определенные преимущества, например, затраты на его осуществление иногда ниже, чем при кислотном разложении.

При выборе процесса большое значение имеет состав пустой породы. Если в руде присутствуют кальцит, доломит или магнезит, целесообразнее использовать карбонатное выщелачивание, так как в этом случае кислотное

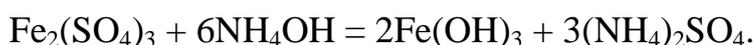
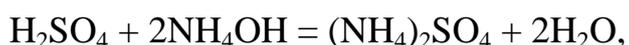
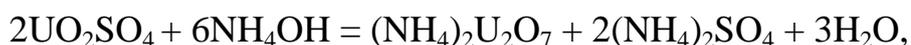
требует большего количества реагентов. Наоборот, при извлечении урана из руд или уранорудных концентратов с высоким содержанием двуокиси кремния следует применять кислотное разложение, так как диоксид кремния практически инертен по отношению к кислотам. Для кислотного выщелачивания в принципе возможно использование и азотной, и соляной кислот, однако в основном применяют наиболее дешевую серную кислоту.

Из-за большого объема перерабатываемых руд, на единицу извлекаемого урана расходы реагентов на выщелачивание очень велики. Поэтому при выборе реагентов их стоимость имеет существенное значение.

Выбор реагентов для разложения следует проводить, учитывая коррозионную активность их водных растворов. В гидрометаллургии урана используют аппараты большого размера, на изготовление которых требуется много конструкционных материалов. Следовательно, необходимо выбрать дешевые стойкие материалы.

Растворы серной кислоты с концентрацией $> 65\%$ H_2SO_4 , практически не действуют на сталь и чугун. Для более слабых растворов возможно применение хромоникелевых сталей с присадкой меди. Для содовых растворов проблемы коррозии практически не существует, так как обычная сталь вполне стойка в этих средах.

В растворах уран находится в виде соли сульфата уранила, а примеси – главным образом, железо – в виде сульфата трёхвалентного железа. В этом случае, процесс нейтрализации растворов аммиачной водой описывается следующими уравнениями:



Для получения крупного, хорошо фильтруемого осадка диураната аммония необходимо обеспечить оптимальные условия формирования структуры осадка в процессе добавления аммиачной воды к раствору. Мелкий осадок будет «проскакивать» через фильтр-пресс, иметь низкую степень его заполнения и

высокую влажность осадка.

На структуру осадка оказывает влияние множество факторов: температура раствора, скорость перемешивания, наличие в растворе механических взвесей, концентрация компонентов, рН при добавлении аммиачной воды и др., действия которых часто неоднозначны и могут приводить к различным результатам при, казалось бы, одинаковых условиях осаждения двух смежных порций одного и того же раствора. Поэтому, осаждение диураната аммония должно проводиться при постоянном контроле. Контроль осуществляется как по приборам, так и визуально.

Основными параметрами, контролируемыми по приборам, являются:

- температура раствора;
- рН раствора;
- время выдержки рН раствора на каждой стадии.

При визуальном контроле существуют два легко различимых признака образования качественного осадка:

- наличие в пробе пульпы быстроосаждающейся фракции (примерно 2-3 мин), при этом раствор осветляется (в кружке для пробоотбора);
- цвет осадка тёмно-жёлтый (светло-жёлтый цвет указывает на мелкокристаллическую структуру осадка).

Температура раствора составляет 35-40°C.

ГЛАВА 3. СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНСОДЕРЖАЩИХ ШАХТНЫХ И ДРЕНАЖНЫХ ВОД

3.1. Физико-химическое состояние урана в шахтных и дренажных урансодержащих водах и в супесчаных почвах

Отбор проб (рисунок 3.1). В нашем случае надо определить среднее содержание урана для составления баланса по сорбции урана из шахтных вод. Определение содержания урана в шахтных и технических водах отходов урановой промышленности, выходящих из шахт, хвостохранилищ и карьеров, выполняется классическим путем.

- 1) Определяется количество объема воды путем сбора ее в определенный сборник за единицу времени $1 \div 4 \text{ м}^3$;
- 2) Из сборника выводят расходные патрубки по высоте сборника на определенном расстоянии.

Система пробоотбора

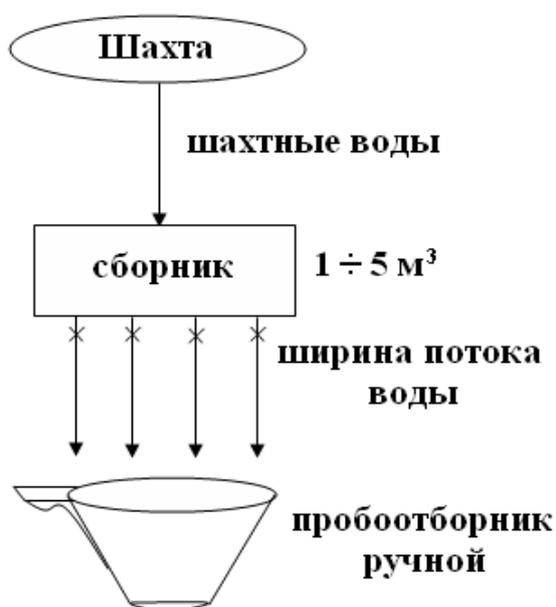


Рисунок 3.1. Схема пробоотбора.

С конца патрубка за определенное время отбирают пробы воды специальным ручным пробоотборником путем пересечения толщины и высоты потока воды за определенное время. Общий объем отобранной пробы воды сокращают до нужного количества для анализа содержания металла.

Радионуклидный состав шахтных, дренажных вод г.Истиклола. В пределах промплощадки были опробованы воды карьера, дренажные воды штольни №1 и ручья, вытекающего из-под плотины хвостохранилища I-II очереди. Результаты химического анализа водопунктов приведены в таблице 3.1.

Сопоставление табличных данных с ПДК для вод хозяйственно-бытового назначения показывает, что воды источника, используемого для хозяйственно-бытового водоснабжения (проба №1) превышают ПДК по общей жесткости на 17%, по марганцу в 6,6 раз. Превышение по этим показателям связано с химическим и минералогическим составом пород, дренируемых родником до выхода на поверхность. При прохождении вод через вмещающие породы происходит выщелачивание кальция и магния, которые вносят основной вклад в формирование общей жесткости, а также марганца, минералами которого обогащены рудные породы в районе г.Истиклола.

В водах уранового карьера г.Истиклола (проба №2) нормативные показатели по ПДК превышены по общей жесткости, марганцу и урану. Причины превышения этих параметров связаны с их миграциями. Эти же причины лежат в основе превышения ПДК по данным элементам в дренажах штольни №1 (проба №3).

В водах ручья, выходящего на поверхность ниже дамбы хвостохранилища I-II (проба №4), отмечаются многократные превышения значений ПДК практически по всем основным параметрам, определяющим качество вод хозяйственно-бытового назначения. Имеются данные дебита дренажных вод из-под хвостохранилища I-II, который составляет 2 л в минуту и штольни №1 - 10 л в секунду (измерения проводились в июне месяце).

Химический состав шахтных и дренажных урансодержащих вод

№ пп	Наименование определений	Проба 1, родник		Проба 2, карьер		Проба 3, штольня №1		Ручей х-ще I-II		ПДК мг/л
		в мг- экв/л	мг/л	в мг- экв/л	мг/л	в мг- экв/л	мг/л	в мг- экв/л	мг/л	
1	Жесткость общая	8.2	-	9.65	-	9.25	-	31.5	-	-
2	Жесткость карбонатная	7.5	-	4.0	-	4.7	-	38.2	-	-
3	Жесткость некарбонатная	0.7	-	5.65	-	4.55	-	-	-	-
4	рН	-	-	-	-	-	-	-	-	6-9
5	Хлориды	0.7	25.0	0.61	21.7	0.54	19.3	2.54	90.0	350
6	Сульфаты	4.5	216.0	5.5	264.0	6.25	300.0	205.0	9840	500
7	Кальций	5.5	110.0	6.4	128.0	6.4	128.0	14.4	288.0	-
8	Магний	2.66	32.4	3.25	39.6	2.86	34.8	16.78	204.0	-
9	Окисляемость	-	0.96	-	1.44	-	0.88	-	10.24	-
10	Нитриты	-	н/обн	-	н/обн	-	0.018	-	0.53	3.3
11	Нитраты	-	29.2	-	1.7	-	10.0	-	158.3	45.0
12	Аммиак	-	н/обн	-	следы	-	0.44	-	следы	2.0
13	Железо	-	0.047	-	0.14	-	0.16	-	0.72	0.3
14	Сухой остаток	-	742.0	-	732.0	-	727.0	-	16744	1000
15	CO ₃ ⁻²	0.1	3.0	0.1	3.0	0.1	3.0	0.2	6.0	-
16	HCO ₃ ⁻	7.5	457.5	4.0	244	4.7	286.7	38.2	2330.2	-
17	Свинец	-	0.022	-	0.027	-	0.022	-	0.05	0.03
18	Медь	-	0.05	-	0.005	-	0.005	-	0.15	1.0
19	Калий	0.6	234	0.1	3.9	0.2	7.5	10.0	390.0	-
20	Натрий	4.0	92.0	0.5	12.0	2.0	46.0	204.3	4700	200
21	Уран	-	0.098	-	3.12	-	0.56	-	56.4	1.8
22	Марганец	-	0.67	-	0.64	-	0.22	-	1.67	0.1
23	Стронций	-	0.22	-	0.46	-	0.36	-	1.17	7.0

Особую проблему комплекса захоронений в г.Истиклоле могут представлять дренажи остаточных кислотных растворов, которые выклиниваются в виде родников из-под мест захоронений. В частности, у подножья хвостохранилища 1-2 очереди были обнаружены родники с исключительно высоким содержанием сульфат-иона - 9200-9600 мг/л и карбонатных оснований (HCO_3^- - 1800 мг/л), а также растворенного урана и других радионуклидов уран-ториевого ряда. Это хорошо видно из гистограмм (рисунок 3.2).

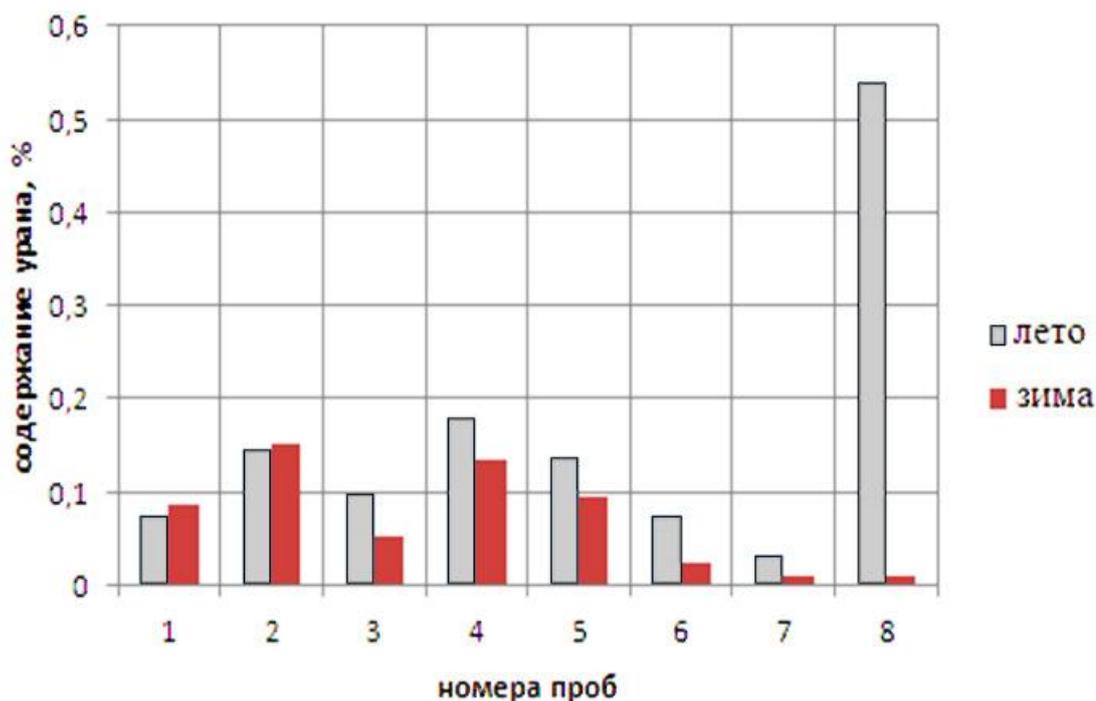


Рисунок 3.2. Динамика миграции ^{238}U в различных слоях почвы в зависимости от времени года.

Содержание суммарной альфа-активности в таких дренажах было определено на уровне 1200-1500 Бк/л, а концентрации активности суммы изотопов урана $^{238}\text{U} + ^{234}\text{U}$ были определены по результатам пяти независимых измерений проб в диапазоне 1110-1450 Бк/л, или в весовых концентрациях (50-70 мг/л), что близко к содержанию промышленных растворов урана.

В условиях аридного климата, растекание дренажей по берегам ручьев в процессе испарения образует корку желтоватого цвета, состав которой минерализуется в виде слаборастворимых сульфатных и карбонатных комплексов

с исключительно высоким содержанием природных радионуклидов. На берегах ручьев образуются кристаллы с желтой каемкой, представляя собой сульфатные комплексы концентрированного урана с концентрациями до 12-15 тыс Бк/кг (рисунок 3.3).

Содержание урана в этих пробах определено физико-химическим методом, результаты приведены в таблице 3.2.



Рисунок 3.3. Кристаллы уранила на берегах ручьев, которые дренируют хвостохранилища г.Истиклола.

Таблица 3.2

Содержание урана в пробах, отобранных из-под хвостохранилища №1-2
г.Истиклола

№ проб	1	2	3	4	5	6	7	8 (соль урана)
Содержание урана по результатам химического анализа, %	0.074	0.147	0.097	0.179	0.137	0.075	0.031	0.54
Содержание урана по результатам рентгеноспектрального анализа, %	0.047	0.095	0.11	0.12	0.091	0.051	0.016	0.54
Радиационный фон, мкЗв/ч	0.42	0.61	0.53	0.75	0.62	0.51	0.43	1.13

Выклинивание дренажных вод с высоким содержанием сульфатов и карбонат ионов, возможно, является следствием несовершенной нейтрализации

кислотных и щелочных растворов пульпы в период формирования хвостохранилища.

Определены изотопный состав радионуклидов уранового ряда и их содержание. Результаты изучения радионуклидного состава водных объектов приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Радионуклидный состав водных объектов г.Истиклола

Объект опробования	Конц. U мг/дм ³	Удельная активность радионуклидов, Бк/дм ³			Отношение удельных активностей, A_{U-234}/A_{U-238}
		²³⁸ U	²³⁴ U	²²⁶ Ra	
Карьер	2.92	26	28	0.54	1.08
Штольня №1	1.26	15.0	16.5	0.12	1.10
Штольня №2	1.34	20.5	20.9	0.16	1.02
Дренаж х-ща I-II	50.8	477.4	792.6	0.76	1.66
Родники питьевого водоснабжения	0.26	0.86	1.03	0.017	1.2
Уровень вмешательства	1.8	3.1	2.8	0.5	

Как видно из таблицы 3.3, воды в районе г.Истиклола отличаются повышенными содержаниями ²³⁴U, ²³⁸U и ²²⁶Ra. Причем, воды карьера, дренажи штолен и хранилища радиоактивных отходов I-II очереди содержат изотопы урана в количествах, значительно превышающих уровни вмешательства, что исключает возможность их использования для питьевого водоснабжения.

Характеристика шахтных вод месторождения Киик-Тал. Месторождение разрабатывалось в период с 1973 по 1978 гг. способом подземного выщелачивания без дробления скального массива, слабыми сернокислыми растворами. За это время было закачено порядка 8.6 млн. м³ рабочих растворов со средним содержанием серной кислоты 4.6 г/л и переработано на сорбционной установке 11.6 млн.м³ продуктивных растворов и обогащенных ураном шахтных вод со средним содержанием урана 33 мг/л. Извлечение урана из рудника

составило 35.1% от общего количества разведанного урана в этом руднике со средним содержанием от 0.013-0.015%.

В 1989 году процессы подземного выщелачивания руд месторождения Киик-Тал из-за нерентабельности и экологической не целесообразности были остановлены. Однако, выход урансодержащих шахтных вод не прекратился. Для очистки шахтных вод от урана были созданы седиментационные отстойники, а также ионообменная колонна, которая была установлена в конце 90-х годов.

Проведенные исследования показали, что с прекращением производственной деятельности рудника №3 объем растворов, поступающих на сорбционную колонну за период 1993-1996 гг. снизился с 12-15 до 5-6 м³/час, а pH растворов повысился до 7,0-7,1, что соответствует нормам на питьевую воду. При таких показателях среды должна:

- прекратиться сорбция урана ионитом;
- концентрация урана уменьшиться до менее 0,5 мг/л, вследствие образования нерастворимой в воде гидроксида.

В действительности же содержание урана в растворах стабилизировалось на уровне 25-30 мг/л, а сорбционные показатели существенно не изменились. Емкость ионита составила в среднем 120-150 кг/т, что даже несколько превышает показатели, получаемые при промышленной эксплуатации. Это свидетельствует о том, что в естественных природных водах присутствуют карбонат-ионы, комплексующие уран и не определяемые обычными методами химического анализа (таблица 3.4).

В настоящее время, испытывая технические сложности с организацией опорожнения сорбционной колонны, дополнительно к ней применяется сорбция урана непосредственно из накопительного бассейна выходящих из-под земли растворов. Осуществляется это размещением в бассейне сетчатых кассет с ионообменной смолой, замена которых после насыщения ионита не представляет трудностей. Сорбционная колонна при этом выполняет только контрольную функцию.

Результаты физико-химических анализов воды месторождения Киик-Тал

№ п/п	Наименование определений	Содержание, мг/л		ПДК
		до сорбции	после сорбции	
1	Общая жёсткость	16.8* мг-экв/л	13.3 мг-экв/л	не более 7.0 мг-экв/л
2	Щёлочность	2.7		
3	Мутность	0.4		
4	Цветность град.	5.0		
5	pH	7.1	7.8	6.0-9.0
6	Хлориды	131.13	120.5	не более 350 мг/л
7	Сульфаты	780.0*	742.3	не более 500 мг/л
8	Кальций	228.0	206.0	
9	Магний	66.0	36.0	
10	Нитриты	следы	1.82	
11	Нитраты	8.13	58.3	не более 45.0 мг/л
12	Аммиак	следы	3.0	
13	Железо	0.81*	0.28	не более 0.3 мг/л
14	Сухой остаток	1717.0	1580.0	
15	Цинк	не обнар.		не более 5.0 мг/л
16	Медь	0.0012		не более 1.0 мг/л
17	Фтор	2.2*		
18	Фосфаты	0.41		
19	Уран	23*	1.8	
20	Марганец	0.0012		не более 0.1 мг/л
* Превышения санитарно допустимой нормы.				

Таким образом, сохраненный сорбционный узел рудника №3 выполняет две функции: является дополнительным источником уранового сырья для ГМЗ и предотвращает загрязнение ураном прилегающие жилые дома и бассейн

р.Сырдарьи. В таблице 3.5 приведены данные о содержании основных загрязнителей в природных, шахтных водах и в их смеси после извлечения урана из шахтных вод [192, 193].

Таблица 3.5

Содержание основных загрязняющих компонентов

Объекты	Минерализация, г/л	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Нитраты, мг/л	Уран, мг/л	рН
Природные воды	0,7	300	100	31	0,5-0,9	7,0-7,2
Шахтные воды	1,5	703	163	58	25-30	7,0-7,1
Смешанные воды, шахтные (после извл. урана) и природные	0,84	389	104	52	0,9-1,2	7,0-7,1
ПДК		500	350	45	1,8	7,0

В течение более 20 лет урансодержащий раствор, выходящий из штольни №1, сорбируется на смолу АМ(п). В последнее время сорбционные свойства смолы ухудшились, и в седиментационных отстойниках наблюдается накопление супесчаных почв с высоким содержанием урана. Это может быть связано с изменением среды рН вод, так как классический метод извлечения урана из шахтной воды заключается в подкислении ее серной кислотой до рН=2.0-2.5.

В нейтральных и щелочных средах уран находится в гидролизных формах. Для $UO_2(OH)_2$ растворимость составляет $3.5 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Константа диссоциации равна $2 \cdot 10^{-22}$. В нейтральной среде концентрация ионов уранила равна 10^{-8} моль/л, и только в кислых растворах (рН = 4) она повышается до 10^{-2} моль/л. Учитывая, что в растворе могут присутствовать, как продукты гидролиза, ионы $UO_2(OH)^+$, общая концентрация ионов урана в нейтральной среде не опускается ниже 10^{-6} моль/л [194, 195].

Катион UO_2^{+2} представляет собой линейное образование, в центре которого находится U^{4+} , а атомы кислорода расположены на одинаковых расстояниях. По данным ионных радиусов было установлено, что связь атома урана с атомами кислорода носит ковалентный характер. При ковалентной связи атомы имеют общие электроны, которые объясняют высокую прочность соединения. Низкая прочность соединений шестивалентного урана объясняется тем, что весь заряд сосредоточен вокруг урана, а не вокруг кислорода. Ионный радиус этого катиона равен 3 \AA , такой радиус значительно затрудняет изоморфное вхождение в кристаллическую структуру. Следовательно, самостоятельные минералы шестивалентного урана могут образовываться в основном с крупными анионами. Большие размеры катиона U^{+6} объясняют его накопление в мелкозернистых породах. В богатых карбонатами кальция и магния средах прочность поглощения может увеличиваться за счет осаждения $\text{Ca}_2(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$ и $\text{Ca, Mg}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$ [196].

Наряду с этим существует мнение [197], что в поверхностных средах содержание железа контролирует pH-зависимую адсорбцию урана. Окисные формы металлов (гетит, гематит, бемит и др.), с одной стороны, сами служат сорбентами урана, а с другой, адсорбируясь и образуя пленки на поверхности глинистых минералов, изменяют их ионообменные свойства. В сорбированном виде уран может мигрировать на гидроксидах железа, глинистых частицах, органических взвешях. На поверхности коллоидной формы SiO_2 уранил-ион образует прочное комплексное соединение.

Выпавшие мелкодисперсные осадки вместе с шахтными водами попадают в сорбирующие смолы АМ(п) и, не сорбируясь, уходят вместе с маточником в почву, тем самым загрязняя радионуклидами почву. В настоящее время шахтная вода, вытекающая из штольни, имеет $\text{pH}=7.0-7.5$ с содержанием урана $20-25 \text{ мг/л}$, объемом $5-6 \text{ м}^3/\text{час}$.

Согласно накопленным данным, сорбция в почвах урана зависит от химических свойств, физико-химического состояния и концентрации элементов, гранулометрического и минералогического состава почв, содержания

органического вещества, присутствия в растворе некоторых ионов, миграционноспособных коллоидов, комплексообразователей и т.д.

Чернь, урановая группа урановых минералов, представляющих собой тонкодисперсное вещество, часто насыщенное водой; химический состав — переменный при разных соотношениях UO_2 и UO_3 ; радиоактивна; является ценной рудой для извлечения урана.

Белая окраска проб, отобранных из донного отложения отстойника, обусловлена значительным содержанием кремнезема (SiO_2), углекислой извести ($CaCO_3$), каолинита ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot nH_2O$) или гидратом глинозема ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$). В ряде случаев белесоватый оттенок могут придавать гипс и легкорастворимые соли. Все растворимые минеральные соединения могут химически поглощаться почвами. Результаты выщелачивания супесчаных почв, отобранных из седиментационных отстойников, обобщены в таблице 3.6.

Анализ результатов показал, что супесчаные почвы хорошо растворяются как в водных, так и в кислотных средах. Высокое извлечение урана наблюдается в кислых средах, и достигает до 90%. Однако большой расход кислоты делает его нерентабельным. С другой стороны перерасход кислоты связан с тем, что в состав супесчаных почв входят карбонатные соли.

Выщелачивание супесчаных почв месторождения Киик-Тал (содержание урана в исходном материале 1.04%)

№ опыта	Выщелачивание		Фильтрат после выщелачивания		Отмывка с водой						Остаток в твёрдом виде, %	Степень извлечения U, %
	Расход кислоты, кг/т	Отношение Т:Ж	рН	Содержание U, г/л	I			II				
					Объем, мл	рН	Содержание U, г/л	Объем, мл	рН	Содержание U, г/л		
Выщелачивание с водой												
1	-	1:2	7.9	0.102	20	7.7	0.062	20	7.8	0.046	0.98	5.76
2	-	1:3	7.8	0.082	20	7.9	0.054	20	8.0	0.026	0.94	10.1
3	-	1:5	7.2	0.071	-	-	-	-	-	-	-	-
Азотнокислотное выщелачивание												
4	1820	1:10	1.2	0.680	303	2.3	0.062	325	6.6	0.001	0.59	89.8
Сернокислотное выщелачивание												
5	720	1:7.5	1.5	0.53	403	2.5	0.032	-	-	-	0.5	46.1
6	688	1:4	1.6	1.00	118	4.7	0.34	230	6.9	0.013	0.4	61.5
Содовое выщелачивание												
7	500	1:8	10.7	0.66	145	10.2	0.035	383	9.1	0.001	0.495	52.4
8	1000	1:8	9.7	1.04	152	10.0	0.082	131	9.5	0.005	0.285	72.6
9	1000	1:12	9.8	0.59	126	10.1	0.021	167	9.4	0.0005	0.365	64.9

Как видно из характеристик шахтных и технических вод г.Истиклола и Киик-Тала, выделение из них урана возможно (таблица 3.7).

Таблица 3.7

Предварительные данные об урансодержащих водах, которые рентабельны к вторичной переработке

Наименование и местонахождение	Водообильность, м ³ /час	Содержание урана, мг/л	Общее кол-во урана, т/г
Г.Истиклол (шахтные воды)	40	10	4
г.Худжанд (шахтные воды)	5	25	1,25
Озеро Сасык-Куль (юг Таджикистана)	-	40	500

Далее будут рассмотрены способы выделения урана из технических и шахтных вод Таджикистана.

3.2. Извлечение урана из шахтных и дренажных вод промышленными сорбентами АМ(п) и СГ

В настоящее время шахтная вода, вытекающая из штольни месторождения Киик-Тала, имеет рН 7,0-7,5 с содержанием урана 20-25 мг/л, объем 4,0-4,5 м³/час. Классический метод извлечения урана из шахтной воды заключается в подкислении ее серной кислотой до рН=2,0-2,5 и сорбции урана на анионите АМ (п - порист.).

Серная кислота находится в емкости из нержавеющей стали в объеме 2-3 м³. Расход кислоты определяется по расходомеру на емкости серной кислоты. Температура раствора естественная (так как температура раствора в летнее время может достигать 25-30°С). Результаты обобщены в таблице 3.8.

Сорбция урана из шахтных технических вод с применением анионита АМ(п)

($U=0,023$ г/л; $pH=7,5$; $m_{\text{смола}}=20$ г; $t=25^{\circ}C$; $V=100$ мл/сут)

Выдержка, сутки	pH	U, г/л	U, абс. г	Насыщение на смолу U, абс. г	Степень сорбции U, %
1	1,6	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
2	1,73	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
3	1,95	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
4	2,12	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
5	2,25	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
6	2,25	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
7	2,85	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
8	3,4	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
9	6,93	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
10	7,41	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
11	7,77	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
12	7,93	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
13	7,85	0,0004	0,00004	0,00221	98,22
14	7,82	0,0004	0,00004	0,00221	98,22

Технологическая схема извлечения урана из шахтных вод с применением сорбента АМ(п) представлена на рисунке 3.4 [192, 199].

Извлечение урана из дренажных вод, вытекающих из-под хвостохранилища №1-2 г.Истиклола

В настоящее время известно, что существуют различные формы нахождения урана. Высокая миграционная способность U (VI) и низкая U

(IV), обуславливающие его рассеяние в одних геохимических обстановках и накопление в других.

В водной среде более устойчивы шестивалентные соединения урана. При $\text{pH} < 2,5$ они представлены ионом уранила UO_2^{2+} , склонным к гидратации, комплексообразованию и гидролизу.

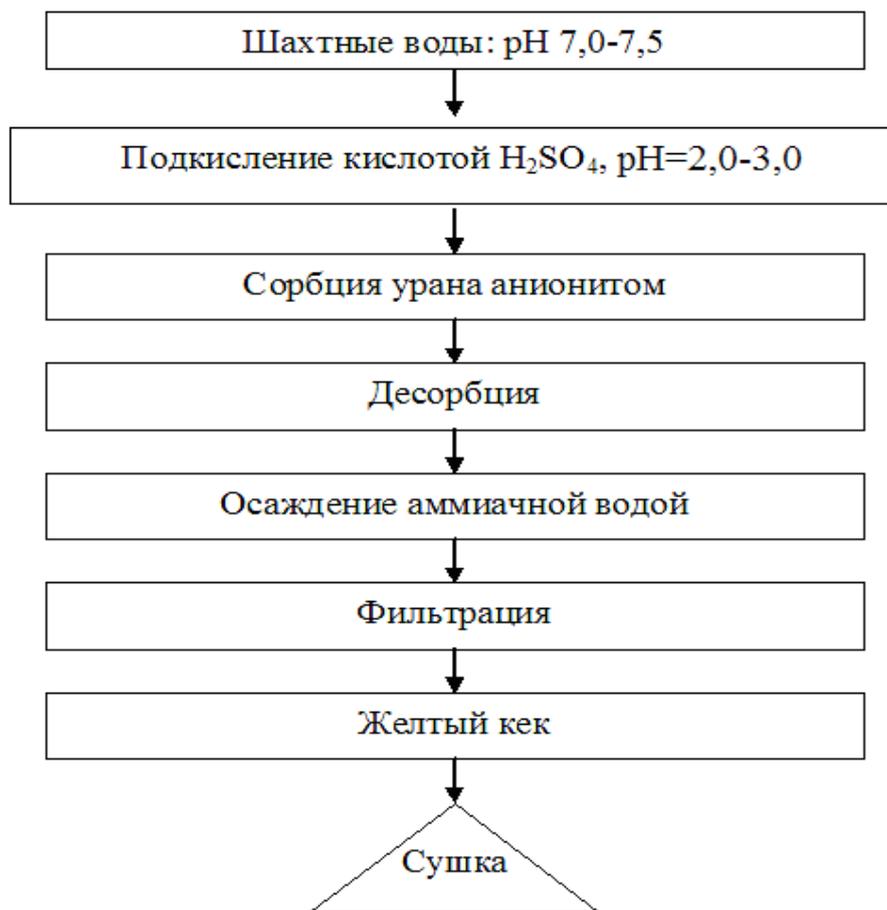


Рисунок 3.4. Принципиальная технологическая схема извлечения урана из шахтных вод (сорбент анионит АМ).

Последнему способствуют реакции нейтрализации и разбавление растворов. При этом образуются UO_2OH^+ , $\text{UO}_2(\text{UO}_3)(\text{OH})^+$ и коллоид $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_n(\text{OH})_2$, поверхность которого заряжена отрицательно. При концентрации свыше 0,2 мг/л уран гидролизует уже при $\text{pH}=2,0-4,2$. В слабокислых грунтах на поведение урана влияют псевдоколлоидные свойства гидратированного уранила и его адсорбция на частицах с положительным зарядом поверхности. При $\text{pH}=5-6$ коллоид перезаряжается, и катионы урана

переходят на отрицательно заряженные коллекторы. В сорбированном виде уран может мигрировать на гидроксидах железа, глинистых частицах, органических взвешях [196].

В слабокислых условиях они соответствуют гексагидратированному иону. В интервале рН от 6 до 12 сорбированные формы уранила представлены UO_2OH^+ и $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_5^+$. Поглощение UO_2OH^+ преобладает при рН=6, с понижением кислотности возрастает доля сорбции $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_5^+$. Изотермы сорбции глинистыми минералами урана (VI) имеют максимум при рН=3–6 с резким уменьшением параметров поглощения в стороны от указанного интервала. Удаление органического вещества и свободных оксидов железа из глинистой фракции пылеватого суглинка снижает его катионообменную емкость, не изменяя степени поглощения урана и тория.

Известно, что ионы Th^{4+} существуют лишь в средах с рН=2-3. В области значений водородного показателя природных поверхностных вод и в отсутствии комплексообразователей торий находится в виде полимерных продуктов гидролиза. Их высокое содержание, низкие рН, минерализованность, жесткость способствует транспорту с грунтовыми водами и ингибируют поглощение тория почвами.

Наряду с этим существует мнение, что в поверхностных средах содержание железа контролирует рН зависимую адсорбцию урана. Окисные формы металлов (гетит, гематит, бемит и др.), с одной стороны, сами служат сорбентами радионуклидов, а с другой, адсорбируясь и образуя пленки на поверхности глинистых минералов, изменяют их ионообменные свойства. Так, после удаления адсорбированной гидроокиси железа поглощение урана снижается. Коэффициенты распределения урана и радия между растворами их солей и минералами железа достигают 2,106 и 2,104 мл/г, что в 100 раз больше, чем для вторичных минералов. Сорбция урана аморфными гидроксидами окисных форм железа отвечает уравнению Дубинина–Радускевича, радия – Фрейндлиха.

В связи с этим окислительно-восстановительные реакции являются ведущими, как в процессах образования урановых солей, так и при их миграции из хвостохранилищ.

Значительные количества содержащегося техногенного железа в составе отходов хвостохранилища №1-2 г.Истиклола пробудили интерес к изучению влияния железа на состояние урана в хвостохранилище. Далее нами была изучена скорость окисления урана гематитом при различных температурах, продолжительности процесса и рН среды. Кинетические кривые сорбции U (VI) в гематите при различных рН среды приведены на рисунке 3.5.

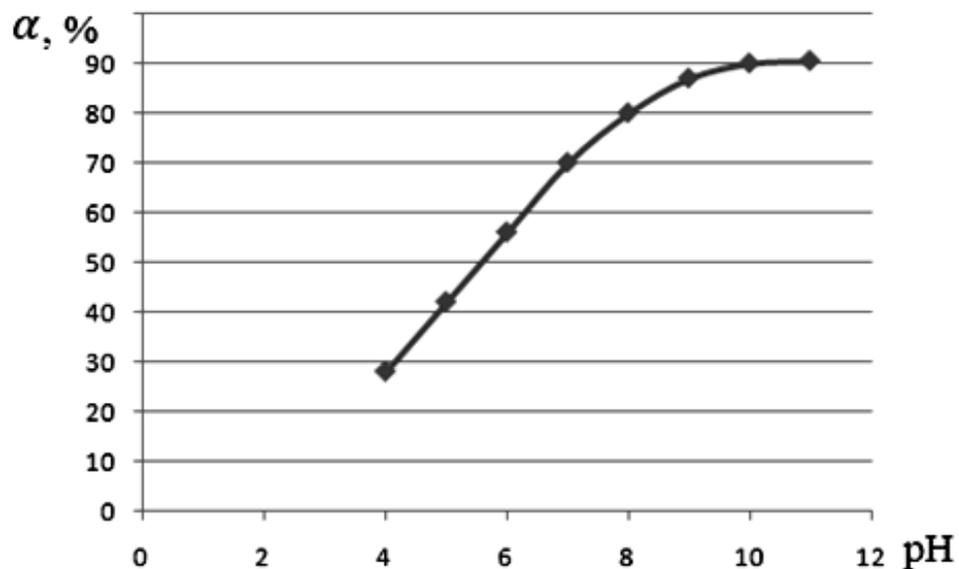


Рисунок 3.5. Зависимость степени сорбции урана (VI) от величины рН.

Установление равновесия в системах с гематитом сильно зависело от рН раствора. Для растворов с низким рН=4 равновесие наступало примерно через три месяца. При средних значениях рН=5-8 скорость сорбции была выше, и равновесие устанавливалось в течение месяца. Наивысшая степень сорбции достигается при значениях рН=9-12.

Известно, что одним из факторов, влияющих на скорость сорбции, является температура. Поэтому исследовали процесс сорбции при различных температурах. При высоких температурах процесс сорбции протекает более интенсивно, чем при низких температурах. Как видно из рисунка 3.6, в интервале

температур 20-40°C в течение 10 дней степень сорбции изменяется от 30 до 90%. Кинетические кривые процесса сорбции имеют параболический характер.

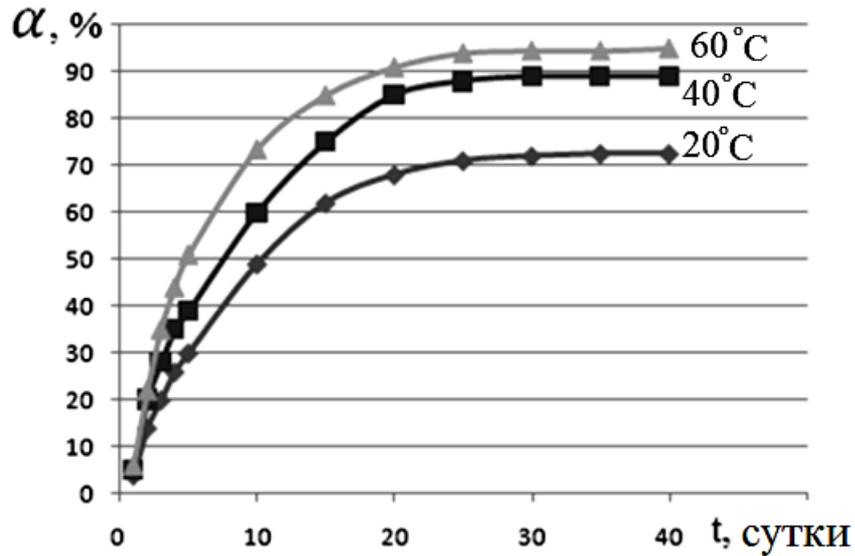


Рисунок 3.6. Зависимость степени сорбции от продолжительности процесса.

Для определения энергии активации построили график зависимости логарифма константы скорости сорбции урана от величины обратной абсолютной температуры рисунке 3.7.

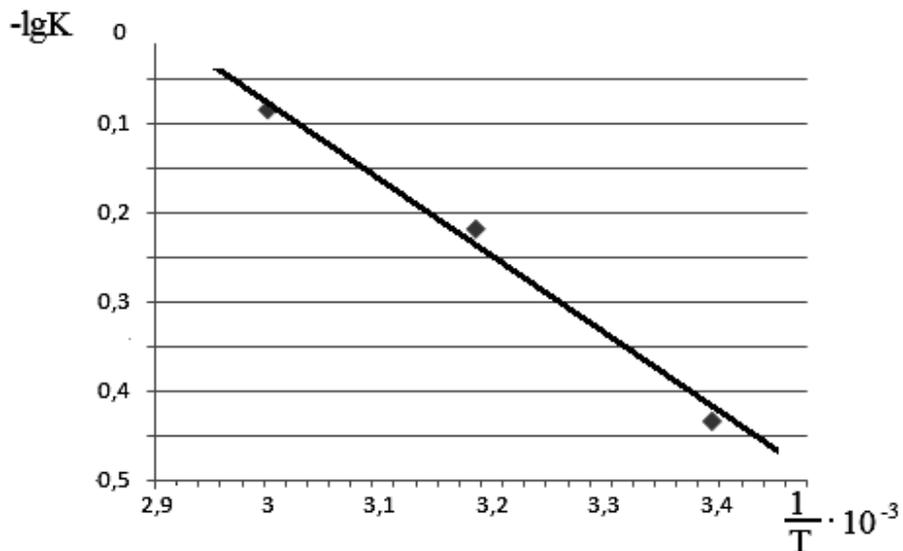


Рисунок 3.7. Зависимость $\lg K$ от обратной величины абсолютной температуры.

Все точки удовлетворительно укладываются на прямой Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации (E), равная 6,9 кДж/моль. Значения кажущейся энергии активации свидетельствуют о том, что процесс сорбции протекает в диффузионной области.

Проведенные исследования раскрывают механизмы процессов, протекающих в хвостохранилище, определяют соотношение форм, время установления сорбционного равновесия. Так как среда рН хвостохранилищ №1–2 г.Истиклола щелочная ($pH=10-12$), то результаты исследования показывают, что при таком рН сорбция урана высокая и наблюдается миграция урана с помощью дренажных вод, истекающих из-под хвостохранилища. Содержание урана (^{238}U) и радия (^{226}Ra) в этих комплексных солях составили 2210 ± 900 и 55.9 ± 27 Бк/кг, соответственно, когда пробы хвостов содержат $^{238}U - 585\pm60$ Бк/кг и $^{226}Ra - 3010\pm240$ Бк/кг.

Анализ отобранных нами проб, из сая под хвостохранилищем №1-2 г.Истиклола (на расстоянии 500 м, длина и ширина 2 м, высота 0,2 м, объем 200 м^3 грунта) показывает, что они загрязнены мигрированным ураном (составляет 400 т урансодержащего грунта со средним арифметическим содержанием урана 0,105%), что соответствует родовым рудам (содержание U равно 0,10-0,20%) [192, 198].

В действительности, в конце 40-х гг. прошлого века при геологоразведочных работах по всей протяженности этого сая геологами не были обнаружены естественные залежи урана. По-видимому, в грунтах этого сая на высоте отбора проб 0,20 м появление урана связано с пропитыванием грунта дренажными водами из-под хвостохранилища №1-2.

Таким образом, в течение нескольких десятков лет после прекращения работы завода в г.Истиклоле из хвостохранилища №1-2 выносятся уран в сай. Особенно осенью и зимой при обильных дождях и селевых потоках, и не исключено попадание его в ручей Уткен-сай.

Уран в природных растворах при $pH=6-12$, находится в виде UO_2OH^+ и $(UO_2)_2(OH)_5^+$ катионов. Из-за сложного солевого состава воды, вытекающей из-

под хвостохранилища №1-2 сорбция урана на анионите АМ(п) проходит слабо. Поэтому, мы предлагаем использование в качестве сорбента промышленные катиониты типа СГ. Результаты сорбции обобщены в таблице 3.9.

Таблица 3.9

Сорбция урана катионитами типа СГ

($U_{\text{во входе}} = 0,0385$ г/л, рН = 7,5, $t = 25^{\circ}\text{C}$, $\tau = 12$ часов)

№ п/п	Количество сорбента, г	Объём пропущенного раствора, мл	Содержание урана при выходе, г/л	Процент сорбции урана
Сорбент СГ-1 «ч»				
1	7	100	0,002	94,8
2		1150	0,005	86,5
3		1650	0,014	63,6
4		2591	0,027	29,8
5		2935	0,033	14,2
Сорбент СГ-1				
6	100	500	0,008	79,2
7		3750	0,0005	98,7
8		5000	0,0002	99,5
9		7265	0,0005	98,7
10		8672	0,0006	98,4

Анализ результатов показывает, что сорбция урана из природных растворов лучше протекает с использованием сорбента типа СГ-1. Это объясняется тем, что катионит СГ-1 имеет большую поверхность соприкосновения по сравнению с СГ-1 «ч».

Таким образом, важнейшими химическими свойствами урана, определяющими его миграцию в зоне гипергенеза, являются [199, 239]:

- малая подвижность соединений U (IV) и высокая подвижность U (VI), вследствие чего реакции восстановления являются ведущими в процессах осаждения, а реакции окисления – в процессах переноса урана;
- уран, вытекающий из-под хвостохранилища №1-2 г.Истиклола, находится в виде катионита, подвижного в слабокислых растворах;
- для очищения урансодержащих вод, вытекающих из-под хвостохранилища №1-2 г.Истиклола, рекомендуется использовать сорбент типа СГ;

– использование предлагаемой смолы СГ-1 вместо АМ(п) экономически более выгодно на стадии десорбции урана.

3.3. Извлечение урана из шахтных и дренажных вод природными сорбентами – скорлупой урюка, скорлупой грецкого ореха, шишками сосны и арчи [218-220, 239]

3.3.1. Исследование сорбционных свойств скорлупы грецкого ореха

Процессы адсорбции и ионного обмена на твердых сорбентах используют для очистки сточных вод от различных токсикантов, а также для решения множества других прикладных задач. Систематически разрабатываются как новые адсорбенты (например, высокоэффективные активированные угли), так и новые ионообменные материалы (например, селективные катиониты) [200].

Известно, что весьма активные адсорбенты можно получать из растительного сырья (древесина, косточки плодовых деревьев и т.п.), подвергая его карбонизации и активации. Альтернативой могут быть сорбенты, полученные обжигом растительного сырья на воздухе. Поверхность таких сорбентов можно в дальнейшем модифицировать с целью придания им способности сорбировать ионы металлов по ионообменному механизму. Сырьем для получения дешевых и доступных бифункциональных сорбентов может быть скорлупа грецкого ореха.

Для изучения сорбционных свойств скорлупы грецкого ореха была выбрана шахтная вода с содержанием урана 0.0225 г/л и рН=7.77. Лабораторные исследования проводились в динамическом режиме при комнатной температуре. Содержание урана во входе и на выходе контролировалось химическим анализом.

Увеличение концентрации урана на выходе колонки показывает насыщенность сорбента металлом. Максимальное насыщение сорбента ураном достигается при объеме 4000 мл урансодержащих вод, пропущенных через 20 г скорлупы ореха (рисунок 3.8).

При этом крупно измельченная скорлупа насыщается быстрее, чем мелко измельченная скорлупа. По-видимому, это связано с увеличением

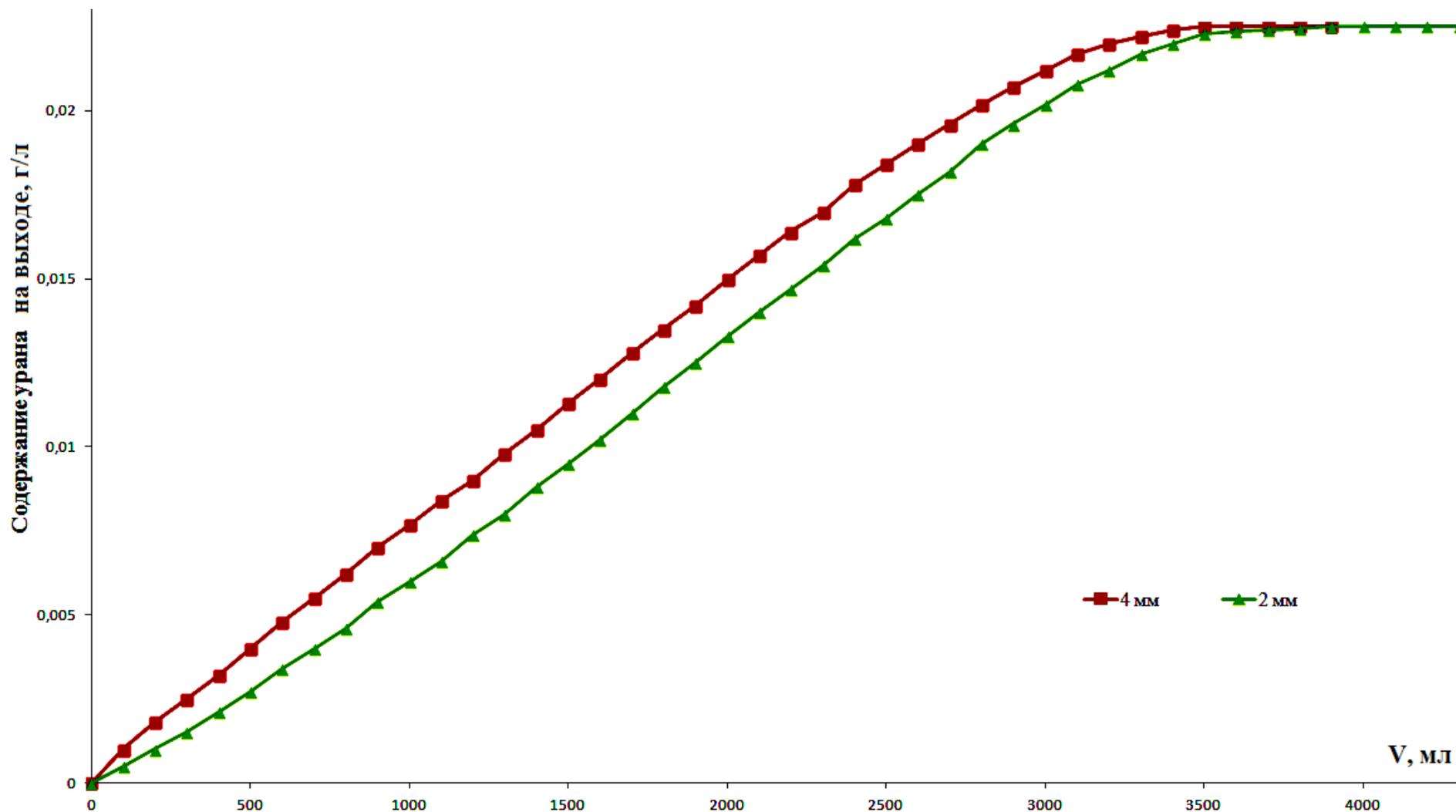


Рисунок 3.8. Зависимость содержания сорбированного урана на скорлупе грецкого ореха от объема пропущенной шахтной воды.

поверхности сорбента, так как мелко измельченная скорлупа имеет большую поверхность и процесс сорбции протекает медленно. Исходя из теории Лэнгмюра, адсорбция происходит не на всей поверхности сорбента, а лишь на отдельных ее активных участках – ребрах, выступах. Каждый активный участок, адсорбируя молекулу адсорбтива, становится уже не способным к дальнейшей адсорбции. Таким образом, на поверхности адсорбента образуется лишь мономолекулярный слой адсорбтива. Адсорбированные молекулы удерживаются на активных участках только в течение определенного времени.

В результате флуктуации (непрерывного колебания) энергии молекулы могут оторваться от этих участков, и их место занимают новые молекулы.

Далее насыщенный сорбент подвергали обжигу при 600°C в течение 1 часа. Химический состав продукта обжига определяли с использованием спектрометра «SPECTROSCANMAKS-GF2E» (рентгеновская трубка: БХ-7, Ag. Параметры трубки: напряжение 40 кВ, ток 100 мкА. Детектор – напряжение 1586 В) (таблица 3.10).

Таблица 3.10

Результаты рентгеноспектрального анализа скорлупы грецкого ореха

Пробы	Определяемый элемент, %						
	Sr	Pb	Fe	Mn	Rb	Th	U
исходный продукт	0,530	0,636	7,596	0,273	0,011	не обн.	не обн.
продукт после обжига	0,834	0,868	5,833	0,127	0,183	0,030	9,59

Для изучения сорбции урана из шахтных вод были взяты навески по 20 г скорлупы грецкого ореха размером фракций 2 и 4 мм. В процессе обжига масса золы скорлупы размером 2 мм составила 0,33 г с содержанием урана в ней 14,5% и 0,11 г с содержанием урана 9,59%, соответственно для скорлупы размером 4 мм (рисунок 3.9).

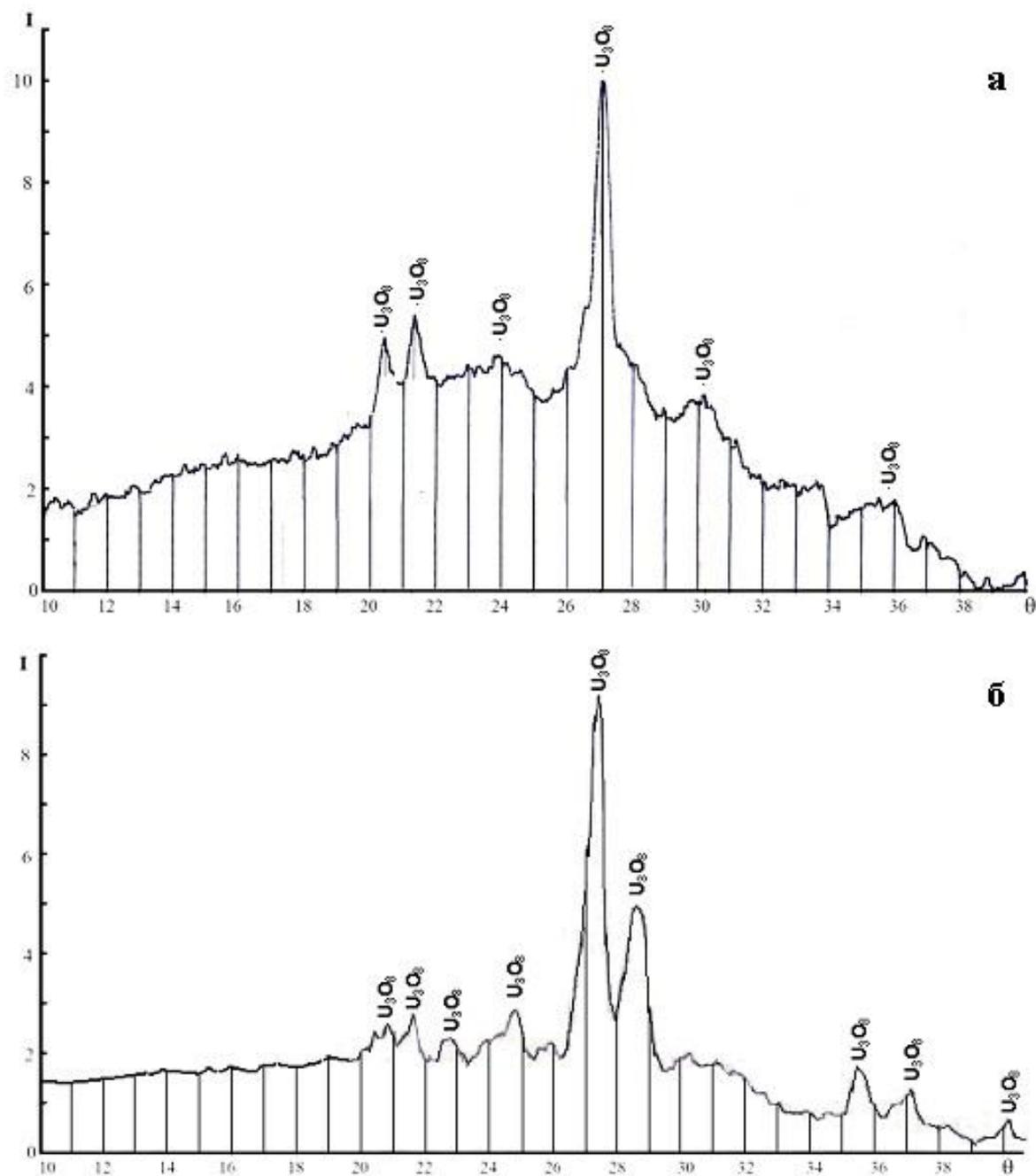


Рисунок 3.9. Рентгенограмма скорлупы грецкого ореха, насыщенной ураном: а – до обжига; б - продукта после обжига ($T_{\text{обж}}=600^{\circ}\text{C}$).

Исследование ИК-спектров поглощения продуктов обжига скорлупы грецких орехов (рисунок 3.10) показывает, что поверхность образца является гидрофобной (ИК-спектрофотометрия была проведена в приборе Spectrum 65 FT-IR Spectrometer PerkinElmer).

В ИК-спектрах присутствуют характерные полосы пропускания при 2931 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями СН-связи в алифатических цепях, которые образуются при обжиге скорлупы, а также полосы пропускания деформационных колебаний С=C ароматического кольца (1423.5 , 1321.6 и 779.7 см^{-1}). Отмечается присутствие карбонильной группы ароматических, алифатических кислот, сложных эфиров и лактонов (-C=O 1019.5 см^{-1}). Полоса пропускания в области 3384.2 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ОН-группы.

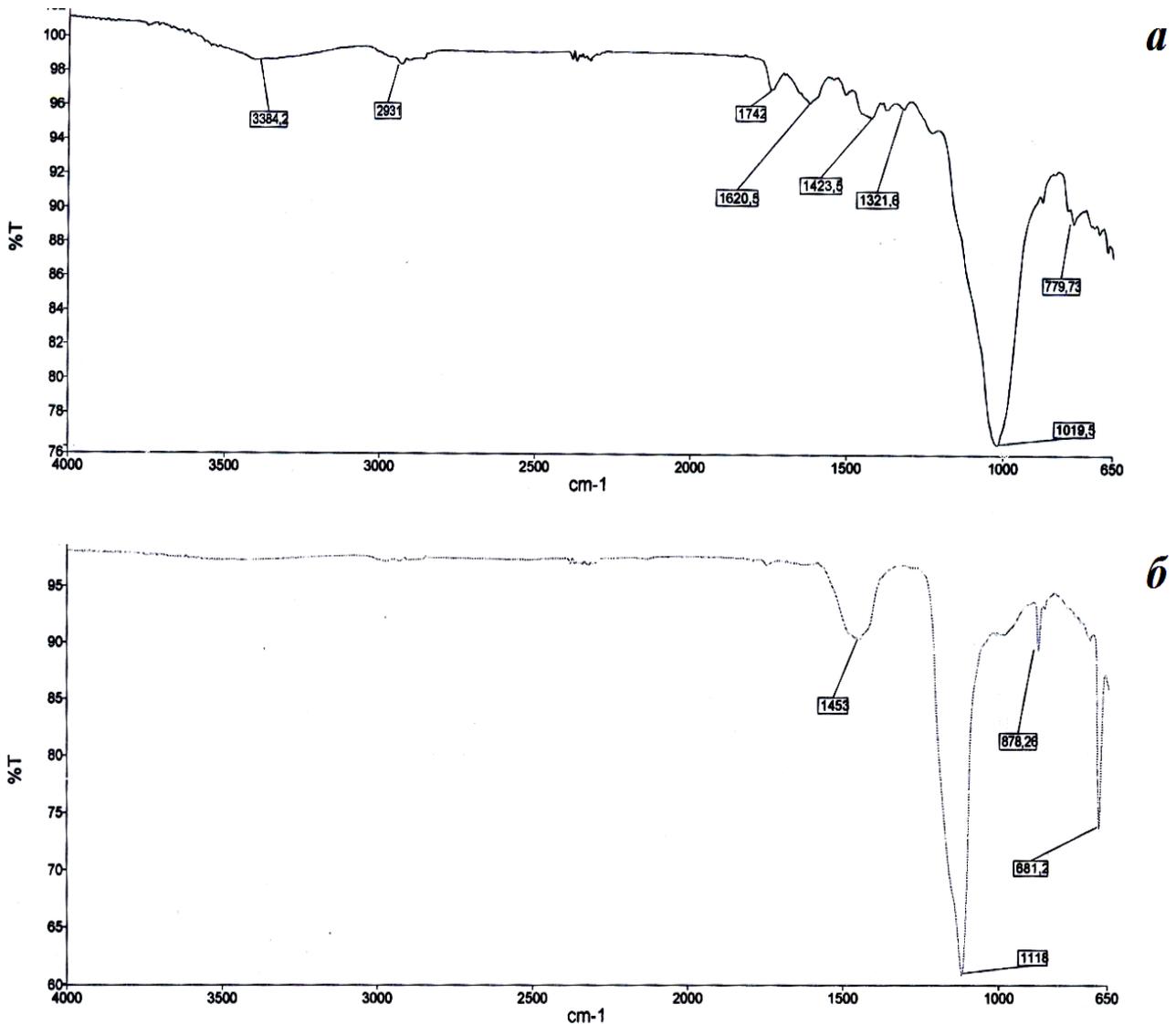
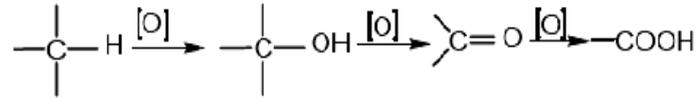


Рисунок 3.10. ИК-спектр скорлупы грецкого ореха, насыщенной ураном:
а – до обжига; б – после обжига ($T_{\text{обж}}=600^{\circ}\text{C}$).

Окисление термообработанной скорлупы ореха проводили пероксидом водорода (выдержка в окисленной среде 1 час). Механизм окисления поверхности термообработанной на воздухе скорлупы реагентами-окислителями можно представить следующей схемой:



Если для термообработанной скорлупы, не прошедшей дополнительное окисление реагентами, равновесие адсорбции устанавливалось за 22 часа, то у скорлупы, окисленной пероксидом водорода оно было равно 15 ч. Результаты сорбции урана на термообработанной скорлупе грецкого ореха, окисленной пероксидом водорода, обобщены в таблице 3.11.

Таблица 3.11

Сорбция урана на термообработанной скорлупе грецкого ореха, окисленной H_2O_2
($U=23$ мг/л, $\text{pH}=7,5$)

№ п/п	Объем пропущенного раствора, мл	pH	U, мг/л	Степень сорбции, %	Содержание урана в скорлупе, %	
					исходной	насыщенной
1	1100	7,09	18,5	19,56	н/о	0,022
2	550	7,10	22,5	2,17		
3	1000	7,60	23,0	0,00		

Таким образом, показана возможность использования скорлупы грецкого ореха в качестве сорбента для сорбции урана из урансодержащих шахтных вод.

3.3.2. Исследование сорбционных свойств шишек арчи [219, 239]

Для очистки шахтных урансодержащих вод от урана были использованы шишки арчи. Большие технологические, эксплуатационные и экономические преимущества по сравнению с сорбцией в статических условиях имеет процесс сорбции в динамических условиях, где показателем эффективности процесса сорбции является емкость сорбента до начала «проскока» поглощаемых ионов – динамическая объемная емкость (ДОВЕ). Динамическая обменная емкость определяются по формуле:

$$\text{ДОЕ} = \frac{V_R C}{m}$$

где: ДОЕ – динамическая объемная емкость, мг/г; V_R – объем чистой воды, вышедшей из колонки от начала опыта до появления растворенного вещества, л; C – равновесная концентрация, мг/л; m – масса навески сорбента, г.

Процесс сорбции в динамических условиях исследовали на примере сорбента шишек арчи, фракции 4.0+2.5 мм. Опыты проводили в колонке диаметром 16 мм. Колонку заполняли сорбентом в количестве 20 г. Исходная концентрация урана составляла 22.5 мг/л; рН=7.8. Результаты насыщения сорбента (туи арчи) ураном приведены на рисунок 3.11.

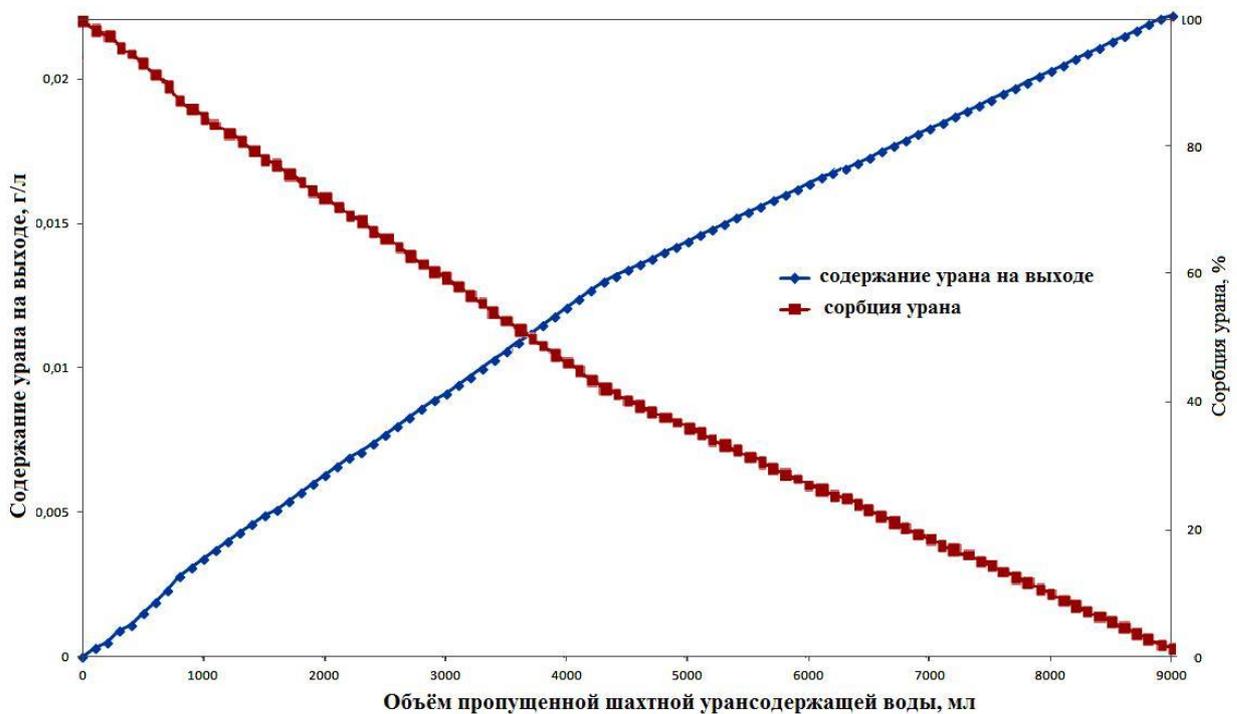


Рисунок 3.11. Зависимость сорбции урана от содержания урана на выходе и от объема пропущенной воды через шишки арчи.

Выявлено, что оптимальная скорость сорбции 4.0–6.0 мл/мин, а в промышленных условиях – линейная скорость равна 12 л/ч. Динамическая емкость сорбента составляет 10 мг/г. Прокалка проводилась при 600 °С в течение 1 часа. Содержание урана в золе составило 14,86%.

Результаты ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализа шишек арчи, насыщенных ураном, в сравнении со спектрами до- и после обжига приведены на рисунках 3.12 и 3.13. Отнесения полос поглощения представлены в таблице 3.12.

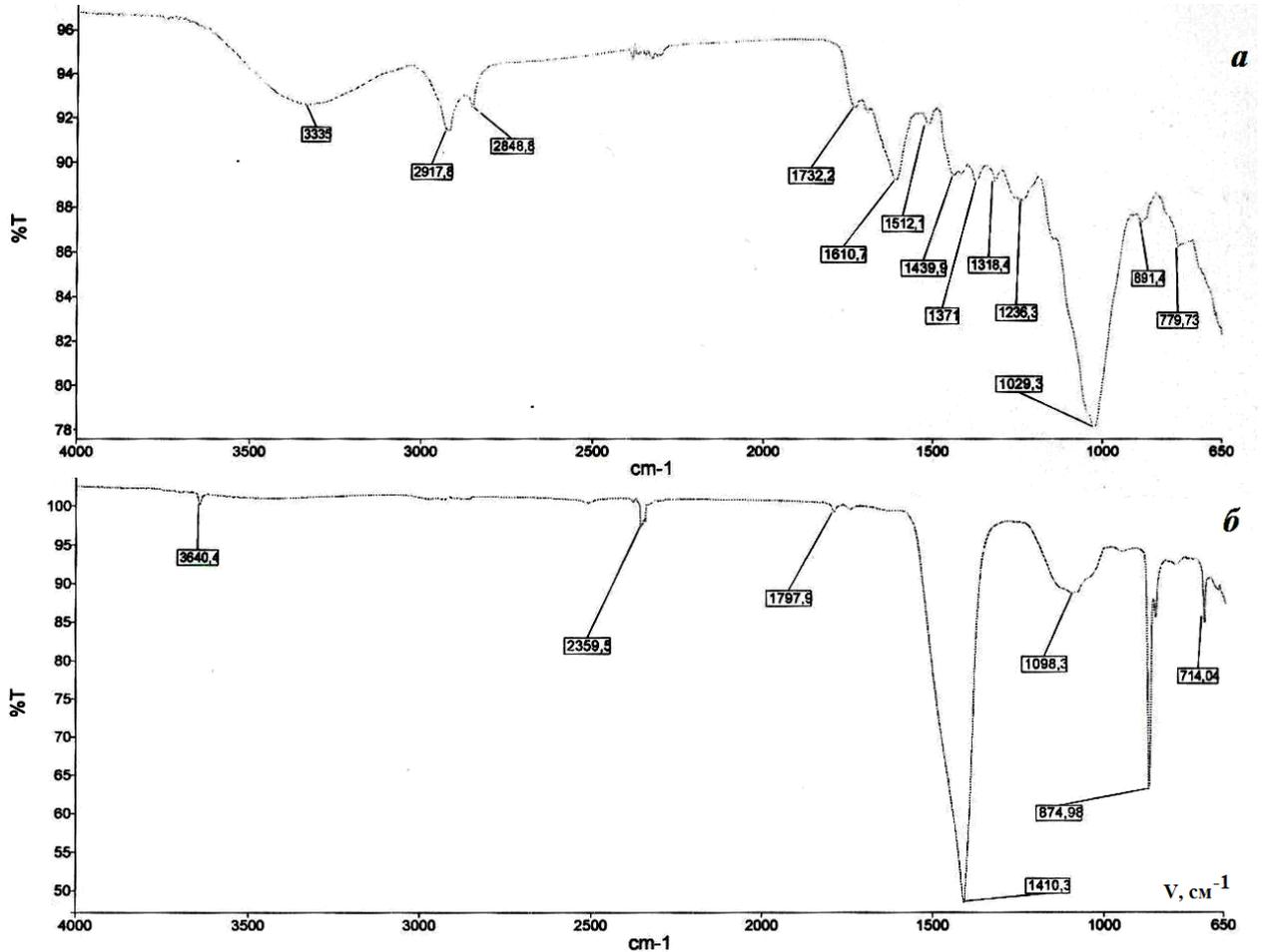


Рисунок 3.12. ИК-спектр шишек арчи, насыщенных ураном: а – до обжига; б – после обжига ($T_{\text{обж}}=600^{\circ}\text{C}$).

Таблица 3.12

Отнесение полос поглощения

Частота, cm^{-1}	Отнесение полос
1610, 1520, 1512	Валентные колебания С=C-групп бензольного кольца
1490, 1440, 1410	Валентные колебания С=C-групп бензольного кольца, деформационные колебания CH_2 -групп.
1371, 1318, 1236	Деформационные колебания С-Н-групп CH_2 , CH_3 – групп.
1098, 1040, 1029	Плоскостные деформационные колебания С-Н-групп дизамещенного бензольного кольца.
891, 874, 860	Проявляются валентные колебания связей С-С, С-О и деформационные колебания связей О-Н, С-Н.

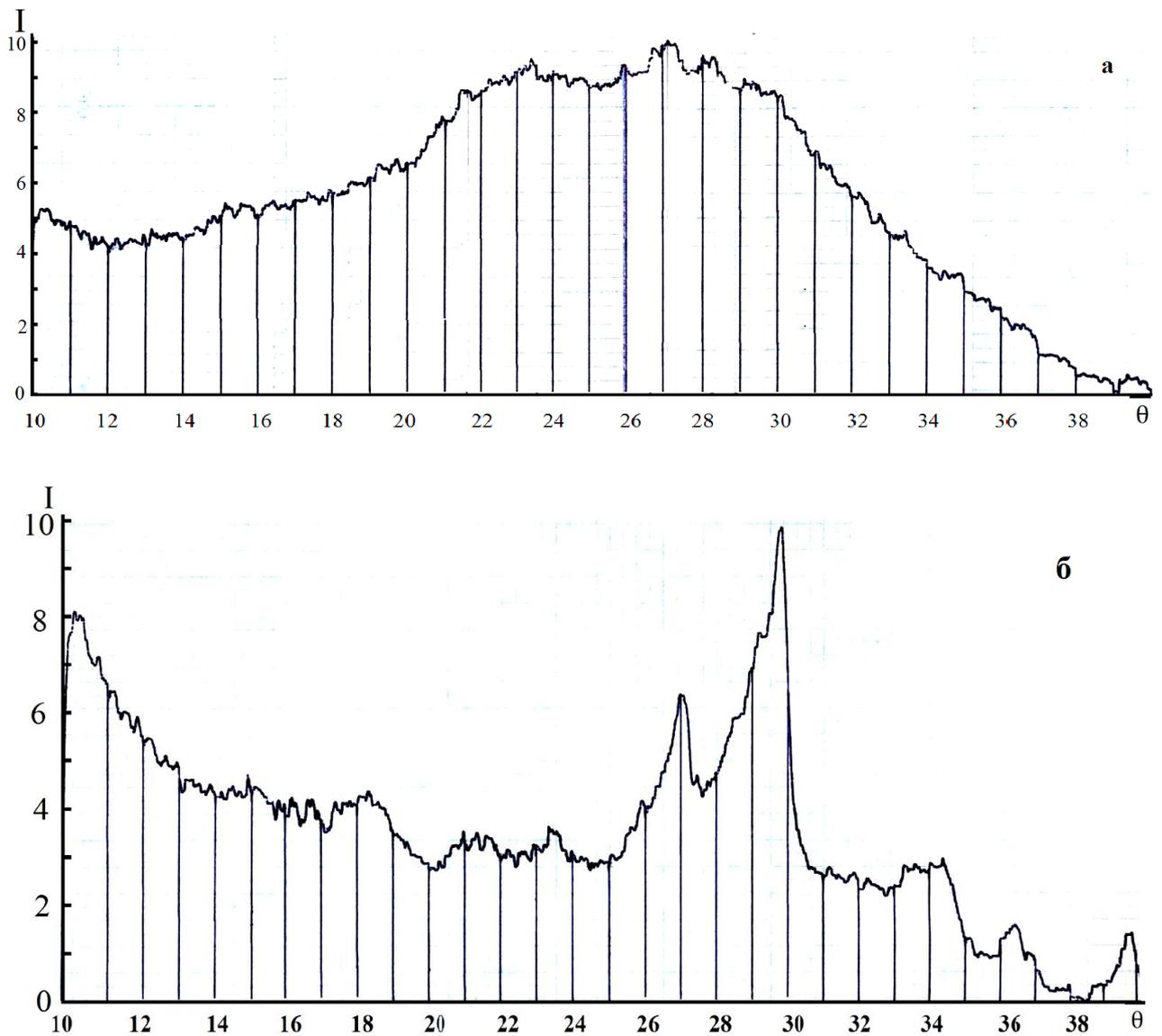


Рисунок 3.13. Рентгенограмма шишек арчи, насыщенных ураном: а – до обжига; б - продукта после обжига ($T_{\text{обж}}=600^{\circ}\text{C}$).

Таким образом, исследование сорбционного процесса шишек арчи показало эффективность их использования для сорбции урана из шахтных вод. При этом, одновременно решаются две задачи: извлечение урана и уменьшение его негативного влияния на состояние окружающей среды.

3.3.3. Исследование сорбционных свойств шишек сосны [220, 239]

Использование шишек сосны в качестве природного сорбента, наряду со скорлупой урюка позволяет решить задачу утилизации отходов, то есть

экологическую задачу и расширяет сырьевую базу производства сорбентов, а также найти дополнительный источник дохода.

С учетом всех этих аспектов, для изучения сорбционных свойств шишек сосны были выбраны шахтные воды с содержанием урана 0.0225 г/л и pH=7.77. Лабораторные исследования проводились в динамическом режиме при комнатной температуре. Содержание урана на входе и выходе контролировалось химическим анализом. На рисунке 3.14 приведена зависимость содержания урана на выходе от объема пропущенной воды через шишки сосны.

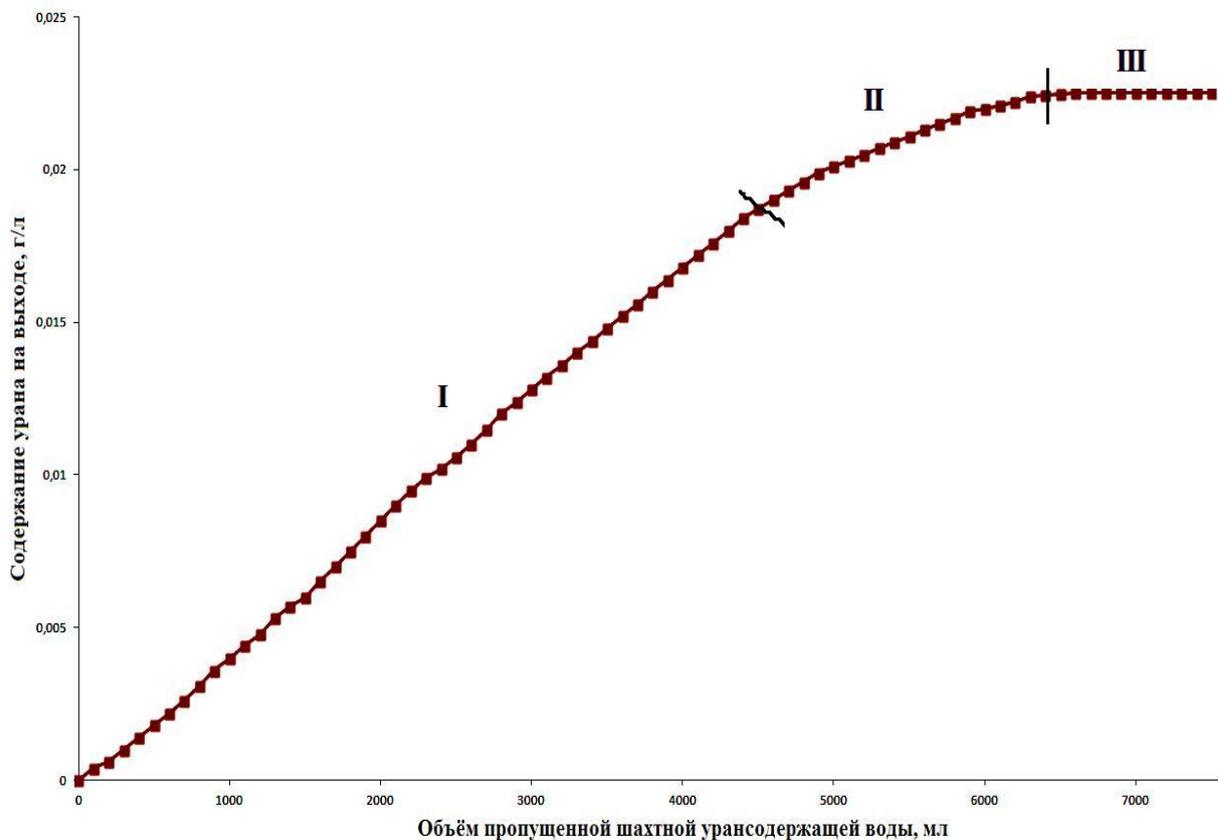


Рисунок 3.14. Зависимость содержания урана на выходе от объема пропущенной воды через шишки сосны.

Изотерма (*лэнгмюровского типа*) может быть разделена на три участка. Прямолинейный участок I характеризует такое состояние системы, когда поверхность адсорбента еще в значительной степени свободна. Здесь величина адсорбированного вещества пропорциональна его равновесной концентрации.

Прямолинейный участок III, почти горизонтальный, соответствует большей равновесной концентрации и характеризует адсорбцию в условиях, когда поверхность адсорбента почти полностью насыщена ураном. Величина адсорбированного вещества уже практически не зависит от пропущенного урансодержащего раствора. Криволинейный участок II отвечает промежуточной стадии.

Анализ результатов исследования показывает, что урансодержащая вода, объемом до 1000 мл, пропущенная через сорбент (шишки сосны массой 20 г) имеет очень низкое содержание урана на выходе. Это связано с активным насыщением сорбента ураном. Увеличение концентрации урана на выходе колонки показывает насыщенность сорбента металлом. Максимальное насыщение сорбента ураном достигается при пропускании 6600 мл урансодержащих вод через 20 г шишек сосны.

Далее насыщенный сорбент подвергали обжигу при 600°C в течение 1 часа и определяли химический состав продукта обжига с использованием спектрометра «SPECTROSCANMAKS-GF2E» (рентгеновская трубка: БХ-7, Ag. Параметры трубки: напряжение 40 кВ, ток 100 мкА. Детектор – напряжение 1586 В) (таблица 3.13).

Таблица 3.13

Результаты рентгеноспектрального анализа проб после обжига

Наименования проб	Определяемый элемент, %						
	Sr	Pb	Fe	Mn	Rb	Th	U
исходный продукт	0,424	0,596	6,689	0,386	0,027	0,0014	0,001
продукт после обжига	0,618	0,739	1,679	не обн.	0,192	0,007	10,60

В процессе обжига вес навески уменьшался от 20 г (вес исходного продукта) до 0.77 г (вес урановой золы). Содержание урана в золе составило 10.6% (рисунок 3.15).

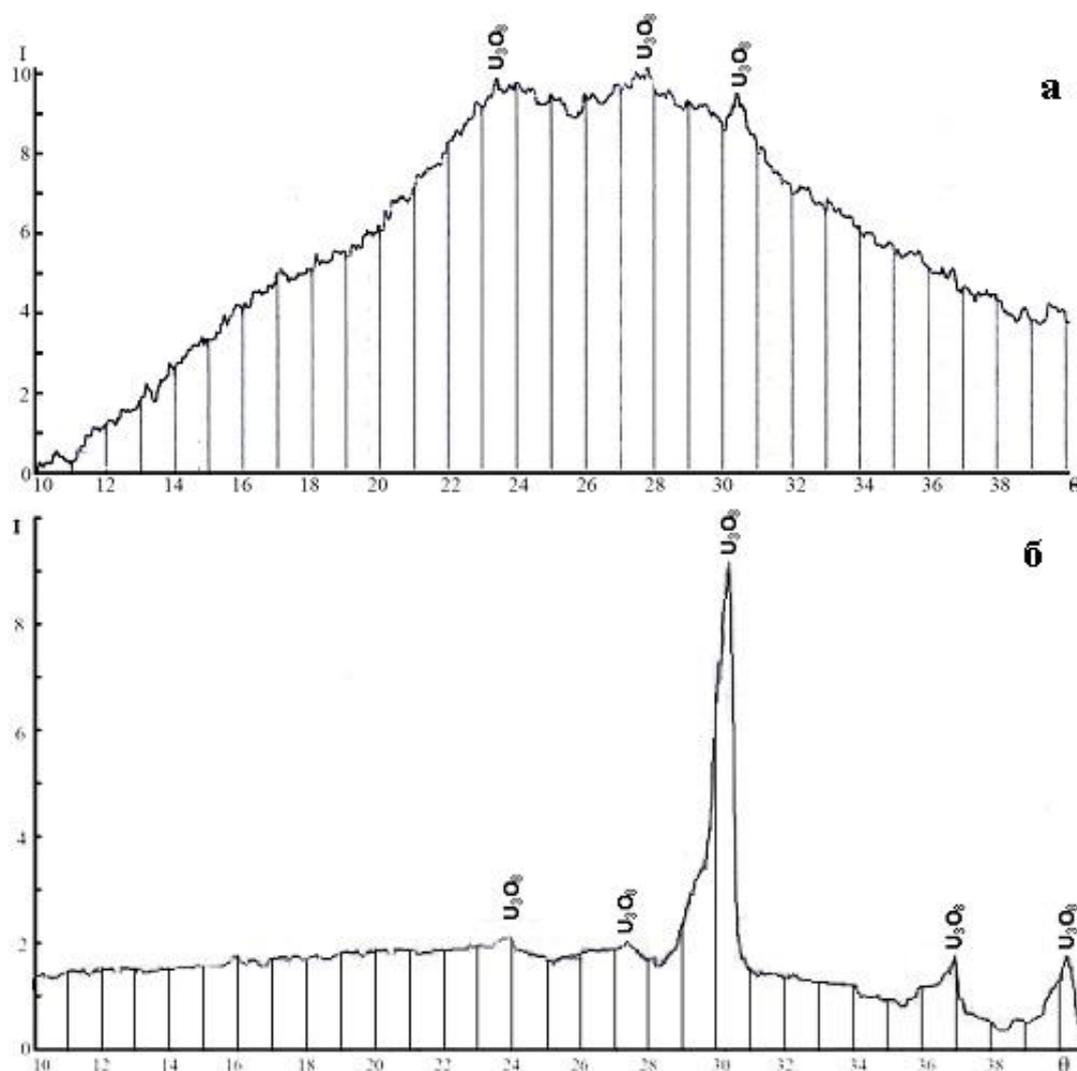


Рисунок 3.15. Рентгенограмма шишек сосны, насыщенных ураном: а – до обжига; б - продукта обжига ($T_{\text{обж}}=600^{\circ}\text{C}$).

Таким образом, показана возможность использования шишек сосны в качестве сорбента для сорбции урана из ураносодержащих шахтных вод.

3.3.4. Исследование сорбционных свойств скорлупы урюка

[205, 206, 209, 239]

Скорлупа урюка является дешевым, доступным материалом - отходом консервного комбината на севере Таджикистана, который ежегодно составляет сотни тонн. Набухаемость скорлупы равна 17%. Для определения оптимального

режима сорбции провели ряд опытов. Результаты исследования обобщены в таблице 3.14 и на рисунке 3.16.

Таблица 3.14

Сорбционные свойства скорлупы урюка (при Т:Ж = 2:300 и $\tau = 5$ часов)

№ п/п	pH	t °C	V, мл	U, г/л	U, абс.г	Насыщение сорбента U, абс. г	Процент сорбции урана
Размер скорлупы \varnothing 2 мм							
1	8,0/8,35	20/20	300/297	0,023/0,022	0,0069/0,0065	0,00037	5,3
Размер скорлупы \varnothing 1 мм.							
2	8,0/7,7	20/20	300/285	0,023/0,022	0,0069/0,00649	0,00041	7,4
3	8,0/7,25	35/35	300/290	0,023/0,019	0,0069/0,00635	0,00055	8,2
4	8,0/7,20	50/40	300/294	0,023/0,018	0,0069/0,00621	0,00069	10,0
5	3,65/4,4	20/20	300/294	0,023/0,0215	0,0069/0,0063	0,0006	8,69
6	3,65/5,2	35/35	300/294	0,023/0,020	0,0069/0,0062	0,0007	10,14
7	3,65/4,4	50/40	300/293	0,023/0,020	0,0069/0,00586	0,00104	15,07
8	1,8/1,95	20/20	300/286	0,024/0,0235	0,0072/0,00715	0,00005	0,694
9	1,8/1,9	35/35	300/295	0,023/0,019	0,0068/0,00655	0,0002	3,0
10	1,8/1,85	50/40	300/295	0,024/0,0230	0,0072/0,00693	0,00027	3,75
Размер скорлупы \varnothing 0,5 мм							
11	8,0/7,9	20/20	300/288	0,0215/0,021	0,0065/0,00595	0,00055	8,46
12	8,0/8,1	35/35	300/295	0,0215/0,020	0,0065/0,0058	0,0007	10,85
13	8,0/8,17	50/40	300/295	0,0215/0,019	0,0065/0,0056	0,0009	14,01
14	3,7/4,15	20/20	300/295	0,0225/0,018	0,0065/0,0053	0,00114	17,6
15	3,7/4,3	35/35	300/295	0,0225/0,018	0,0065/0,0052	0,00129	20,0
16	3,7/4,15	50/40	300/295	0,0225/0,018	0,0065/0,0053	0,00144	21,33
17	1,8/1,82	20/20	300/294	0,035/0,035	0,0092/0,0090	0,00018	2,0
18	1,8/2,5	35/35	300/296	0,035/0,030	0,0092/0,0088	0,00033	3,59
19	1,8/2,05	50/40	300/295	0,035/0,030	0,0092/0,0087	0,00045	4,89
Размер скорлупы \varnothing 0,25 мм.							
20	7,8/7,98	20/20	300/298	0,022/0,0188	0,0066/0,0056	0,0010	15,16
21	7,8/8,1	35/35	300/295	0,022/0,0178	0,0066/0,0053	0,0013	20,44
22	7,9/8,28	50/40	300/292	0,022/0,0168	0,0066/0,0049	0,0017	25,67
23	3,8/4,21	20/20	300/297	0,022/0,013	0,0066/0,0039	0,0027	41,5
24	3,8/4,74	35/35	300/295	0,0222/0,013	0,0066/0,0037	0,0029	44,13
25	3,8/4,37	50/40	300/295	0,022/0,0105	0,0066/0,0031	0,0035	53,07
26	1,8/1,88	20/20	300/297	0,021/0,018	0,0062/0,0053	0,0008	13,07
27	1,8/2,3	35/35	300/294	0,021/0,0178	0,0062/0,0052	0,0009	14,91
28	1,8/1,9	50/40	300/289	0,021/0,018	0,0062/0,0052	0,0009	15,41
<i>Примечание:</i> вход - числитель, выход - знаменатель.							

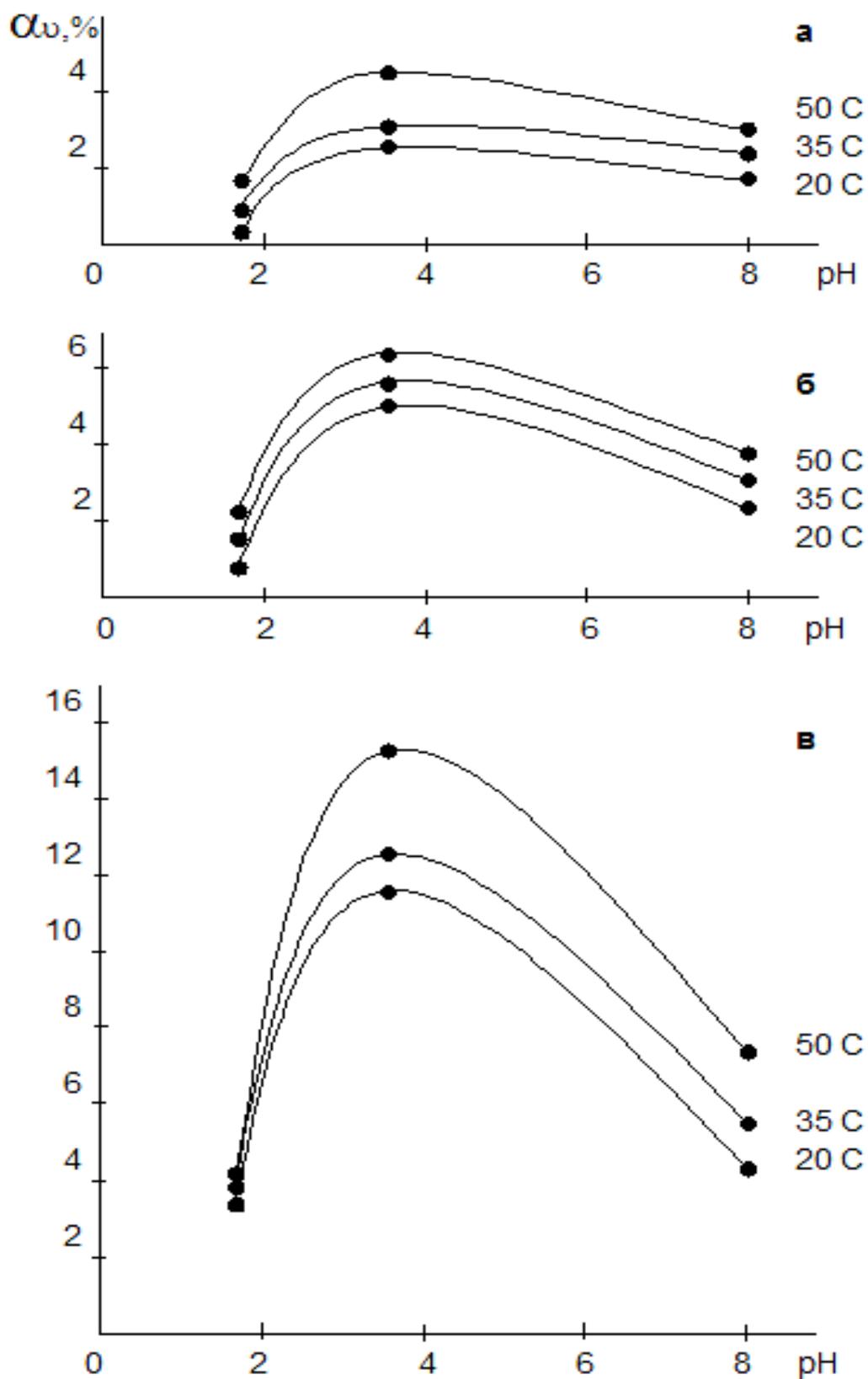


Рисунок 3.16. Зависимость процента сорбции урана от pH среды при различных размерах частиц скорлупы урюка: а - \varnothing 1 мм; б - \varnothing 0,5 мм; в - \varnothing 0,25 мм.

Влияние pH среды на процент сорбции имеет экстремальный характер и экстремум приходится на pH=3,65. В кислых растворах наиболее вероятная форма нахождения урана - $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$. В таком виде уран, в основном, и сорбируется на анионитах, особенно при pH<2. При высокой кислотности особенно сказывается конкурентная сорбция H_2SO_4 , заметно снижающая емкость сорбента по урану. Поэтому сорбция урана идет лучше при относительно высоких pH среды.

При повышении температуры раствора и измельчении скорлупы урюка степень сорбции урана растет.

Для изучения процесса сорбции в динамическом режиме выбран раствор с pH=3,9 с содержанием урана 0,023 г/л, который был пропущен через 20 г скорлупы урюка (размер частиц d=1 мм) со скоростью потока воды 100 мл/час в течение 25 часов. При этом содержание урана в сорбенте достигло 1,72 кг/т, что в абсолютных граммах равно 0,0344 г.

Исходное вещество и полученный продукт подвергались спектральному анализу на приборе «Спектроскан». Результаты анализа обобщены в таблице 3.15.

Таблица 3.15

Химический состав вещества

Элементы	Исходное		Полученное	
	значение ($n \cdot 10^{-4}$), %	ошибка, %	значение ($n \cdot 10^{-4}$), %	ошибка, %
Sr	61,710	3,549	4009,1	45,179
Pb	44,329	11,538	-559,25	14,877
As	14,188	2,240	190,18	3,554
Zn	46,021	2,722	359,72	6,091
Cu	1,363	2,903	416,48	7,730
Ni	11,026	3,390	446,24	8,295
Co	-3,881	3,123	176,52	6,141
Fe	3851,4	0,013	26995,0	0,033
Mn	175,31	17,958	323,43	28,48
Ti	-1591,2	0,025	1084,3	0,041
Cr	47,659	10,428	120,25	17,960
V	9,722	19,310	156,01	29,793

Примечание: где для Cr и V единица измерения мг/кг.
Содержание урана в полученных продуктах после обжига скорлупы - 1,78%.

В дальнейших серийных опытах было изучено влияние скорости потока растворов на сорбцию урана (рисунок 3.17).

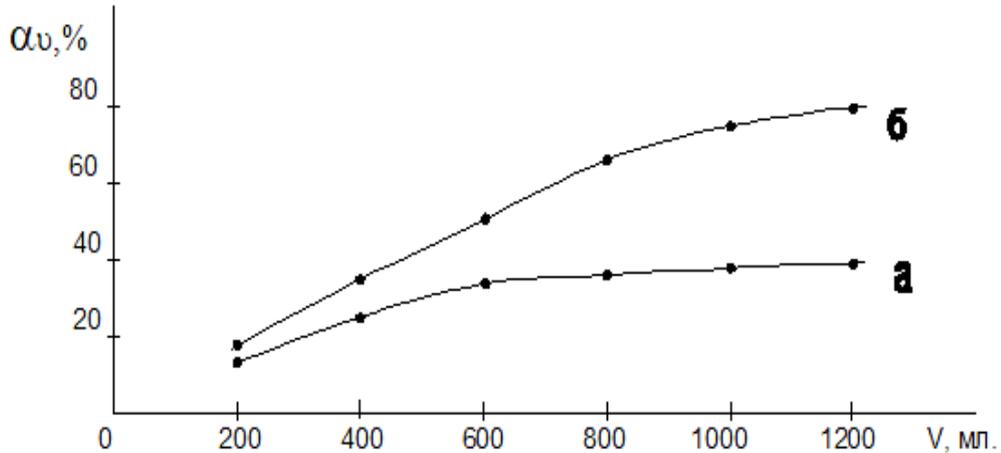


Рисунок 3.17. Сорбция урана в зависимости от объема воды, пропущенной через скорлупу урюка при скорости: а - 100 мл/час; б - 100 мл/сутки (рН=3,7; $t=25^{\circ}\text{C}$, $d_{\text{сорбента}} = 1 \text{ мм}$).

Как видно из рисунка 3.17, уменьшение скорости потока раствора приводит к повышению процента сорбции. Анализ динамики изменения процесса сорбции урана из шахтных и технических вод, изученных в разных рН средах (таблица 3.16) показал высокий процент сорбции урана при рН=8 и рН=3,7. В случае рН=1,8 сорбция идет слабо. При рН=7-8 на выходе можно снять сорбент из колонки, так как в этом случае завершается насыщение сорбента ураном.

Максимальное извлечение урана достигается при 10-12 сутках выдержки сорбента в растворе. В изученном интервале рН среды степень извлечения урана увеличивается от 5,2 (рН=1,8) до 86,9% (рН=8,0) при температуре 25°C . Кинетические кривые процесса извлечения урана в изученных интервалах температур от 25 до 50°C имеют параболический характер (рисунок 3.18). Эти кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением Ерофеева-Колмогорова: $d\alpha/d\tau = K \cdot (1-\alpha)$, где: α - степень извлечения урана, %; τ - время, сутки; K - константа скорости извлечения урана, сутки^{-1} .

Сорбция скорлупы урюка в динамическом режиме

(при $V=100$ мл/сут, $U=0,023$ г/л, $m_{\text{сорбента}}=20$ г и $d_{\text{сорбента}}=1$ мм, $t=25$ °С)

Выдержка, сутки	Выход рН	U, г/л	U, абс.г	Насыщение сорбента, абс.г, U	Степень сорбции U, %	Извлечение U, %
Вход рН=8,0						
1	5,0	0,0032	0,00032	0,00198	86,1	8,6
2	5,6	0,0011	0,00011	0,00219	95,22	18,1
3	5,72	0,00157	0,000157	0,00214	93,04	27,4
4	6,6	0,00157	0,000157	0,00214	93,04	36,7
5	6,95	0,00157	0,000157	0,00214	93,04	46,0
6	7,35	0,0021	0,00021	0,00209	90,86	55,1
7	7,35	0,00315	0,000315	0,00198	86,30	63,7
8	7,35	0,00315	0,000315	0,00198	86,30	72,3
9	7,1	0,0042	0,00042	0,00185	80,43	80,4
10	7,25	0,00947	0,000947	0,00135	41,17	86,3
11	7,65	0,0215	0,00215	0,00015	6,52	86,9
12	7,4	0,023	0,0023	0,0000	0,00	
Вход рН=3,7						
1	4,25	0,0075	0,00075	0,00209	90,86	9,0
2	4,26	0,0065	0,00065	0,00219	95,21	18,6
3	4,26	0,0085	0,00085	0,00209	90,86	27,7
4	4,24	0,0108	0,00108	0,00199	86,52	36,3
5	4,24	0,0115	0,00115	0,00178	77,39	44,1
6	4,07	0,0145	0,00145	0,00178	77,39	51,8
7	3,97	0,017	0,0017	0,00167	72,61	59,1
8	3,87	0,0175	0,00175	0,00146	63,47	65,4
9	3,87	0,0188	0,00188	0,00141	61,30	71,6
10	3,86	0,0195	0,00195	0,00104	45,21	76,1
11	3,85	0,0190	0,0019	0,00073	31,74	79,3
12	3,84	0,0214	0,00030	0,00052	22,6	81,5
Вход рН=1,8						
1	1,86	0,024	0,0024	0,00080	25,00	3,5
2	1,82	0,0295	0,00295	0,00025	7,81	4,6
3	2,0	0,0305	0,00305	0,00015	4,68	5,2
4	1,75	0,032	0,0032	0,00	0,00	-
5	1,75	0,032	0,0032	0,00	0,00	-

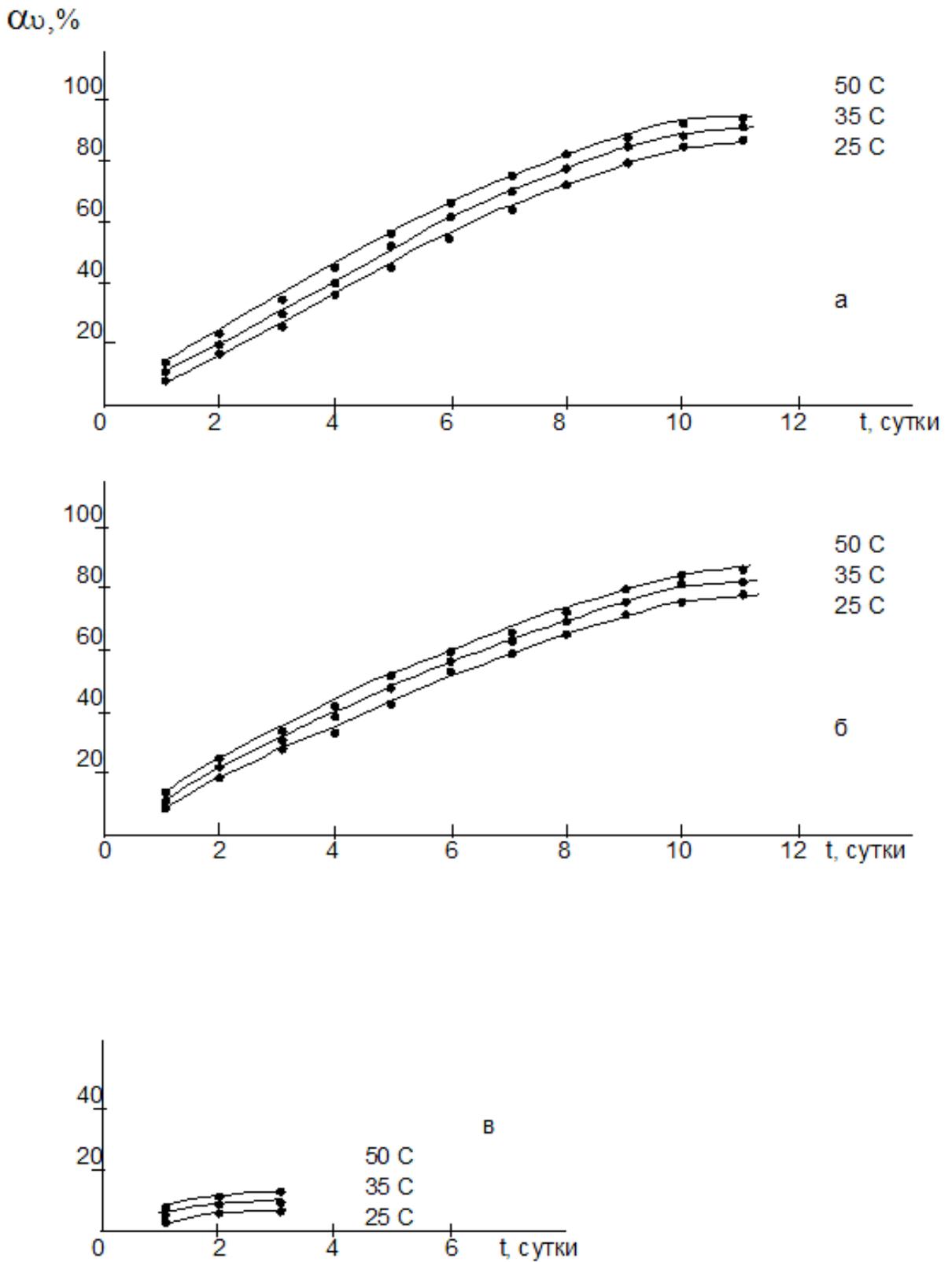


Рисунок 3.18. Зависимости сорбции урана от времени при pH=8,0 (а); pH=3,7 (б); pH=1,8 (в). (Размер частиц скорлупы \varnothing 1 мм и скорость раствора 100 мл/сутки).

После несложных математических преобразований можно представить это

$$\text{уравнение в виде: } \lg(1-\alpha) = \frac{K\tau}{2,3}.$$

На графике зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный $K / 2,3$. Кажущаяся энергия активации процесса сорбции урана, вычислена по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$ (рисунок 3.19). При этом в зависимости от рН среды величина энергии активации процесса сорбции урана увеличивается от 6,0 до 13,0 кДж/моль (таблица 3.17).

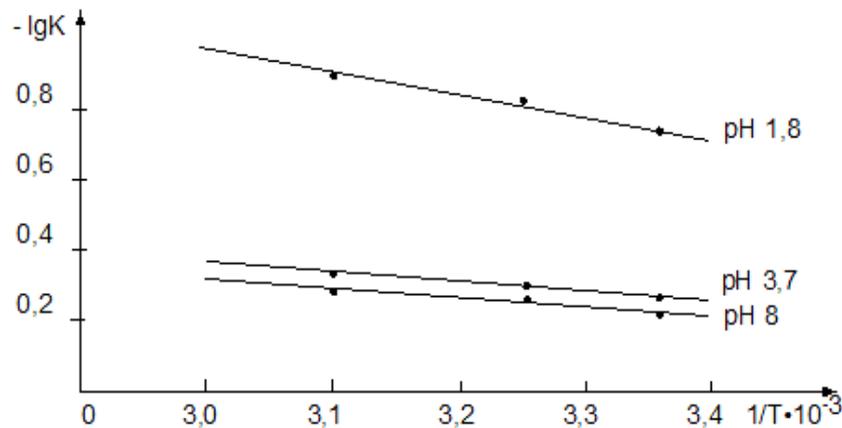


Рисунок 3.19. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры.

Таблица 3.17

Кинетические и энергетические параметры процесса сорбции урана на скорлупе урюка (\varnothing 1 мм; $m_c=20$ г; $V=100$ мл/сут; $U=23$ мг/л)

рН	Температура раствора при сорбции, К	Истинная скорость сорбции U , г·л ⁻¹ ·1 сут. ⁻¹	Кажущаяся энергия активации сорбции U , кДж/моль
8,0	298	0,51	6,16
	308	0,55	
	323	0,60	
3,7	298	0,47	6,60
	308	0,51	
	323	0,55	
1,8	298	0,12	13,28
	308	0,14	
	323	0,18	

Далее, для сорбции урана из ураносодержащих шахтных и технических вод месторождения Киик-Тал Таджикистана нами предложена следующая технологическая схема (рисунок 3.20).



Рисунок 3.20. Принципиальная технологическая схема извлечения урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности.

Способ включает в себя следующие основные стадии:

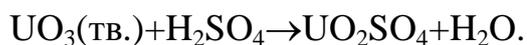
- сорбция урана сорбентом;
- обжиг насыщенной ураном скорлупы урюка;
- выщелачивание огарка серной кислотой с применением окислителей;
- осаждение урана;
- сушка.

Шахтные воды, выходящие из штольни, содержат уран в количествах 25-30 мг/л, рН среды 7,0-7,5, поток воды 4,0-5,0 м³/час.

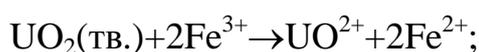
Температура раствора естественная (так как нет условий подогрева раствора). Желательно процесс проводить в летнее время года, так как естественная температура раствора может достигать 25-30°С. В зимнее время для ускорения процесса сорбции раствор, идущий на сорбцию, необходимо подогревать до температуры 25-30°С.

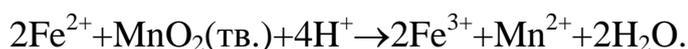
Скорлупу урюка предварительно измельчают до размеров +1 мм – 80%, и -1 мм – 20%. Нужное количество измельченной скорлупы урюка размещают в сорбционную колонку и через нее постоянно пропускают определенный объем растворов. Маточки сорбции, очищенные от урана в пределах ПДК, сбрасываются на хозяйственные нужды.

Далее насыщенный сорбент сушат в электрической муфельной печи и одновременно обжигают его до полного выгорания при температуре 500°С. Шлаки в оксиде урана разлагают серной кислотой с добавлением окислителей (азотной кислоты, пиролюзита и трехвалентного железа). Химическое взаимодействие пиролюзита с двуоксидом урана сложнее, чем кажется на первый взгляд. Можно предположить следующий ход процесса:



Это реакция протекает медленно, однако, скорость ее повышается в несколько раз в присутствии ионов железа, которые служат переносчиками кислорода от пиролюзита к урану и процесс протекает по схеме:





Продолжительность и температуру процесса разложения определяют опытно-исследовательским путем. После полного разложения шламов весь объем фильтруют в разных фильтрах–прессах. Фильтрат (регенерат) собирают в реактор с мешалкой. Шламы в фильтр-прессах, как отходы, направляют на хвостохранилище.

В отфильтрованный регенерат урана в реакторе при интенсивном перемешивании подают аммиачную воду для осаждения урана из раствора. При завершении процесса осаждения весь объем в реакторе фильтруют в рамных фильтр-прессах, маточники отправляют на хвостохранилище, а желтый кек направляют в печи для прокалки до закиси-оксида урана. Насыщенный сорбент – 30 г разделили на 3 части по 10 г. Приготовили десорбирующий раствор с содержанием: H_2SO_4 - 39,2 г/л и HNO_3 – 6,38 г/л. Результаты обобщены в таблице 3.18.

Таблица 3.18

Десорбция объединенного насыщенного сорбента

Объем, мл/час	Содержание U, г/л	U, абс.г	Содержание урана на сорбенте после десорбции, %
Десорбция в колонне в динамическом режиме			
32	0,400	0,0118	н/о
28	0,500	0,0014	н/о
27,5	0,023	0,00063	н/о
50 (отмывка H_2O)	0,009	0,00045	н/о
Десорбция при перемешивании, $\tau = 2$ часа			
41,5	0,229	0,0095	н/о
49	0,043	0,00211	н/о
29 (отмывка H_2O)	0,010	0,00029	0,005

Прокалка 10 г сорбента проводилась при температуре 500°C в течение 1 часа. Получено 0,26 г желтого порошка с содержанием $U=83,91\%$.

Лабораторные анализы сорбции урансодержащих технических вод показали, что насыщение урана на скорлупе небольшое (в пределах 1,2-1,7 кг на тонну скорлупы). Это содержание сравнимо со средним содержанием урана в

руде. Однако мы решаем примитивным методом главную проблему – это очистка всех урансодержащих вод от урана в труднодоступных местах в горных районах по всей территории Таджикистана, без строительства инфраструктуры на местах, что составляет большие финансовые затраты. Далее насыщенную ураном скорлупу автомашиной доставляют на гидрометаллургический завод по переработке урансодержащих соединений, где ее можно перерабатывать двумя вариантами [200-205].

Вариант I

Скорлупу с содержанием урана 0,12-0,17% или 1,2-1,7 кг/т обжигают на специальной обжиговой печи при температуре 550-600⁰С. При обжиге объем урансодержащей золы уменьшается в 40-50 раз с содержанием в ней урана 7-8% или 70-80 кг/т. Далее урансодержащую золу растворяют серной кислотой при температуре 50⁰С, и нейтрализуют природным известняком до рН=2,4-2,6. Нейтрализованную массу фильтруют, кек после отмывки чистой водой отправляют в хвосты, регенерат осаждают 20% аммиачной водой до полного осаждения урана из раствора. После завершения процесса осаждения весь объем фильтруют с получением желтого кека. Маточники после фильтрации направляют в хвосты.

Вариант II

Насыщенную ураном скорлупу десорбируют серноокислым регенерирующим раствором. Содержание $H_2SO_4-HNO_3$ – регенерат с содержанием 0,400-0,500 г/л, направляют на сорбцию урана смолой АМ(п). рН сорбции 2,4-2,6; t=30-40⁰С. Смолу АМ(п) насыщают до максимального значения 100-120 кг/т. Далее уран из смолы десорбируют серноокислым раствором и полученный регенерат урана после контрольной фильтрации осаждают 20% аммиачной водой до полного осаждения урана из раствора. рН осаждения равен 7,5-8,0.

3.4. Исследование технологических особенностей очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод с применением активированных бентонитовых глин [201-203]

Известно, что Республика Таджикистан характеризуется наличием больших запасов бентонитовых глин, относящихся к алюмосиликатному сырью, которые при соответствующей обработке могут успешно использоваться как высокоэффективные сорбенты.

Бентонитовые глины Шаршарского месторождения Таджикистана Гулизинданского горизонта, образующие в открытой своей части толщу в 36,5 м, как показали результаты рентгеноструктурного и термического анализов, состоят в основном из трех минеральных типов. Это главным образом глины, почти целиком сложенные минералами группы монтмориллонита и глины, состоящие из смешаннослойного минерала гидрослюда-монтмориллонита с преобладанием разбухающих монтмориллонитовых слоев. При этом установлено, что монтмориллонитовые глины образованы как из вулканического пепла, так и из глинистых морских осадков в результате их трансформации в стадии диагенеза. Анализ распределения указанных минеральных типов глин в разрезе показывает, что основная часть монтмориллонитовых глин сосредоточена главным образом в верхней 15-метровой половине Гулизинданского горизонта, где среди бентонитовых глин, представленных слабо- и бескарбонатными, высоко- и умеренно коллоидальными разновидностями, залегают три прослоя истинных бентонитов. Нижняя часть разреза (21,5 м) сложена преимущественно карбонатными умеренно коллоидными бентонитовыми глинами смешаннослойного гидрослюдисто-монтмориллонитового состава. Химический и минералогический составы бентонитовых глин представлены в таблице 3.19.

Химический и минералогический составы бентонитов Шаршарского
месторождения Таджикистана

Элементный состав, %											
Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	H ₂ O	SO ₂	ппп.
28,33	0,71	7,85	2,92	1,05	0,02	0,15	1,87	0,02	5,78	0,18	12,45
Химический состав, %											
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅	
60,8	2,42	13,9	4,12	0,29	2,33	0,88	0,81	2,26	5,78	12,45	

В отечественной практике для получения сорбционно-активных глин применяют различные технологические методы активации. Одним из надежных способов повышения сорбционных свойств является обработка бентонитовых глин минеральными кислотами.

При кислотной активации наблюдается существенное изменение состава и свойств глин, происходящее, очевидно, за счет преобразования структур глинистых минералов. Вследствие частичного разрушения минерала, приводящего к увеличению радиуса пор до 40-70 Å и числа активных центров на поверхности сорбента, повышается его сорбционная емкость.

Практика кислотной активации показывает, что с бентонитовыми глинами наиболее активно реагирует соляная кислота. В этом отношении азотная кислота является слабым «стимулятором», а серная – средней между ними. С учетом этого, активация испытуемых глин проводилась нами 5% соляной кислотой в течение 45 часов, в результате чего наблюдалось резкое увеличение сорбционных свойств глин с одновременным ростом их адсорбционной емкости.

Получение активированных бентонитовых глин исследовалось для выяснения механизма степени умягчения сточных вод. Объектами исследования являлись воды бассейна реки Сырдарьи в пределах Согдийской области Таджикистана, дренажные воды г.Истиклола и шахтные воды месторождения Киик-Тала. Результаты физико-химических анализов этих вод представлены в таблице 3.20.

Результаты физико-химических анализов вод

№ п\п	Наименование показателей	Исходная вода, мг/л	Обработанная вода, мг/л	
			с исходным бентонитом	с активированным бентонитом
Вода реки Сырдарьи (в пределах г.Канибадама)				
1	Жесткость общая	15,7	10,64	1,63
2	рН	7,0	7,0	6,9
3	Хлориды	102	73	10
4	Сульфаты	564	328	46
5	Кальций	158	102	15
6	Магний	95	62	9
7	Нитраты	2,5	1,6	0,25
8	Сухой остаток	1400	670	100
Шахтные воды месторождения Киик-Тал				
9	Сульфаты	700	467	80
10	Хлориды	160	102	16
11	Нитраты	58	38	6
Дренажные воды г.Истиклола				
12	Сульфаты	9200	5915	996
13	Хлориды	170	112	16
14	Карбонаты	1800	1170	170

Как видно из таблицы 3.20, применение исходных бентонитовых глин уменьшает жесткость воды незначительно.

Использование активированных бентонитовых глин резко уменьшает жесткость воды по сравнению с исходной примерно в 8-10 раз, что является результатом резкого увеличения сорбционной емкости активированных бентонитов. Исследования влияния различных факторов на активирование бентонитов для различных вод показаны на рисунке 3.21.

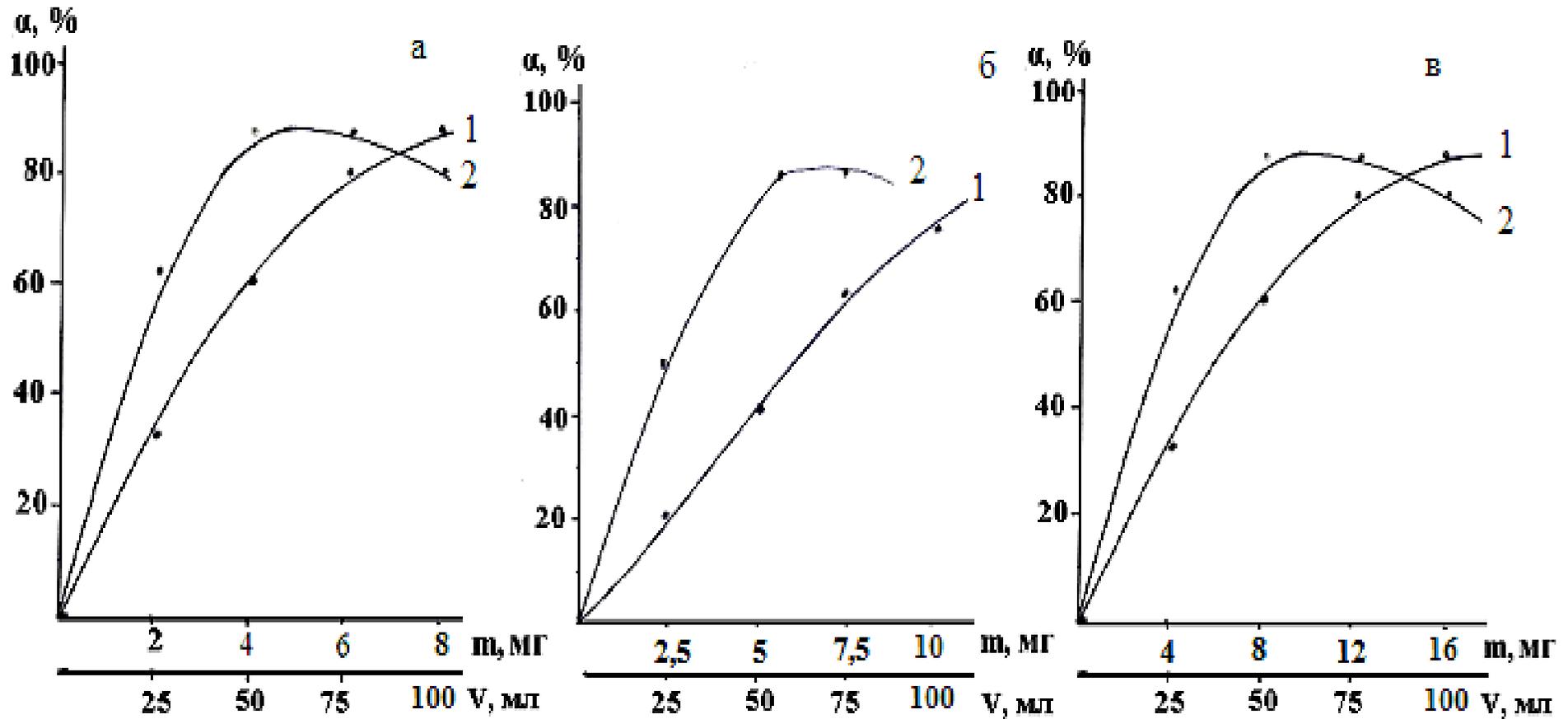


Рисунок 3.21. Зависимость степени умягчения: а - воды реки Сырдарьи в пределах г.Канибадама; б - шахтных вод месторождения Киик-Тала; в - дренажных вод из под хвостохранилищ №1-2 г.Истиклола, при различных расходах солянокислых активированных бентонитов (1) и объемах воды (2).

Как видно из рисунка 3.21, при обработке воды активированным бентонитом с увеличением расхода бентонита от 2 до 15 мг степень умягчения воды возрастает соответственно от 31,5 до 90,4%. Дальнейшее увеличение расхода бентонита практически не влияет на результат.

Результаты исследования влияния расхода сточных вод на степень умягчения показывают, что при расходе воды от 25 до 50 мл степень умягчения воды реки Сырдарьи возрастает от 64,8 до 89,8%, соответственно.

При дальнейшем увеличении расходов степень умягчения вод постепенно уменьшается от 89,8 до 80,3%. По-видимому, этот результат можно объяснить тем, что число активных центров на поверхности сорбентов полностью заполняется ионами кальция-магния, что способствует уменьшению степени умягчения. Установлено, что оптимальными условиями осуществления процесса умягчения вод соляно-кислотными активированными бентонитами являются: - для воды реки Сырдарьи в пределах г.Канибадама расход бентонита – 8 мг на объем воды – 50 мл. При этом степень умягчения возрастает до 88,9%; для дренажных вод г.Истиклола расход бентонита – 15 мг на объем воды – 50 мл. При этом степень умягчения возрастает до 90,4%. При дальнейшем увеличении расходов воды степень умягчения их постепенно уменьшается, что, по-видимому, связано с тем, что число активных центров на поверхности сорбентов полностью заполняется ионами кальция и магния.

С целью установления изменений в составе, сущности протекающих при умягчении вод с активированным бентонитом процессов, был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) исходных веществ и конечных продуктов. РФА проводился на установке «ДРОН-2» с применением Cu_α . Рентгенофазовый анализ образцов показал, что бентонит содержит монтмориллонит ($\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$), глинозем (Al_2O_3) и кварц (SiO_2) (рисунок 3.22а). На штрихдифрактограмме активированного бентонита (рисунок 3.22б) четко проявляются линии монтмориллонита ($\text{Al}_2(\text{OH})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$), глинозема (Al_2O_3) и кварца (SiO_2).

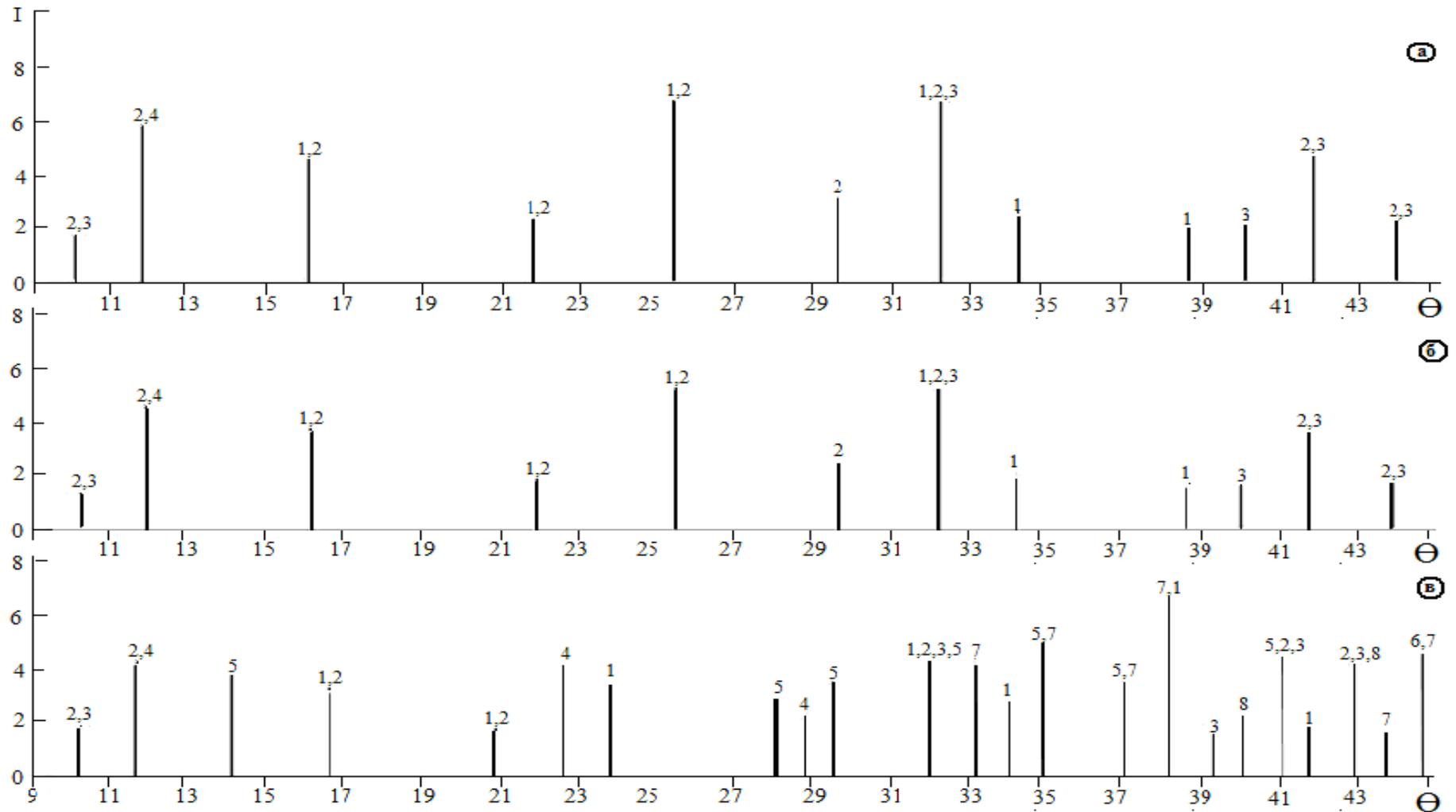


Рисунок 3.22. Штрихдифрактограммы исходного бентонита Шаршарского месторождения (а), активированного бентонита (б) и после умягчения воды при оптимальных условиях (в): 1 - монтмориллонит ($\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$); 2 - глинозем (Al_2O_3); 3 - кварц (SiO_2); 4 - NaNO_3 ; 5 - CaSO_4 ; 6 - MgSO_4 ; 7 - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 8 - MgCl_2 .

После умягчения воды в результате взаимодействий находящихся в воде ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} и других компонентов образуются новые линии NaNO_3 , CaSO_4 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и MgCl_2 , которые проявляются на штрихдифрактограмме (рисунок 3.22в), что подтверждает наши выводы.

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема кислотной активации бентонитовых глин (рисунок 3.23).

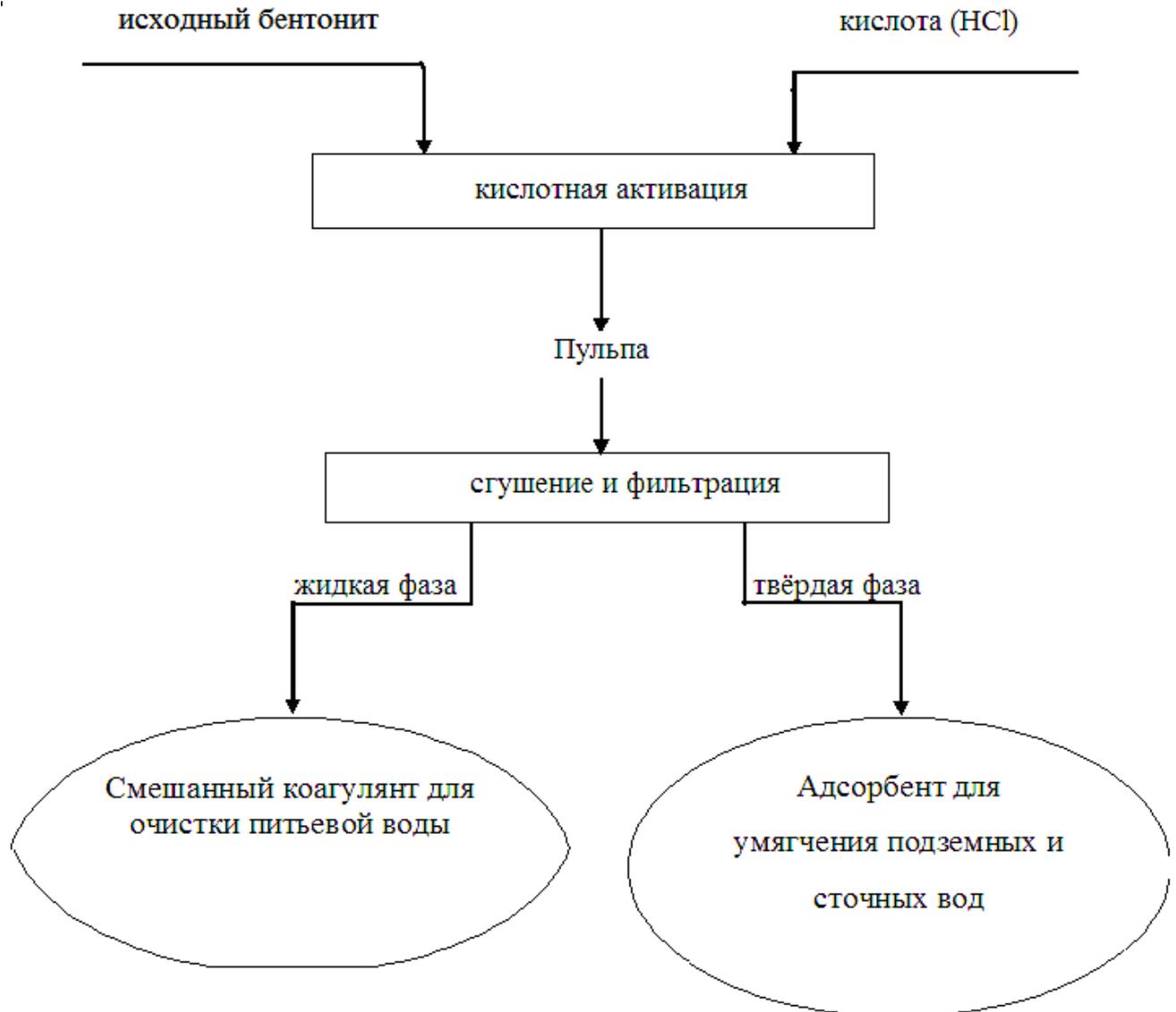


Рисунок 3.23. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки бентонитовых глин.

Способ включает в себя следующие основные стадии:

- подачу измельченных руд и кислоты в реактор с мешалкой;
- кислотную активацию и разделение полученной пульпы фильтрованием или отстаиванием.

При кислотной активации бентонитовых глин частично оксид алюминия и оксид железа переходят в раствор. Оптимальные условия активации таковы:

- температура до 30°C;
- продолжительность процесса – 45 часов;
- концентрация кислоты – 5%.

После активации пульпу направляют на сгущение и фильтрование. Раствор представляет собой смесь солей железа и алюминия, его можно использовать в качестве смешанного коагулянта.

Осадок промывают водой, после чего наблюдается существенное изменение состава и свойств глин, происходящее, очевидно, за счет преобразования структурных глинистых минералов и числа активных центров на поверхности осадка, в результате чего повышается его сорбционная емкость. Его можно использовать как сорбент для умягчения сточных и дренажных вод.

Динамика изменения процесса сорбции урана из шахтных и дренажных вод с помощью скорлупы урюка изучена в разных рН средах и при различных температурах. Наблюдается высокий процент извлечения урана при рН=7 и при высоких температурах (323 К) (рисунок 3.24).

При этом содержание урана в сорбенте (скорлупа урюка) достигает 1,72 кг/т, что в абсолютных граммах = 0,0344 г. Максимальная степень извлечения урана достигается при 10-12 сутках. При умягчении воды и увеличении температуры скорость сорбции увеличивается. Следовательно, константа скорости будет изменяться с изменением температуры.

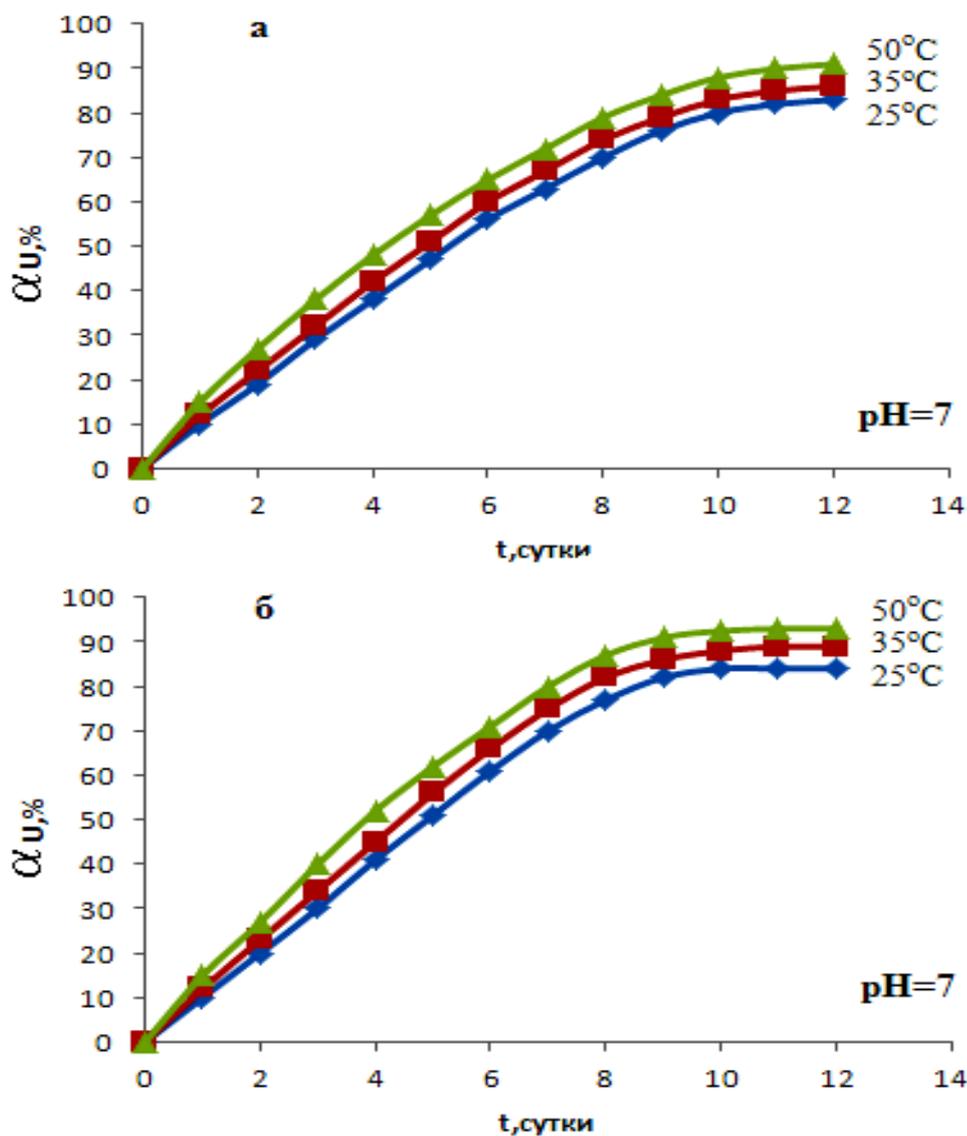


Рисунок 3.24. Зависимость извлечения урана из шахтных вод от времени: а) - до; б) после умягчения воды активированным бентонитом (размер частиц скорлупы - \varnothing 1 мм и скорость раствора 100 мл/сутки).

Экспериментальное изучение зависимости скорости реакции от температуры позволило Аррениусу предложить уравнение, названное его именем:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B.$$

Из этого уравнения следует, что константа скорости реакции экспоненциально растет с увеличением температуры. Аррениус предположил, что константа A , фигурирующая в эмпирическом уравнении [133], равна отношению энергии активации к универсальной газовой постоянной, а константа B , ее чаще

обозначают через $\ln k_0$, учитывает число эффективных (то есть приводящих к химической реакции) столкновений.

С учетом этого уравнение [134] можно привести к виду:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Если построить график зависимости экспериментально найденных величин $\ln k$ от обратной величины абсолютной температуры, то получим прямую линию (рисунок 3.25).

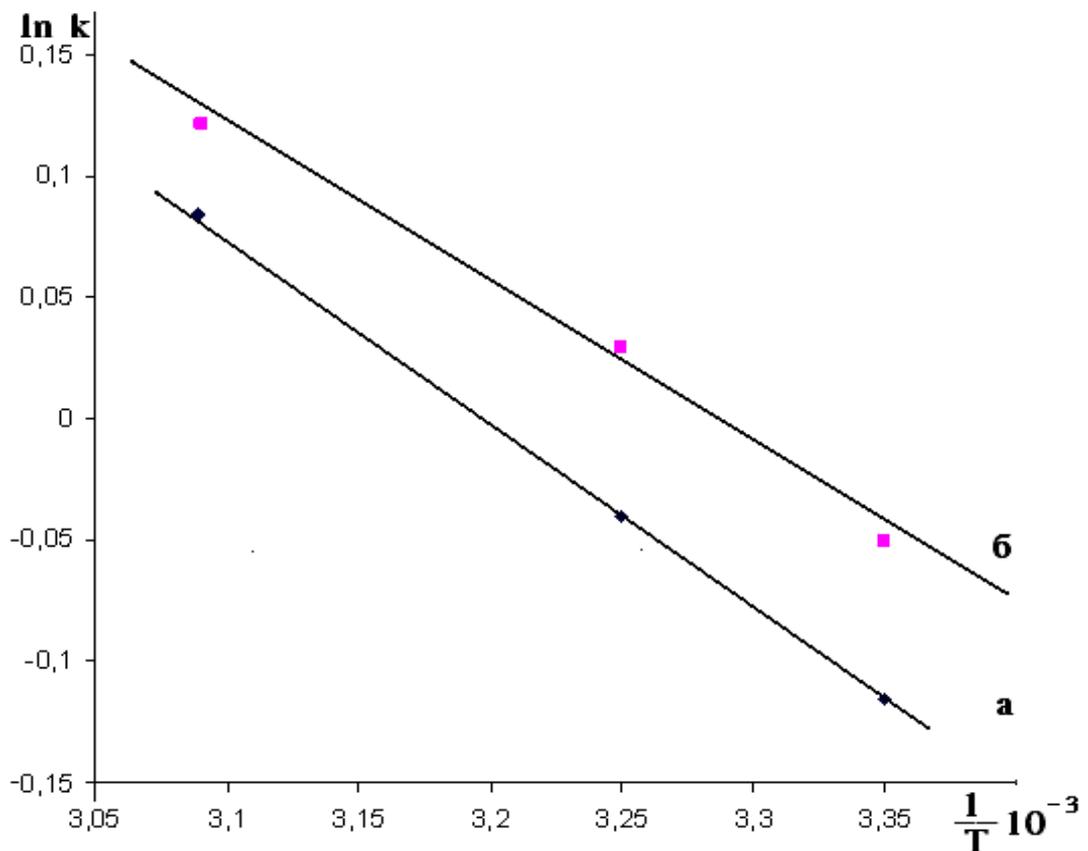


Рисунок 3.25. Зависимость логарифма константы скорости сорбции от обратной величины абсолютной температуры: а – для исходной воды, б – для умягченной воды.

Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат при $1/T \rightarrow 0$, равен $\ln k_0$, а тангенс угла φ наклона прямой равен

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E_a}{R}.$$

Из величины тангенса угла наклона прямой можно определить энергию активации. При этом в зависимости от способа очистки вод, величина энергии активации процесса сорбции урана уменьшается от 6,44 до 5,54 кДж/моль (таблица 3.21).

Таблица 3.21

Кинетические и энергетические параметры процесса сорбции урана на скорлупе урюка (\varnothing 1 мм; $m_c=20$ г; $V=100$ мл/сут.; $U=23$ мг/л)

Пробы	Температура раствора при сорбции, К	Истинная скорость сорбции U , мг·л ⁻¹ /сут.	Кажущаяся энергия активации сорбции U , кДж/моль
Вода до умягчения	298	0,89	6,44
	308	0,96	
	323	1,08	
Вода после умягчения	298	0,95	5,54
	308	1,03	
	323	1,13	

После установления оптимальных параметров, разработана принципиальная технологическая схема очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана, которая представлена на рисунке 3.26.

Разработанная принципиальная технологическая схема состоит из следующих основных стадий: репульсации, сгущения, фильтрации, сорбции, выщелачивания, осаждения, сушки. Таким образом, путем сорбции урана из урансодержащих вод скорлупой урюка, после их умягчения можно достичь высокой степени очищения данных вод [201, 202].

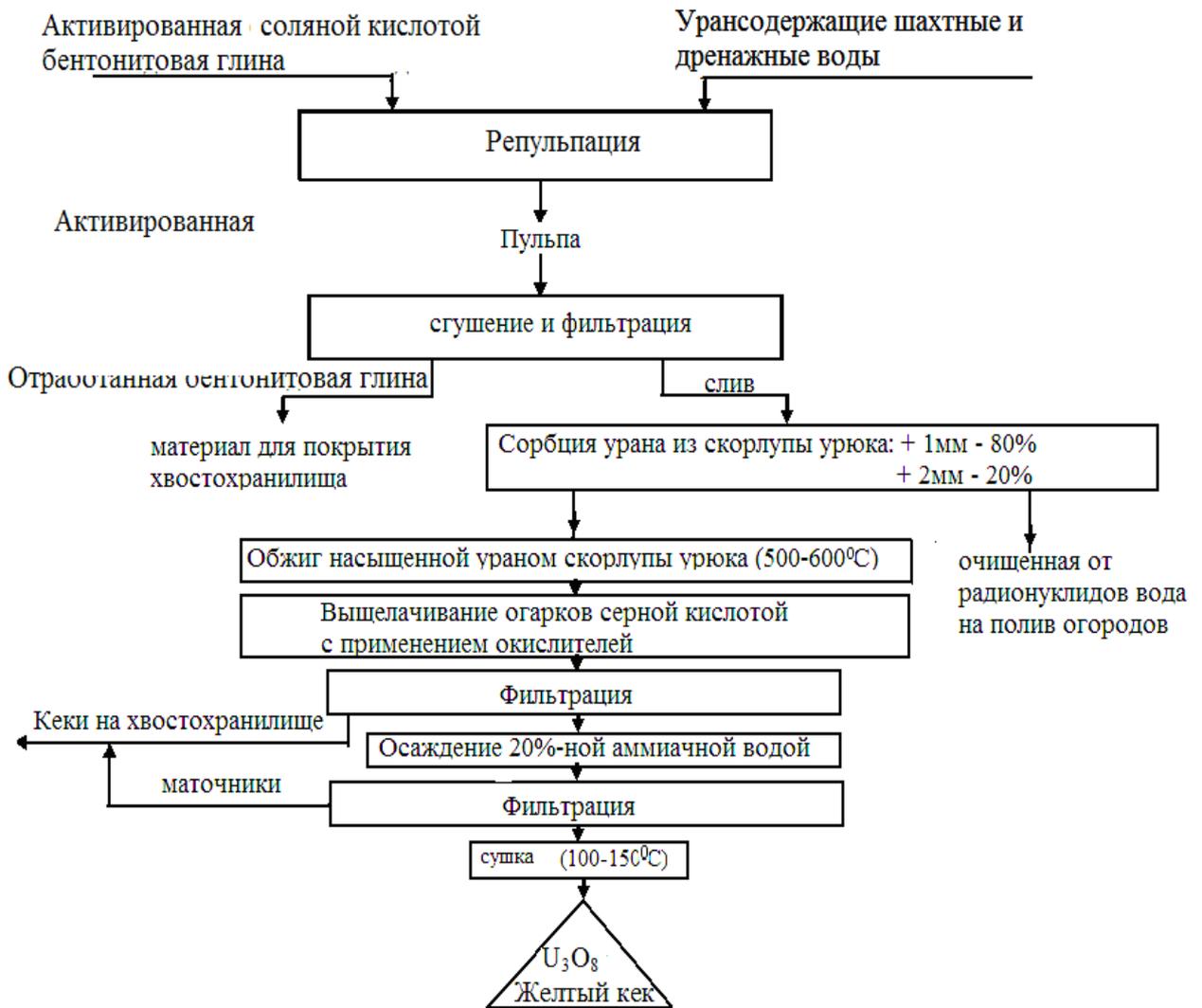


Рисунок 3.26. Принципиальная технологическая схема очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана.

3.5. Использование отработанных активированных бентонитовых глин в качестве защитного слоя радиоактивных хвостохранилищ [203, 204]

Большинство хвостохранилищ радиоактивных отходов не отвечают современным требованиям рекультивации территорий, предъявляемым МАГАТЭ. Наибольшую опасность представляет миграция радионуклидов, то есть распространение радиоактивных веществ за пределы хранилищ радиоактивных отходов (РАО). Одним из основных путей распространения является атмосферная миграция. При этом потенциально опасными факторами являются:

- пыление с открытых поверхностей, являющееся источником распространения загрязнения на прилегающие территории;
- прямое внешнее облучение людей, находящихся в непосредственной близости к объектам;
- выделение радиоактивного газа радона, создающее угрозу проникновения радионуклидов в организм человека через дыхательные пути.

На современном этапе существуют различные способы минимизации негативного влияния хвостохранилищ. Одним из наиболее распространенных является покрытие хвостохранилищ слоем нейтрального грунта. Важной задачей при этом является определение состава и мощности покрытия, оптимального с точки зрения экологической и экономической эффективности. Данная задача решается, как правило, с помощью моделирования процессов влияния радиационных факторов в зависимости от свойств покрытия и источника радиационной опасности.

Очевидно, что для подавления пыления достаточно минимальной мощности слоя, при этом гранулометрический состав не имеет существенного значения. Интенсивность гамма-излучения зависит как от мощности слоя, так и от гранулометрического состава. Поглощающая способность возрастает с уменьшением размера фракции [135].

Учитывая это, мы предлагаем использовать в качестве нейтрального грунта мелкоизмельченные отработанные бентонитовые глины после умягчения воды для покрытия хвостохранилища.

Интенсивность гамма-излучения на поверхности слоя нейтрального грунта, покрывающего излучающий слой, описывается уравнением [136]:

$$P_{\gamma} = P_{\gamma 0} E_2(\mu \cdot d),$$

где: P_{γ} – интенсивность гамма-излучения на поверхности покрывающего слоя; $P_{\gamma 0}$ – интенсивность гамма-излучения на поверхности активного слоя; $E_2(x)$ – функция Кинга; μ – линейный эффективный коэффициент ослабления гамма-излучения; d – мощность слоя покрытия.

Функция Кинга – табулированная интегрально-показательная функция – определяется по величине аргумента (x). Коэффициент ослабления μ определен по модельным данным:

$$E_2(x) = P_\gamma / P_{\gamma 0};$$

$$\mu = x/d.$$

Рассчитанные значения функции Кинга и величины аргументов приведены в таблице 3.22. При расчетах учтен естественный фон, составляющий в данном случае 0,15-0,18 мкЗв/ч.

Таблица 3.22

Значения интегрально-показательной функции второго рода (функции Кинга),

$$E_2(x)$$

Аргумент	Функция	Аргумент	Функция	Аргумент	Функция
x	$E_2(x)$	x	$E_2(x)$	x	$E_2(x)$
0,001	0,9927	0,30	0,4691	1,7	0,0558
0,005	0,9714	0,40	0,3894	1,8	0,0488
0,01	0,9497	0,50	0,3266	1,9	0,0428
0,02	0,9497	0,60	0,2762	2,0	0,0375
0,03	0,8817	0,70	0,2349	2,5	0,0198
0,04	0,8535	0,80	0,2009	3,0	0,0107
0,05	0,8278	0,90	0,1724	4,0	0,0032
0,06	0,8040	1,0	0,1485	5,0	0,0010
0,07	0,7819	1,1	0,1283	6,0	$3,18 \cdot 10^{-4}$
0,08	0,7610	1,2	0,1111	7,0	$1,03 \cdot 10^{-4}$
0,09	0,7412	1,3	0,0964	8,0	$3,41 \cdot 10^{-5}$
0,10	0,7225	1,4	0,0339	9,0	$1,14 \cdot 10^{-5}$
0,15	0,6410	1,5	0,0731	10,0	$3,83 \cdot 10^{-6}$
0,20	0,5742	1,6	0,0638	20,0	$9,41 \cdot 10^{-7}$

На рисунке 3.27 приведена зависимость интенсивности гамма-излучения от толщины слоя (расчетных значений интенсивности гамма-излучения). Минимальная толщина консервирующего слоя $d = x/\mu$, определяется начальной интенсивностью гамма-излучения и нормируемой интенсивностью после захоронения.

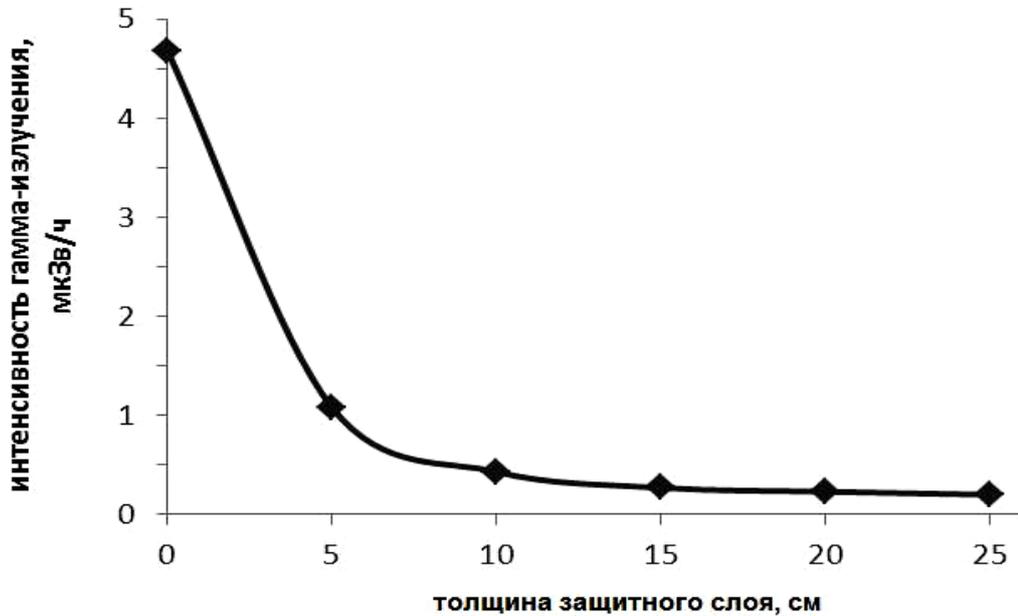


Рисунок 3.27. Зависимость интенсивности гамма-излучения от мощности слоя.

Начальная интенсивность $P_{\gamma 0}$, по предварительным результатам, может составлять 4,5 мкЗв/ч. Интенсивность после захоронения P_{γ} , в соответствии с СП ЛКП-91 [137], не должна превышать 0,2 мкЗв/ч сверх естественного фона.

Результаты расчета толщины укрывающего слоя, необходимого для поглощения гамма-излучения, представлены в таблице 3.23.

Таблица 3.23

Расчет толщины слоя по параметру интенсивности гамма-излучения

Параметр	Класс < 0,075 мм
Значение функции Кинга $E_2(x) = P_{\gamma} / P_{\gamma 0}$	0,005
Значение аргумента $x = \mu d$	3,6
Минимальная толщина консервирующего слоя, м	0,2

Отмечается, что для всех хвостохранилищ покрытие толщиной 0,25 м достаточно для снижения интенсивности гама-излучения до уровня, близкого к фоновому значению. Ситуация с поверхностной плотностью потока радона (ППР) требует дополнительного анализа. Известно, что ППР зависит от толщины слоя покрытия. Радон относится к классу благородных газов. Он не вступает в сколько-нибудь значимые химические реакции с элементами покрывающего слоя.

Таким образом, снижение его активности может быть представлено как радиоактивный распад в процессе миграции. В соответствии с законом радиоактивного распада, активность A спустя время t определяется выражением:

$$A = A_0 \cdot e^{-t/T}, \quad (3.1)$$

где: A_0 – начальная активность; T – период полураспада радиоактивного элемента (для ^{226}Rn $T=3.8235$ сут.).

Отсюда могут быть рассчитаны время (t) и скорость миграции (v):

$$t = - T \cdot \ln (A / A_0) / \ln 2, \quad (3.2)$$

$v = d / t$, где: d – мощность слоя; v – эффективная скорость миграции.

В формуле (3.2) отношение активностей может быть заменено отношением начальной и конечной плотностей потока радона, поскольку эти величины связаны прямой зависимостью. На рисунке 3.28 показаны значения ППР, полученные расчетным путем.

Для расчета мощности консервирующего слоя необходимо определить минимальное время, необходимое для распада радона до концентраций, гарантирующих соблюдение норм СП ЛКП-91. В качестве начальной ППР принята средняя плотность потока, равная $1,38 \text{ Бк/м}^2 \cdot \text{с}$, полученная при опытном опробовании отходов.

Конечная плотность потока регламентируется СП ЛКП-91 и должна составлять не более $0,1 \text{ Бк/м}^2 \cdot \text{с}$. Исходя из этих условий, минимальное время $t_{\min} = 31,5$ сут. Минимальная мощность слоя определяется как: $d = v t_{\min}$.

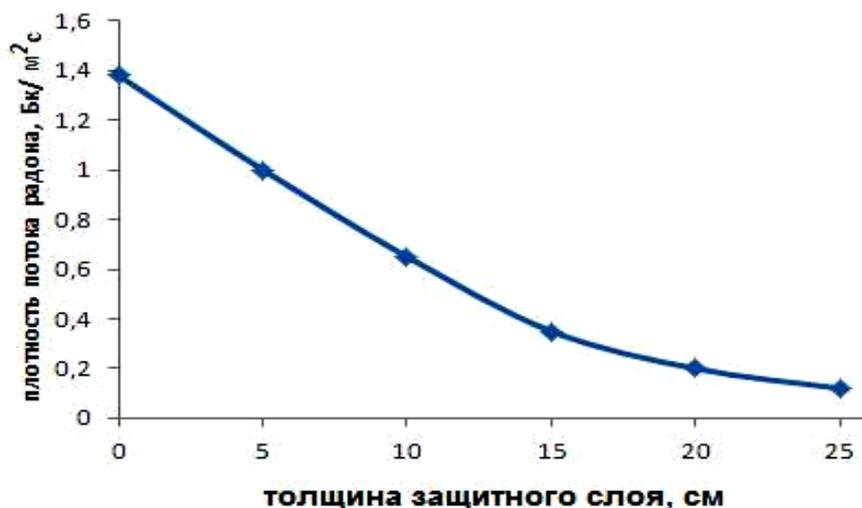


Рисунок 3.28. Расчетные и экспериментальные значения ППР в зависимости от толщины перекрывающего слоя.

В таблице 3.24 приведены результаты расчета минимально необходимой толщины консервирующего слоя в зависимости от плотности потока радона.

Таблица 3.24

Минимальная мощность консервирующего слоя по параметру радоновыделения

Параметр	Класс < 0,075 мм
Модельное время миграции (мощность $M=0.1$ м), сут.	24,5
Эффективная скорость миграции, м/сут.	0,01
Минимальная мощность консервирующего слоя, м	0,25

Сравнивая результаты таблиц 3.23 и 3.24, можно сделать вывод, что основным фактором, определяющим толщину консервирующего слоя, является плотность потока радона. В этих условиях представляет интерес не только параметр средней плотности потока радона, но и данные о распределении ППР по площади хвостохранилища. Возможно, что на некоторых участках защитный слой не будет достаточно эффективен, тогда как на других его толщина будет избыточна. Этот вопрос особенно актуален для хвостохранилищ большой площади со значительным диапазоном изменения ППР.

Полученные расчеты могут быть использованы на этапе предварительного проектирования рекультивационных работ на хвостохранилищах.

Непосредственно перед консервацией хвостохранилища, используя данную методику, уточняются такие параметры как интенсивность гамма-излучения, плотность потока радона, фракционный состав и поглощающая способность покрывающего грунта [203, 204].

3.6. Основные закономерности сорбции урана из урансодержащих шахтных и дренажных вод [239]

В процессах очистки природных вод важное значение имеют и молекулярная, и ионная сорбции. Помимо своей главной задачи – извлечения из воды нежелательных примесей – адсорбирующее вещество (адсорбент) выполняет функции катализатора, так как молекулярные и ионные реакции на поверхности раздела протекают обычно значительно быстрее, чем в объеме среды. Это объясняется увеличением концентраций молекул и ионов, их ориентацией, ослаблением связей между отдельными атомами.

Силы, обуславливающие химическую адсорбцию (хемосорбцию), - специфически валентные. С повышением температуры среды хемосорбция, требующая значительной энергии активации, возрастает. Соединения, образующиеся при хемосорбции на поверхности раздела фаз, нельзя рассматривать как новое вещество, так как, несмотря на возникновение химических связей, поверхностные атомы адсорбента продолжают сохранять связь с остальными его атомами.

Провести резкую границу между физической и химической адсорбцией во многих случаях довольно трудно: адсорбция одних и тех же веществ на одном и том же адсорбенте в одних условиях может иметь физический, в других – химический характер. В частности, повышение температуры снижает физическую, но увеличивает химическую адсорбцию.

Кинетические кривые процесса сорбции урана со скорлупы урюка при разных температурах является доказательством тому, что с повышением

температуры увеличивается степень извлечения урана (рисунок 3.29). При этом величина энергии активации процесса сорбции урана составляет 6,16 кДж/моль.

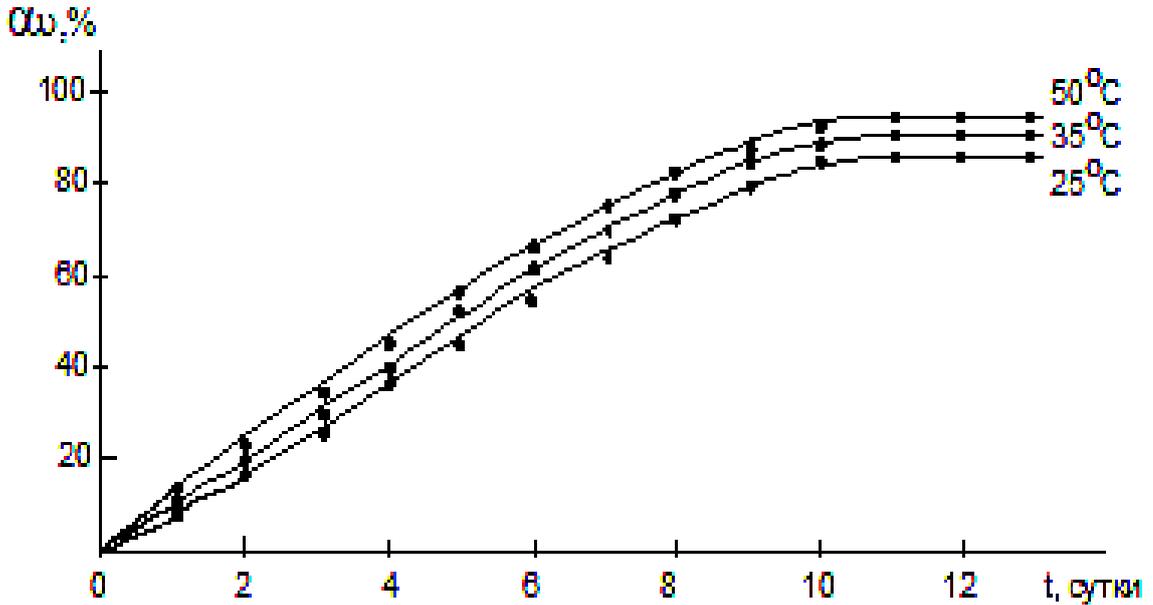
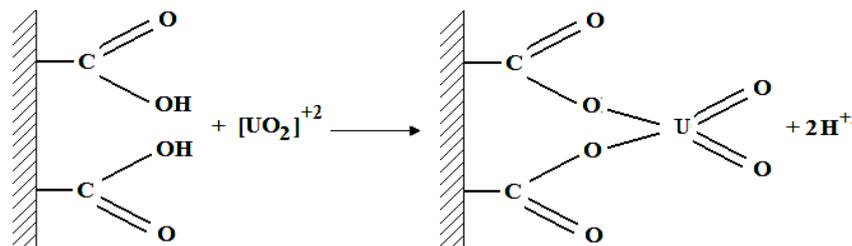


Рисунок 3.29. Зависимости сорбции урана от продолжительности процесса (Размер частиц скорлупы \varnothing 2 мм.)

В процессе сорбции величина pH раствора достоверно снижалась. Этот факт, как и вытеснение с поверхности сорбента водорода с ионами урана, доказывает ионообменный характер сорбции катионов металлов. Химизм ионного обмена может быть представлен следующей схемой:



Еще одно подтверждение ионообменного характера сорбции катионов урана дает анализ ИК-спектров скорлупы грецкого ореха до и после его контакта с урансодержащей водой (рисунок 3.30).

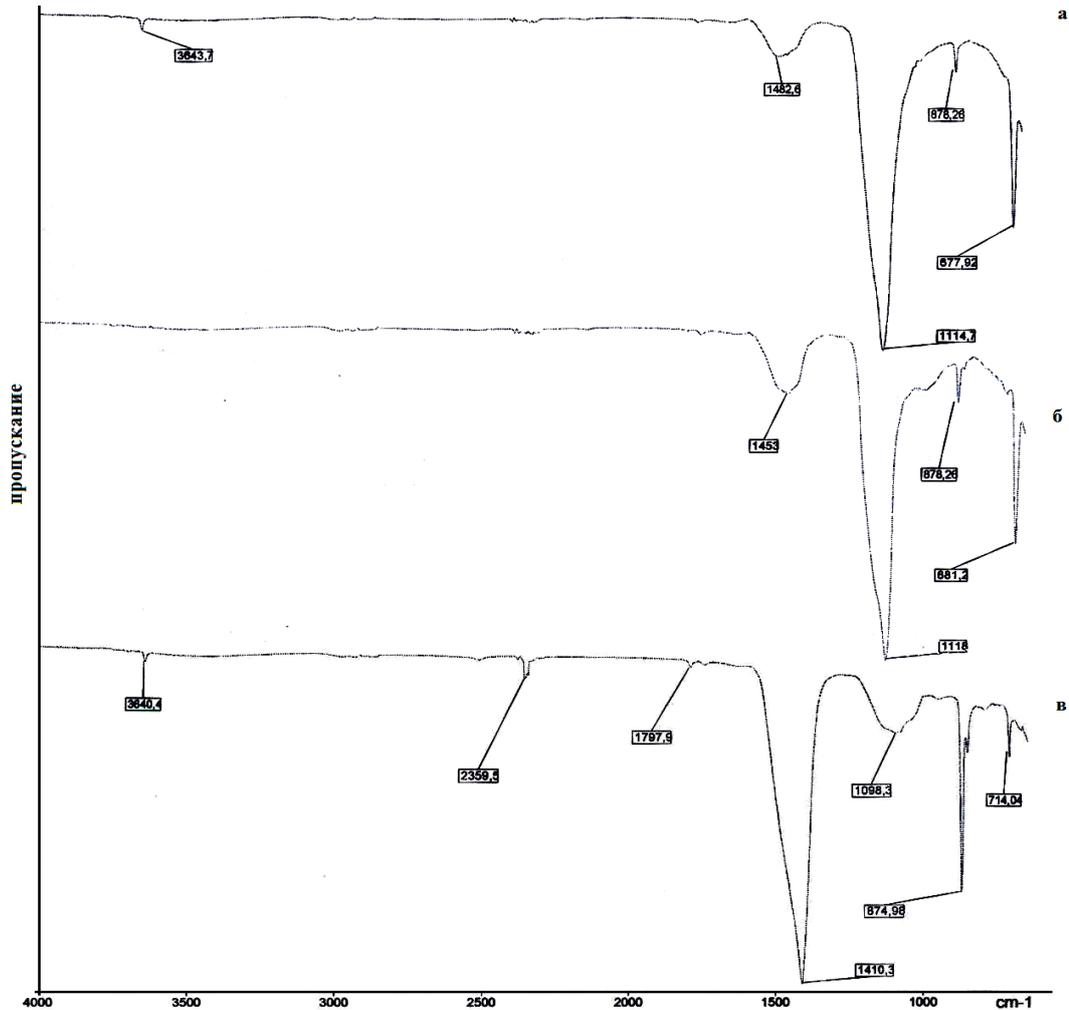


Рисунок 3.30. ИК-спектр сорбента, насыщенного ураном, после обжига ($T_{\text{обж}}=600^{\circ}\text{C}$): а – скорлупа урюка; б – скорлупа грецкого ореха; в – шишки арчи.

Отличия от ИК-спектра исходного сорбента невелики: интенсивности полос пропускания, обусловленные валентными колебаниями СН-связей в алифатических цепях, а также наличием –ОН-группы, практически не меняются. Интенсивность пропускания –С=О-группы также практически не изменилась по сравнению с ИК-спектром исходного сорбента, но её положение сместилось. Смещение произошло в низкочастотную область $1620,5\text{ см}^{-1}$, что по литературным данным свидетельствует об ионизации функциональной группы и замещении иона водорода на ион металла.

Изучение сорбционной емкости сорбентов из растительного сырья, показывает, что шишки арчи обладают большой сорбционной емкостью (рисунок 3.31).

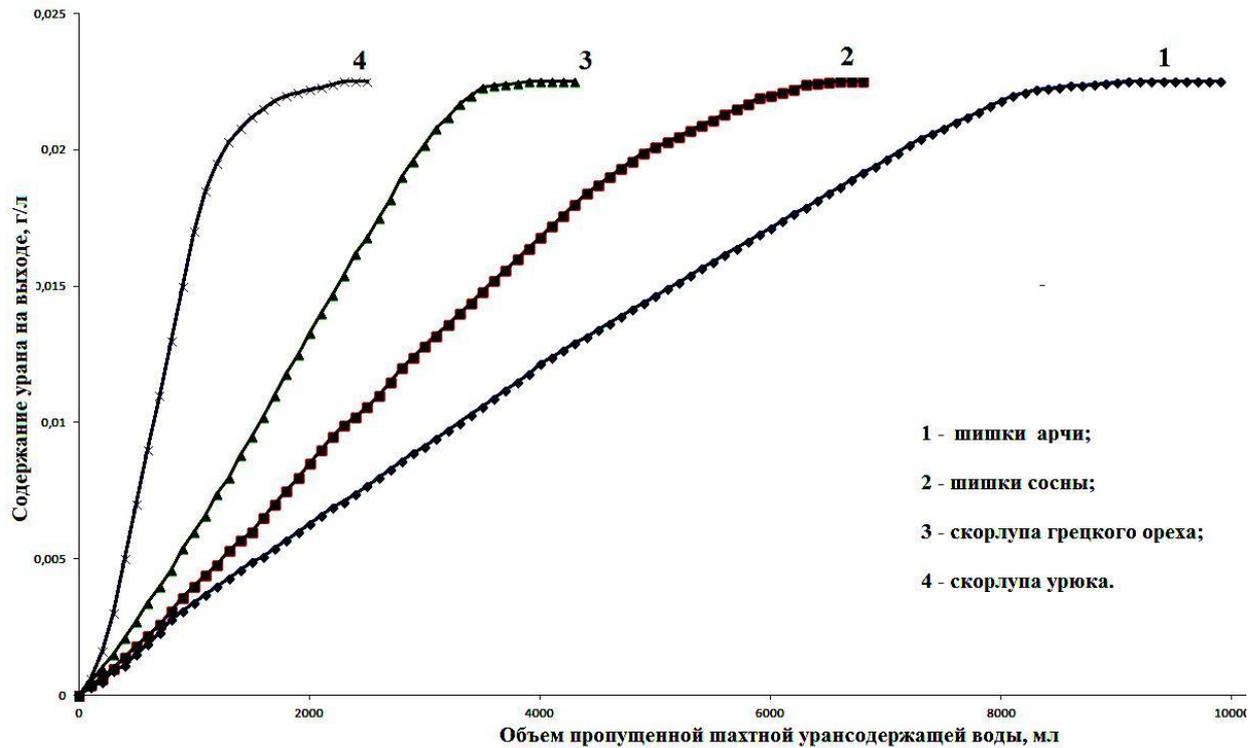


Рисунок 3.31. Зависимость содержания урана на выходе от объёма пропущенной воды через сорбент из растительного сырья.

Однако, время насыщения сорбента из шишек арчи (90 дней) намного больше, чем для остальных природных сорбентов (таблица 3.25).

Таблица 3.25

Сравнительная характеристика природных сорбентов

Наименование сорбентов	Сорбционная ёмкость материала, кг	Время насыщения ураном, сутки	Количество урана при 90 дневном насыщении, кг
Шишки арчи	10	90	10,0
Шишки сосны	6,5	50	11,7
Скорлупа ореха	3,2	25	11,5
Скорлупа урюка	1,5	12	11,3

Анализ данных показал, что скорлупа урюка за один тот же период времени (90 дней) превосходит перечисленные выше природные сорбенты [205-213].

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХВОСТОВ УРАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

4.1. Характеристика хвостохранилищ Таджикистана [182, 184, 239]

4.1.1. Дигмайское хвостохранилище

Дигмайское хвостохранилище является самым крупным и расположено на территории Б. Гафуровского района на Дигмайской возвышенности на расстоянии 1,5 км от ближайшего населённого пункта – посёлка Гоziён, от г.Худжанда – на расстоянии 10 км. Занимаемая площадь 90 гектаров, в нём накоплено 21 миллион тонн рудных отходов уранового производства, 500 тысяч тонн забалансовой руды урана и 5,7 миллионов тонн отходов переработки ванадийсодержащего сырья [1, 2].

В эксплуатацию введено в 1963 году. Хвостохранилище находится на высоте 485 метров над уровнем моря. Скорость ветра на объекте достигает 15-20 метров в секунду. Среднегодовая температура составляет +18°C.

Дамба хвостохранилища возведена из нейтрального грунта, затем наращивалась за счёт песков перерабатываемой урановой руды.

Гранулометрический состав хвостов Дигмайского хвостохранилища приведен в таблице 4.1. Химический состав: сульфаты, карбонаты и нитраты (таблица 4.2). Среда хвостов кислая, pH-5-6. Суммарная активность равняется 4218 Кюри. Годовой выброс радона с поверхности составляет 270-300 Ки/год. Средняя мощность гамма-излучения на поверхности – до 1360 мкР/час. Распределение содержания долгоживущих радионуклидов приведено в таблице 4.3.

Таблица 4.1

Гранулометрический состав хвостов Дигмайского хвостохранилища

> +1 мм	до 1%
-1+0.314 мм	до 7%
-0,314+0.1 мм	до 10%
-0,1+0.074 мм	до 15%
< 0.074 мм	илы 65%

Таблица 4.2

Химический состав хвостов

U ²³⁸ , %	Fe, %	Ca, %	Кварц и другие элементы, %
0,003-0,006	5-7	8-12	80-90

Таблица 4.3

Распределение содержания долгоживущих радионуклидов

Радионуклиды	Содержание, Бк/кг	
	от	до
Ra-226	1468	3397
Th-232	33	133
K-40	592	5957

Поверхность хвостохранилища не защищена. Имеются 20 наблюдательных скважин, которые в настоящее время действуют частично. Имеется дренажная система. Система водоотвода отсутствует.

Схема Дигмайского хвостохранилища Таджикистана представлена на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1. Схема Дигмайского хвостохранилища Таджикистана.

4.1.2. Адрасманское хвостохранилище [239]

Адрасманское хвостохранилище находится в Кармазарских горах на высоте 1500 метров над уровнем моря. Расстояние до города Худжанда – 70 километров. Хвостохранилище намывное, расположено в сае, имеющем крутые обрывистые склоны. Образовалось в процессе переработки урансодержащих руд с 1945-1955 гг. С 1992-1993 гг. были начаты работы по перезахоронению более мелких разрозненных хвостохранилищ в одно.

Общий объем радиоактивных отходов составляет 400 тысяч тонн. Занимает площадь 3,2 га. Климатические условия заметно отличаются от хвостохранилищ, которые находятся на равнине. Среднегодовое количество осадков в районе Адрасманского хвостохранилища не превышает 600 мм. Пионерская дамба сложена щебнисто-древесными грунтами с суглинистым заполнителем. Среда хвостов кисло-щелочная, рН=6-8.

Гранулометрический состав хвостов Адрасманского хвостохранилища приведен в таблице 4.4; химический состав - в таблице 4.5.

Гранулометрический состав хвостов Адрасманского хвостохранилища

< +1 мм	до 1%
-1+0.314 мм	до 10%
-0.314+0.1 мм	до 15%
-0.1+0.074 мм	до 20%
< 0.074 мм	илы 50%

Таблица 4.5

Химический состав хвостов

U ²³⁸ , %	Fe, %	Ca, %	Кварц и другие элементы, %
0,02-0,08	5-7	10-15	85-95

Суммарная активность составляет 160 Кюри. Мощность гамма-излучения в теле хвостохранилища составляет от 50 до 15000 мкР/час. На поверхности мощность гамма-излучения составляет от 85 до 125 мкР/час. Общегодовой выброс радона до консервации – 82,9 Кюри/год, после консервации – 6,5-7 Кюри/год. Распределение содержания долгоживущих радионуклидов представлено в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Распределение содержания долгоживущих радионуклидов

Радионуклиды	Содержание, Бк/кг	
	от	до
Ra-226	2849	29677
Th-232	88	342
K-40	1126	1812

Поверхность хвостохранилища засыпана слоем отвальных пород Адрасманского свинцового комбината. Вследствие отсутствия средств, работы по рекультивации и захоронению хвостов приостановлены. Из-за ливне-паводковых

вод на поверхности хвостохранилища происходит эрозия. Отсутствует система водоотвода. Отсутствуют наблюдательные скважины. Территория более мелких разрозненных хвостохранилищ, которые были убраны, и оставшиеся загрязненные участки нуждаются в полной рекультивации.

В 80-х годах прошлого века часть хвостов хранилища была привезена и переработана в Чкаловском Горно-металлургическом заводе. Схема Адрасманского хвостохранилища Таджикистана представлена на рисунке 4.2.



Рисунок 4.2. Схема Адрасманского хвостохранилища Таджикистана.

4.1.3. Хвостохранилище г.Чкаловска (Карта 1-9) [239]

Хвостохранилище г.Чкаловска расположено в промышленной зоне в 200 м от гидрометаллургического завода. Состоит из девяти намывных карт и называется «Карта 1-9». Находится в 5 км от города Худжанда. Площадь составляет 18 га. Санитарно-защитная зона равна 50 м.

В эксплуатации находилось с 1945 по 1963 гг. За время эксплуатации накоплено 4 млн. тонн радиоактивных отходов от гидрометаллургической переработки урана. Хвостохранилище относится к категории «частично законсервированные». В санитарной зоне расположены хлопковые поля Б.Гафуровского района и проходят отводы Ферганского канала. Климат в районе

хвостохранилища умеренный. Скорость западного ветра усиленная и достигает 10-15 м/сек. Среднегодовая температура воздуха +20°С. Среднегодовое количество осадков не превышает 400 мм. Среда хвостов кислая, рН=5-6. Гранулометрический состав хвостов представлен в таблице 4.7, химический состав хвостов – в таблице 4.8.

Таблица 4.7

Гранулометрический состав хвостов хвостохранилища г.Чкаловска (Карта 1-9)

< +1 мм	до 1%
-1+0.314 мм	до 10%
-0.314+0.1 мм	до 15%
-0.1+0.074 мм	до 20%
< 0.074 мм	илы 50%

Таблица 4.8

Химический состав хвостов

U ²³⁸ , %	Fe, %	Ca, %	Кварц и другие элементы, %
0,009-0,021	5-7	10-15	85-95

Суммарная активность равна 779 Кюри. Мощность гамма-излучения на поверхности составляет 155-275 мкР/час. Распределение содержания долгоживущих радионуклидов приведено в таблице 4.9.

Схема хвостохранилища г.Чкаловска (Карта 1-9) представлена на рисунке 4.3.

Таблица 4.9

Распределение содержания долгоживущих радионуклидов

Радионуклиды	Содержание, Бк/кг	
	от	до
Ra-226	2490	42760
Th-232	88	560
K-40	2660	6840



Рисунок 4.3. Схема хвостохранилища г.Чкаловска (Карта 1-9).

В 1975 году поверхность хвостохранилища засыпалась галечником толщиной до 1 метра. Отсутствует система водоотвода. Имеется 13 наблюдательных скважин.

4.1.4. Худжандское хвостохранилище [239]

Худжандское хвостохранилище расположено в горах Могол-Тау в 1,5 км от г.Худжанда на высоте 500 метров над уровнем моря. Радиоактивные материалы сосредоточены в четырех отвалах, образовавшихся при проходке штолен над урановым месторождением Киик-Тал. Радиоактивные отвалы занимают площадь 6 га. Характеристика шахтных вод, вытекающих из штольни №2, представлена на рисунке 4.10.

Общее количество отвалов составляет 400 тысяч тонн. Отвалы находятся в ложине между горными хребтами Могол-Тау. Климат района умеренный, ветры слабые. Среднегодовая температура составляет +25 °С. Среднегодовое количество

осадков не превышает 500 мм. Состав отвалов состоит из суглино-галечных горных пород. Содержание урана в отвалах от 0,09 до 0,010%. Суммарная активность составляет 11 Кюри. Мощность гамма-излучения – 70-80 мкР/час. Распределение содержания долгоживущих радионуклидов представлено в таблице 4.11. Среднегодовой выброс радона с поверхности отвалов оценивается в 3-3,5 Кюри/год. Отвалы нуждаются в засыпке их поверхности суглинком для снижения выброса радона в атмосферу. Схема Худжандского хвостохранилища приведена на рисунке 4.4.

Таблица 4.10

Характеристика шахтных вод, вытекающих из штольни №2

Уран, мг/л	Среда	Количество, м ³ /час
25-30	pH=7	4-5

Таблица 4.11

Распределение содержания долгоживущих радионуклидов

Радионуклиды	Содержание, Бк/кг	
	от	до
Ra-226	110	168
Th-232	36	68
K-40	560	912

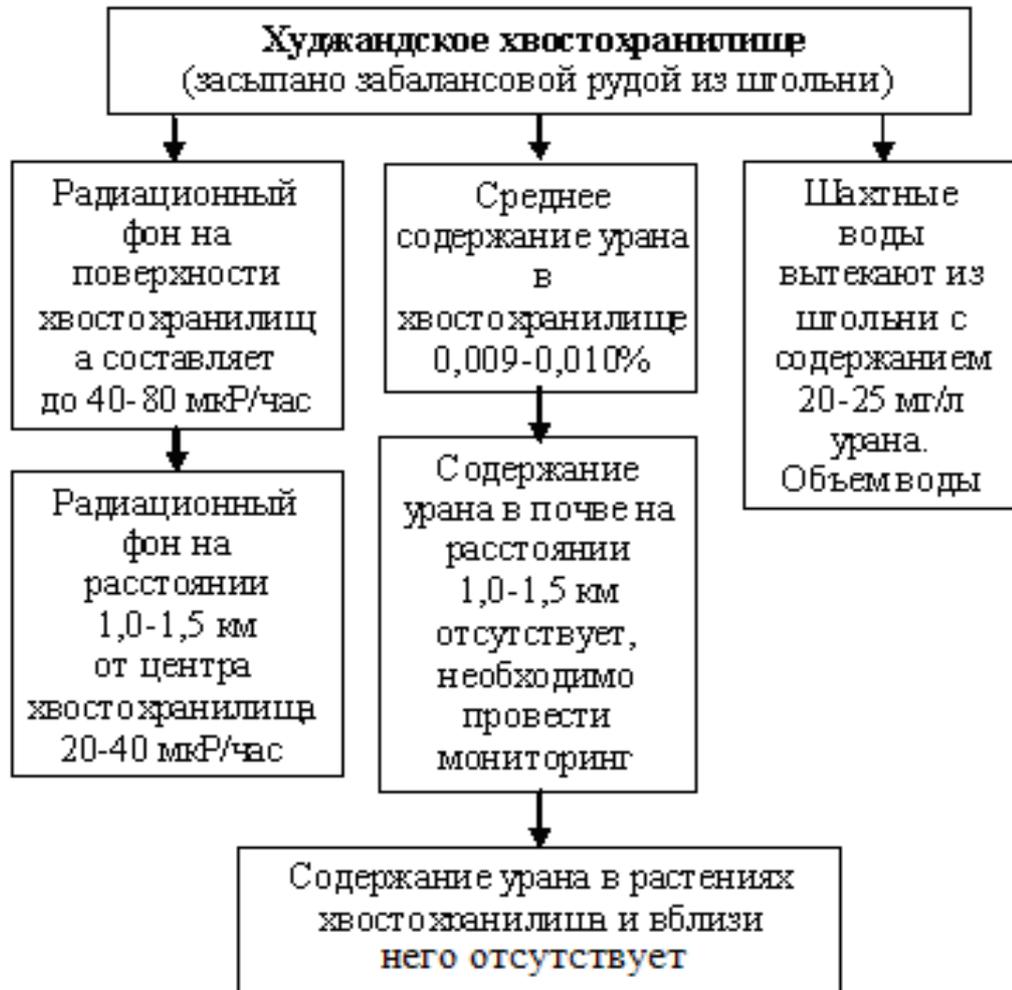


Рисунок 4.4. Схема Худжандского хвостохранилища.

На месторождении Киик-Тал сохранились значительные запасы урана, что является основанием для постановки вопроса о продолжении его разработки.

4.1.5. Радиоактивные отходы г.Истиклола [239]

Истиклолский рудник состоит из пяти хвостохранилищ. Отходы образовались в период с 1945 по 1965 гг. от двух гидрометаллургических заводов и двух обогатительных фабрик по добыче урана. Рудник «Табошар» был основной сырьевой базой ГУП «Таджикредмет» (Ленинабадского Горно-химического комбината). Добыча урановых руд велась как открытым способом (Карьер №1), так и из шахт. Хвостохранилище и хранилище бедных руд

находятся в Кураминском хребте, около г.Истиклола на высоте 1300-1500 метров над уровнем моря. Расстояние до г.Худжанда – 35 км. Все хвостохранилища, за исключением отходов «Фабрики бедных руд», относятся к категории «законсервированные».

Общая площадь составляет 50 гектаров. Диаметр карьера – 1000 м. Глубина карьера – 1200 м. Общий объем радиоактивных отходов составляет 15 млн. тонн. Карьер заполнен наполовину водой, содержание урана в которой составляет 3-5 мг/л. Климатические условия горные, с умеренным ветром. Среднегодовая температура воздуха +15°С. Среднегодовое количество осадков не превышает 700 мм. Среда хвостов кислая, рН=5-6.

Сведения о хвостохранилищах рудника Истиклол приведены в таблице 4.12. Гранулометрический состав хвостов Истиклолского рудника приведен в таблице 4.13, химический состав хвостов – в таблице 4.14.

Таблица 4.12

Сведения о хвостохранилищах рудника Истиклол

Наименование	Месторасположение хвостохранилища, удалённость от ближайшего населённого пункта и период эксплуатации	Санитарно-защитная зона, м / Площадь, га	Мощность дозы в зоне наблюдения, мкР/час	Характеристика изоляции	Количество хранящихся отходов, тонн
Хвостохранилище I-II	г. Истиклол, 2 км, 1945-1959 гг.	50,0/25,0	40-60	Грунт 0,7-1 м	1,7 x 10 ⁶
Хвостохранилище III	г. Истиклол, 0,5 км, 1947-1963 гг.	50,0/12,0	40-60	Грунт 0,7-1 м	2,0 x 10 ⁶
Хвостохранилище IV	г. Истиклол, 1 км, 1949-1965 гг.	50,0/19,0	40-60	Грунт 0,7-1 м	4,2 x 10 ⁶
Хвостохранилище цеха №3	г. Истиклол, 3 км, 1949-1965 гг.	50,0/3,0	40-60	Грунт 0,7-1 м	1,2 x 10 ⁶
Хранилище «Отходы бедных руд»	г. Истиклол, 4 км, 1950-1965 гг.	50,0/4,0	100-250	Открытое	2,03 x 10 ⁶

Гранулометрический состав хвостов истиклолского рудника

> +1 мм	до 1%
-1+0.314 мм	до 8%
-0.314+0.1 мм	до 10%
-0.1+0.074 мм	до 15%
< 0.074 мм	или 65%

Таблица 4.14

Химический состав хвостов

U ²³⁸ , %	Fe, %	Ca, %	Кварц и другие элементы, %
0,009-0,025	3-5	8-10	80-95

Суммарная активность равна 1228 Кюри. Мощность гамма-излучения на поверхности хвостохранилища составляет 40-100 мкР/час. Распределение содержания долгоживущих радионуклидов представлено в таблице 4.15. Среднегодовой выброс радона с поверхности оценивается в 10,6 Ки/год.

Схемы хвостохранилищ Истиклолского рудника приведены на рисунках 4.5-4.9.

Таблица 4.15

Распределение содержания долгоживущих радионуклидов

Радионуклиды	Содержание, Бк/кг	
	от	до
Ra-226	12106	180120
Th-232	430	748
K-40	1112	1480



Рисунок 4.5. Схема Истиклолского хвостохранилища I-II.



Рисунок 4.6. Схема Истиклолского хвостохранилища III.



Рисунок 4.7. Схема Истиклолского хвостохранилища IV.



Рисунок 4.8. Схема Истиклолского хвостохранилища цеха №3.

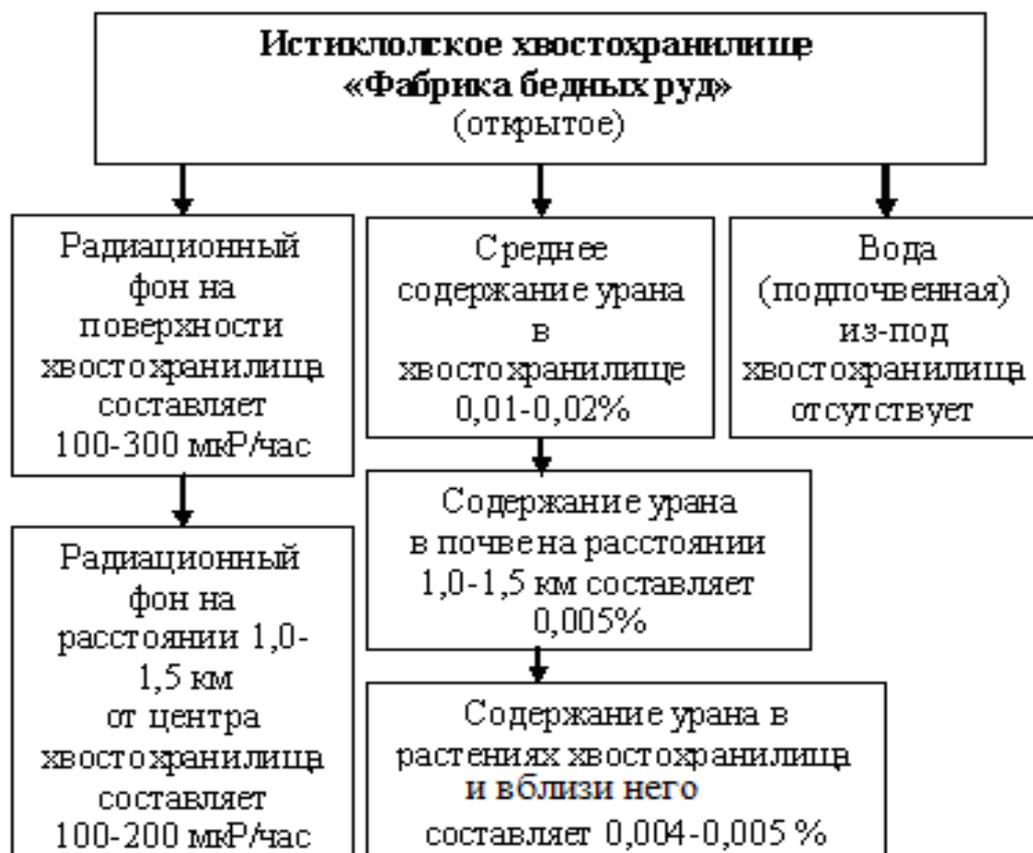


Рисунок 4.9. Схема Истиклолского хвостохранилища «Фабрика бедных руд».

Степень экологического риска хвостохранилищ Истиклолского рудника:

-имеют место случаи использования местным населением материала хвостохранилища для обваловки арыков;

-на территории хвостохранилища сооружены хозяйственные постройки и сделаны огороды;

-лов рыбы из карьера.

Для нормализации радиационной обстановки в промышленной зоне г.Истиклола необходима разработка специальной программы.

4.1.6. Гафуровское хвостохранилище [239]

Гафуровское хвостохранилище «Опытного завода» расположено в 10 км от областного центра г.Худжанда и не имеет санитарно-защитной зоны.

В санитарной зоне находятся жилые постройки и промышленные предприятия, которые имеют повышенный радиационный фон. Площадь хвостохранилища составляет 5 га. За время работы «Опытного завода» в 1945-1958 гг. урановые руды и концентраты, привозимые из Киргизии, Эстонии, Чехословакии и Китая, перерабатывали примитивным, то есть ручным методом. При этом накопилось 400 тыс. тонн радиоактивных отходов. Климат района расположения хвостохранилища резко не меняется. Среднегодовая температура составляет +20°C. Среднее годовое количество осадков не превышает 400 мм.

Гранулометрический состав хвостов Гафуровского хвостохранилища приведен в таблице 4.16, химический состав хвостов – в таблице 4.17, распределение содержания долгоживущих радионуклидов – в таблице 4.18.

Отличие минералогического и химического состава хвостохранилища от других заключается в том, что на опытном заводе извлечение урана составляло от 20 до 40%. Среда хвостов pH=2-4.

Таблица 4.16

Гранулометрический состав хвостов Гафуровского хвостохранилища

> +1 мм	до 2%
-1+0.314 мм	до 10%
-0.314+0.1 мм	до 16%
-0.1+0.074 мм	до 20%
< 0.074 мм	или 50%

Таблица 4.17

Химический состав хвостов (данные 1982 г.)

U ²³⁸ , %	Fe, %	Ca, %	Кварц и другие элементы, %
0,008-0,518	3-5	5-10	85-95

В 1963 году поверхность хвостохранилища была засыпана инертным грунтом толщиной до одного метра. В период с 1991 по 1992 годы были разработаны и реализованы мероприятия по его захоронению. Для захоронения использовался суглинок и галечник, которые относятся к нерадиоактивным материалам, что играет роль противорадиационного экрана, позволяющего

снизить интенсивность гамма-излучения и эксхалацию радона до нормативных значений. Толщина суглинка на поверхности составляет до двух метров.

Таблица 4.18

Распределение содержания долгоживущих радионуклидов

Радионуклиды	Содержание, Бк/кг	
	от	до
Ra-226	5732	217540
Th-232	0,18	23,80
Po-201	2,46	86,52
Pb-210	2,20	85,70
K-40	92	5892

В настоящее время значение интенсивности гамма-излучения на поверхности консервирующего слоя составляет 20-25 мкР/ч. В соответствии с санитарными правилами, хвостохранилище не относится к категории «захороненные», так как проект не выполнен до конца. Отсутствует система водоотвода. Имеется четыре наблюдательные скважины. Химические анализы, проведенные в 2007 г., показали на уменьшение содержания урана в хвостохранилище до 0,008-0,03%. Снижение содержания урана связано, по-видимому, с действием подземных вод.

Схема Гафуровского хвостохранилища представлена на рисунке 4.10.

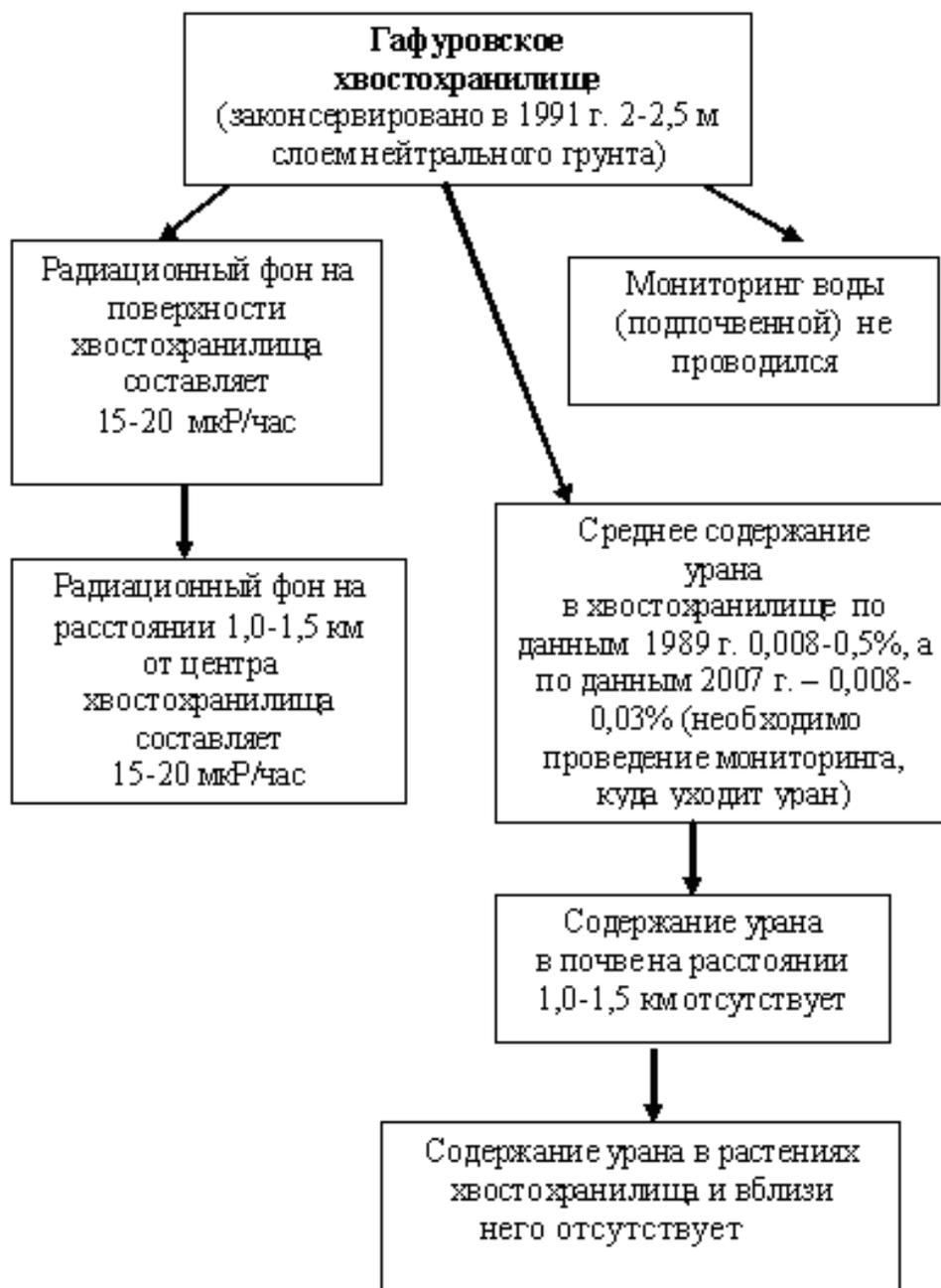


Рисунок 4.10. Схема Гафуровского хвостохранилища.

Как видно из анализа состояния хвостохранилищ Таджикистана, содержание урана в хвостохранилище г.Чкаловска (Карта 1-9) составляет 0,009-0,021%, в хвостохранилище г.Истиклола также составляет 0,01-0,025%. Исходя из этого, нами предложена вторичная переработка отходов урановой промышленности Таджикистана [180-185].

Таким образом, на основании проведенных исследований и паспортизации всех хвостохранилищ Согдийской области установлено, что наиболее

перспективными для вторичной переработки являются отходы Истиклолского и Чкаловского хвостохранилищ.

Исследовано инженерно-геологическое состояние и содержание радионуклидов в радиоактивных отходах указанных хвостохранилищ. Установлено, что рассматриваемые отходы по радиоактивности являются слабоактивными и их легко можно вторично перерабатывать с целью получения закиси-оксида урана.

Установлено, что отходы с содержанием урана от 0,01 до 0,1% можно перерабатывать, минуя операции дробления, измельчения, сгущения, классификации, сорбции и десорбции. Выход урана при этом составляет 90%. Найдены оптимальные параметры извлечения закиси-оксида урана из отходов уранодобывающей промышленности.

Разработана принципиальная технологическая схема переработки урановых отходов хвостохранилищ гг.Чкаловска и Истиклола, которая состоит из следующих операций: репульпация песков, выщелачивание, нейтрализация и довыщелачивание «бедных» песков, фильтрация, удаление кека, осаждение урана из раствора аммиаком, фильтрация и прокалка диураната. За счет наличия в старых отвалах нитратов и сульфатов железа возможно полное исключение использования окислителей [23, 31].

4.2. Характеристика проб, отобранных для исследований [178, 180]

Пробы с отвалов для лабораторных исследований были отобраны с разных высот и точек отвального поля. Взятие пробы песков соответствует отмеченным точкам на картах Чкаловского и Гафуровского хвостохранилищ (рисунок 4.11).

Для определения содержания естественных радионуклидов в захоронённых отходах по каждой скважине готовилась объединённая проба. Результаты гамма-спектрального и химического анализов приведены в таблице 4.19.

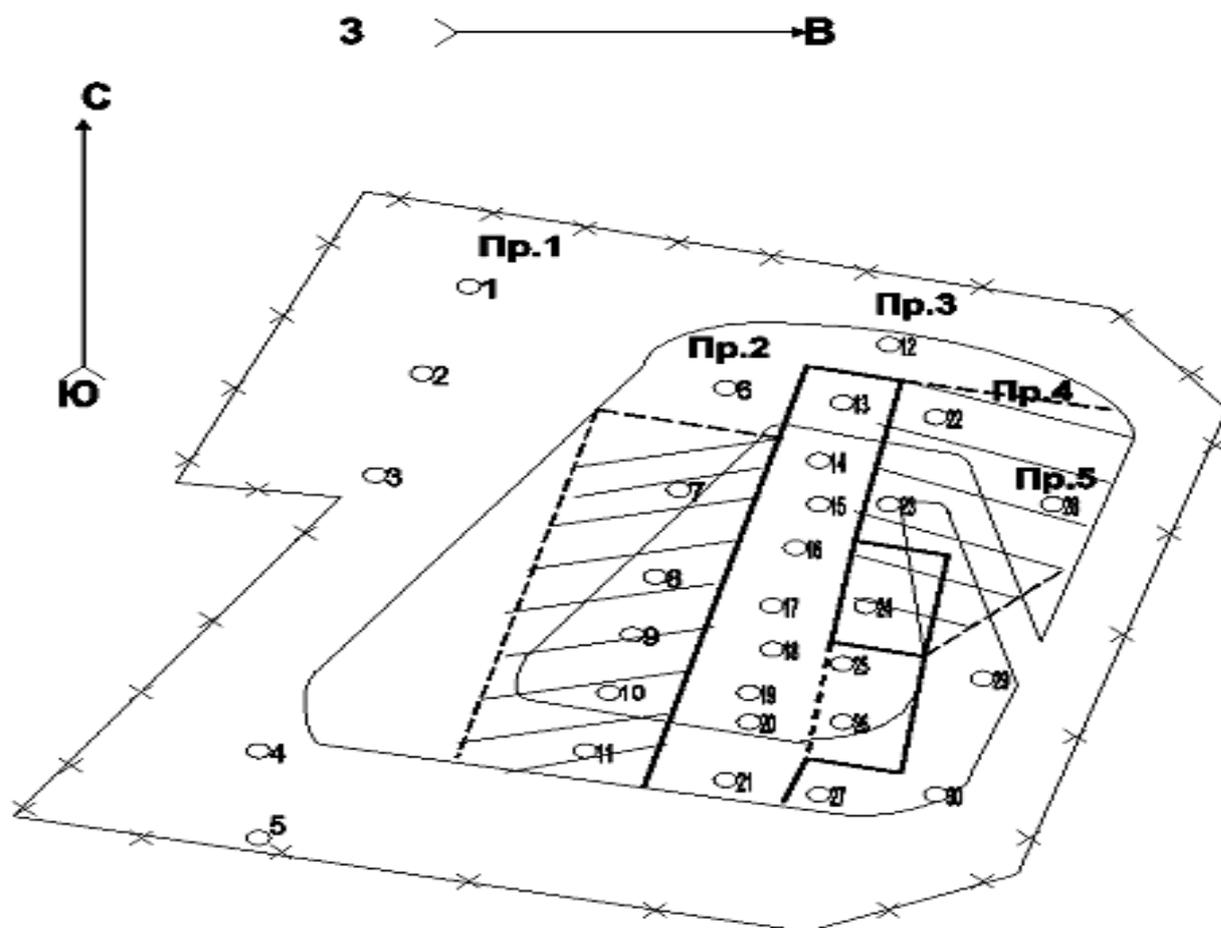


Рисунок 4.11. Схема расположения короткометражных скважин.

Таблица 4.19

Содержание естественных радионуклидов в радиоактивных отходах

Проба №	Содержание естественных радионуклидов, Бк/кг			$A_{эфф.}$, Бк/кг	U, %
	Ra-226	Th-232	K-40		
1	2	3	4	5	6
хвостохранилища г.Гафурова					
1.	122	16	88	150	0.002
2.	136	18	146	172	0.002
3.	142	22	182	186	0.003
4.	128	20	116	164	0.003
5.	120	17	92	150	0.002
6.	11260	70	2606	11776	0.008
7.	12264	63	3774	12670	0.008

8.	13408	143	5886	14096	0.016
9.	13100	104	4706	13630	0.014
10.	12650	118	4926	13224	0.010
11.	11465	81	2680	11800	0.012
12.	11442	76	2630	11768	0.012
13.	11810	33	592	11893	0.014
14.	12536	130	4862	12992	0.0135
15.	16100	188	5420	16760	0.492
16.	11764	64	1592	11983	0.238
17.	217540	68	1492	17961	0.518
18.	121200	267	6882	22135	0.328
19.	12588	122	4925	131170	0.312
20.	16530	134	5260	17152	0.168
21.	11200	81	2712	115536	0.346
22.	11712	66	1242	11904	0.014
23.	13246	138	3876	13756	0.015
24.	22529	120	4324	23054	0.011
25.	16420	232	5892	17225	0.176
26.	13204	138	4932	13804	0.100
27.	11245	112	4430	11760	0.010
28.	5732	76	1196	5933	0.010
29.	2486	82	2762	5828	0.008
30.	4306	98	2798	4672	0.008
хвостохранилища г. Чкаловска					
1	21103	262	4860	21886	0,016
2	21890	286	4720	22665	0,018
3	37740	326	5680	38650	0,031
4	42772	560	6840	44006	0,027
5	42760	488	6620	43962	0,027
6	12328	130	4862	12992	0,011
7	16260	190	5420	16760	0,013
8	24280	120	4340	23100	0,016
9	4830	102	2796	4672	0,012
10	2490	88	2660	5810	0,009

Анализ табличного материала показывает, что основной вклад в радиоактивность отходов вносит радий-226. На долю тория-232 и калия-40 приходится менее 1%. По суммарной удельной эффективной активности захоронённые отходы превышают нормативы для материалов третьего класса более чем в 10 раз [90].

Результаты определения естественных радионуклидов в пробах, отобранных на профиле №1, приняты в качестве фоновых. В этих пробах суммарная удельная эффективная активность не превышает 200 Бк/кг, но ниже норматива для материалов первого класса, на применение которых нет ограничений, и соответствует результатам, полученным для ненарушенных природных ландшафтов при выполнении геоэкологического картирования масштаба 1:50000 бассейна реки Сырдарья.

С целью изучения распределения радия-226 внутри хвостохранилища в семи скважинах, расположенных внутри хвостохранилища, выполнен гамма-каротаж. Его результаты (рисунок 4.12) свидетельствуют о чётко выраженной неоднородности распределения радия. В его строении по вертикали выделяются три характерные зоны.

Верхняя зона в интервале глубин от 1.5 до 3.5-4.0 м характеризуется максимумами гамма-активности от 4000-5500 мкР/ч (скв. 14, 15), до 8000-12000 мкР/ч (скв. 16, 17, 18). Активность на устьях скважин снижается до 10-40 мкР/ч. Интервал от 0 до 1.5.-2.0 м представлен нерадиоактивным материалом, состоящим из галечника из лёссовых суглинков и прослоя галечника в нижней его части мощностью до 0.5 м.

Средняя зона на глубину от 2.0 до 8.0-10.0 м характеризуется равномерным распределением радия. Радиоактивность материала зоны однородна по вертикали и возрастает от краевых скважин (500-600 мкР/ч) к центральным (до 2000 мкР/ч).

В нижней зоне (8-10 м до предельной глубины бурения) отмечаются локальные аномалии до 3000-3500 мкР/ч, что говорит о низкой степени

однородности радиоактивных отходов, слагающих этот интервал радиоактивных ОТХОДОВ.

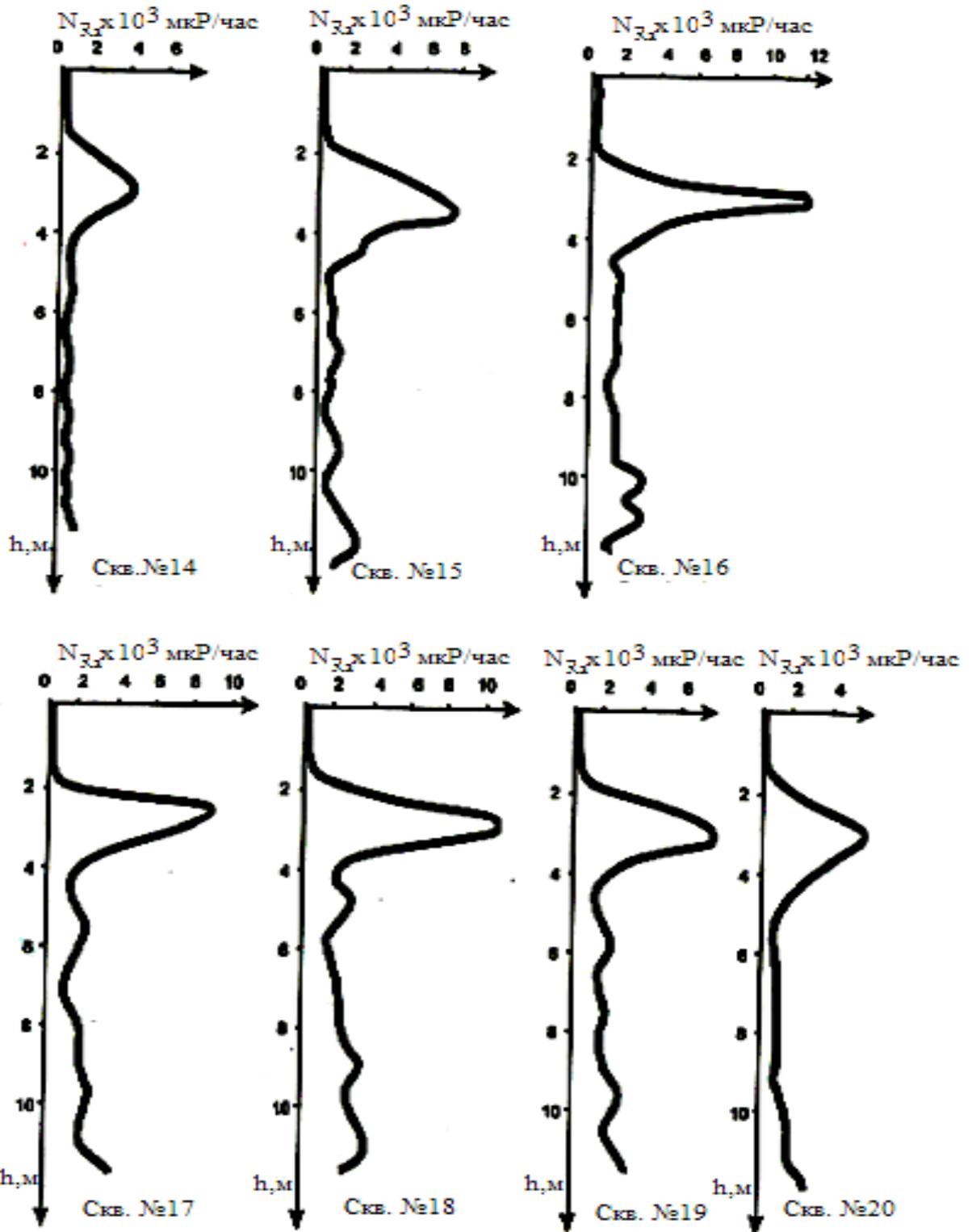


Рисунок 4.12. Гамма-каротаж короткометражных скважин хвостохранилища опытного завода г.Гафурова.

В таблице 4.20 приведены результаты определения в радиоактивных отходах содержания долгоживущих радионуклидов уранового ряда - торий-230, полоний-210, свинец-210 и рассчитанные для каждого из этих радионуклидов значения сдвигов равновесия относительно радия.

Таблица 4.20

Результаты определения тория-230, полония-210 и свинца-210

Наименование пробы		Содержание Th-230		Содержание Po-210		Содержание Pb-210	
		Бк/кг	Отнош. Th-Ra	Бк/кг	Отнош. Po-Ra	Бк/кг	Отнош. Pb-Ra
1		2	3	4	5	6	7
Скв. 8.	h 2	8.14	0.24	10.76	0.82	9.80	0.29
	h 4	6.12	0.18	10.68	0.91	9.10	0.26
	h 6	3.40	0.10	6.12	0.98	3.28	0.10
	h 8	1.60	0.15	3.28	0.90	4.12	0.13
	h 10	1.42	0.12	6.45	0.84	4.45	0.20
Скв. 9	h 2	22.12	0.71	58.54	0.92	48.68	0.86
	h 4	4.15	0.14	15.68	0.51	12.66	0.41
	h 6	3.68	0.12	8.74	0.48	7.05	0.23
	h 8	2.64	0.30	7.60	0.46	5.20	0.64
	h 10	4.88	0.33	12.52	0.86	10.86	0.78
Скв. 10	h 2	12.13	0.14	84.55	1.00	83.58	0.98
	h 4	1.18	0.08	10.14	1.00	9.75	0.80
	h 6	24.58	0.61	35.57	0.94	18.12	0.51
	h 8	2.41	0.20	11.54	0.91	8.91	0.78
	h 10	13.47	0.67	11.45	0.76	14.28	0.88
Скв. 14	h 2	6.04	0.42	12.47	0.86	8.80	0.61
	h 4	4.41	0.42	10.86	1.00	8.96	0.85
	h 6	1.32	0.31	4.79	1.00	4.06	0.94
	h 8	1.42	0.30	4.28	0.91	3.18	0.68
	h 10	2.60	0.36	6.45	0.88	4.65	0.64
Скв. 15	h 2	19.09	0.32	56.54	0.96	47.00	0.80
	h 4	4.05	0.28	14.63	1.00	12.35	0.85
	h 6	3.60	0.38	8.53	0.90	6.06	0.64
	h 8	2.70	0.38	7.59	1.00	5.15	0.72
	h 10	5.00	0.37	13.70	1.00	11.86	0.89

СКВ. 16	h 2	14.60	0.39	36.07	0.96	36.00	0.95
	h 4	4.41	0.39	9.56	0.85	11.32	1.00
	h 6	2.70	0.36	7.19	0.95	6.22	0.83
	h 8	6.30	0.45	13.75	0.99	8.87	0.64
	h 10	3.70	0.42	8.29	0.94	7.38	0.84
СКВ. 17	h 1	12.53	0.14	86.52	0.99	85.70	0.98
	h 2	33.80	0.91	37.43	1.00	19.00	0.51
	h 4	1.00	0.08	12.11	1.00	10.00	0.80
	h 6	1.68	0.17	9.62	0.96	6.70	0.66
	h 8	2.47	0.18	12.78	0.91	10.91	0.78
	h 10	15.49	0.97	12.15	0.76	14.00	0.88
СКВ. 18	h 2	32.03	0.68	49.48	1.00	33.67	0.72
	h 4	6.80	0.40	15.15	0.90	10.76	0.64
	h 6	3.70	0.39	9.20	1.00	7.70	0.81
	h 8	4.60	0.33	14.82	1.00	12.80	0.91
	h 10	5.30	0.33	15.66	1.00	13.40	0.84
СКВ. 19	h 2	10.35	0.25	40.64	0.97	35.00	0.83
	h 4	6.30	0.36	17.82	1.00	16.20	0.93
	h 6	2.80	0.32	8.05	0.91	6.70	0.76
	h 8	4.50	0.37	12.48	1.00	12.00	0.98
	h 10	6.90	0.43	14.90	0.92	13.90	0.86
СКВ. 20	h 2	17.20	0.38	39.28	0.87	40.00	0.89
	h 4	1.90	0.48	4.00	1.00	3.63	0.91
	h 6	2.80	0.31	9.33	1.00	7.50	0.83
	h 8	1.90	0.34	5.67	1.00	5.45	0.97
	h 10	2.45	0.27	9.12	1.000	7.38	0.85
СКВ. 21	h 2	0.22	0.10	2.46	0.95	2.30	0.88
	h 4	0.18	0.10	2.47	0.91	2.20	0.81
	h 6	0.30	0.10	3.37	1.00	3.50	1.00
	h 8	0.70	0.13	5.154	0.97	4.50	0.85
СКВ. 23	h 2	10.35	0.25	0.54	0.97	34.80	0.83
	h 4	6.42	0.36	18.02	1.00	16.10	0.93
	h 6	2.76	0.32	8.34	0.92	6.64	0.76
	h 8	4.42	0.38	12.68	1.00	11.88	0.98
	h 10	6.76	0.42	14.94	0.92	12.96	0.84
СКВ. 24	h 2	18.12	0.42	39.28	0.87	40.32	0.90
	h 4	1.90	0.46	3.85	0.99	3.68	0.92

	h 6	2.08	0.30	4.12	1.00	3.64	0.88
	h 8	2.80	0.32	9.36	1.00	7.82	0.83
	h 10	1.98	0.5	5.6	0.99	5.54	0.97
Скв. 25	h 2	31.80	0.67	37.13	0.98	18.90	0.51
	h 4	1.87	0.48	12.31	0.92	10.00	0.98
	h 6	1.86	0.47	9.26	0.95	7.60	0.76
	h 8	2.48	0.18	12.88	0.91	11.06	0.78
	h 10	14.49	0.57	12.15	0.76	14.15	0.90
Скв. 26	h 2	32.03	0.68	51.84	1.00	31.86	0.72
	h 4	8.60	0.54	15.15	0.90	10.56	0.64
	h 6	3.70	0.39	9.25	1.00	7.73	0.81
	h 8	6.40	0.40	15.12	0.90	12.78	0.74
	h 10	4.30	0.33	16.56	1.00	14.30	0.91

В таблице 4.21 даны диапазоны содержаний естественных радионуклидов и средние значения сдвигов равновесия. Содержание урана достигает от 0,008 до 0,518%.

Таблица 4.21

Распределение содержания долгоживущих радионуклидов

Радионуклиды	Содержание, Бк/кг		Средние сдвиги равновесия относительно радия
	от	до	
Th-230	0.18	23.80	0.35
Po-210	2.46	86.52	0.92
Pb-210	2.20	85.70	0.72

Как видно из таблиц 4.20 и 4.21, колебания содержаний естественных радионуклидов значительны. Вместе с тем анализ табличного материала показывает, что сдвиги равновесия относительно радия для каждого из радионуклидов довольно постоянны, а, следовательно, их распределение соответствует описанной выше зональности радия. Сравнительно низкое среднее значение отношения тория-230 к радю-226 связано с тем, что основная доля тория-230 в техническом цикле накапливалась в продукции. Полоний-210 и свинец-210 имеют значения сдвига радиоактивного равновесия, более близкие к 1,

поскольку накапливаются в ходе радиоактивного распада радия и формируют равновесную систему.

Инженерно-геологическое состояние Гафуровского хвостохранилища. В вертикальном разрезе хвостохранилища, составленном по данным бурения короткометражных скважин вдоль его длинной оси (скв. 11-21) (рисунок 4.13), выделяются 4 зоны, отличающиеся друг от друга характером слагающего материала.

Зона 1 представлена лёссовидными суглинками мощностью до 1.5 м, в подошве которого находится слой галечника мощностью до 1.5 м. Суглинки и галечники относятся к нерадиоактивным материалам и играют роль противорадиационного экрана, позволяющего снизить интенсивность гамма-излучения и эксхалляцию радона до нормативных значений.

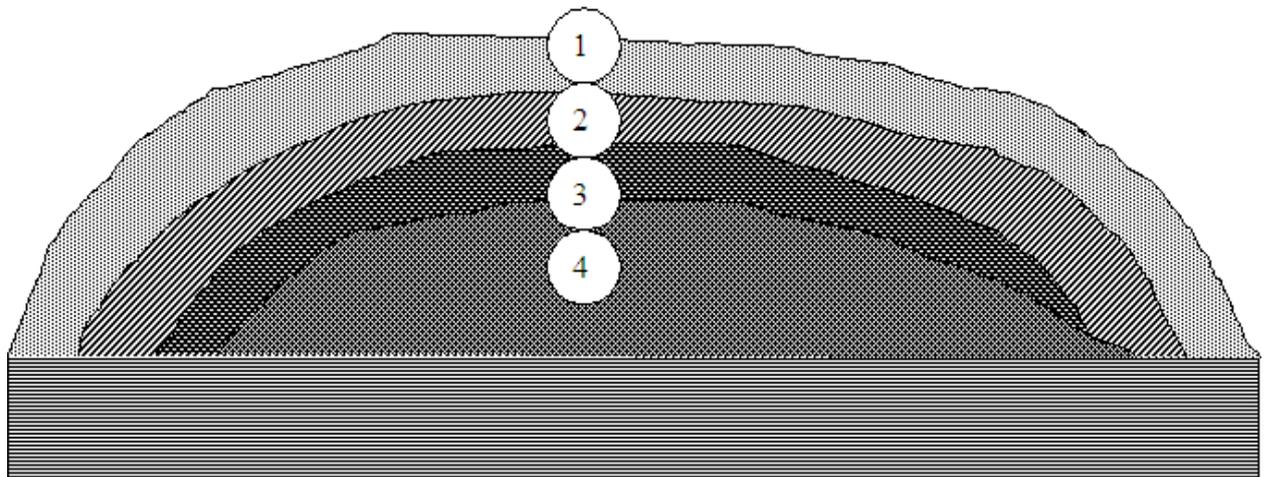


Рисунок 4.13. Инженерно-геологический разрез хвостохранилища г.Гафурова.

Зона 2 сложена песчаными фракциями радиоактивных отходов красноватых и коричневых оттенков с характерной структурой наслоения, соответствующей процессу намыва. Их естественная влажность составляет от 12 до 15%, плотность 1.48-1.64 г/см.³

Зона 3 в структуре захоронённых хвостов представлена глиноподобным тонкодисперсным материалом светлых оттенков (илами). Распространяется на глубину от 4.0-4.5 до 8-10 м. Влажность материала 20-40%, плотность 1.84-1.91 г/см³. Характер материала зоны 4 (от 8-10 м и до предельной глубины бурения 12 м) аналогичен материалу, слагающему зону 3. Но здесь отмечаются локальные радиоактивные аномалии от 3000-3500 мкР/час, что говорит о более низкой степени однородности хвостов по минеральному составу. Физико-механические свойства захоронённых отходов и нейтрального слоя представлены в таблице 4.22.

Таблица 4.22

Физико-механические свойства отходов Гафуровского хвостохранилища

Фракция	Влажность	Плотность, г/см ³	Плотность минеральн. части, г/см ³	Пористость, %	Угол внутреннего трения, φ ⁰	Сцепление, МПа	Коэф. сжимаемости мПа ⁻¹
Суглинистая (центр. слой)	4-6	-	2.60	-	-	-	-
Песчаная	12-15	1.48-1.64	-	34-44	20-25	0.012-0.04	0.4-0.08 (ρ=0.05-0.07 мПа)
Глинистая	20-40	1.84-1.91	2.6-2.74	50-60	0.003-0.02 (общее сопрот. сдвигу, мПа)		6.0-1.0 (ρ=0.01-0.15 мПа)

Инженерно-геологическое состояние хвостохранилища г.Чкаловска «Карта 1-9». В вертикальном разрезе хвостохранилища, составленном по данным бурения короткометражных скважин и технологии намыва складированного материала, выделяются три зоны (рисунок 4.14).

Физико-механические свойства хвостохранилища представлены в таблице 4.23.

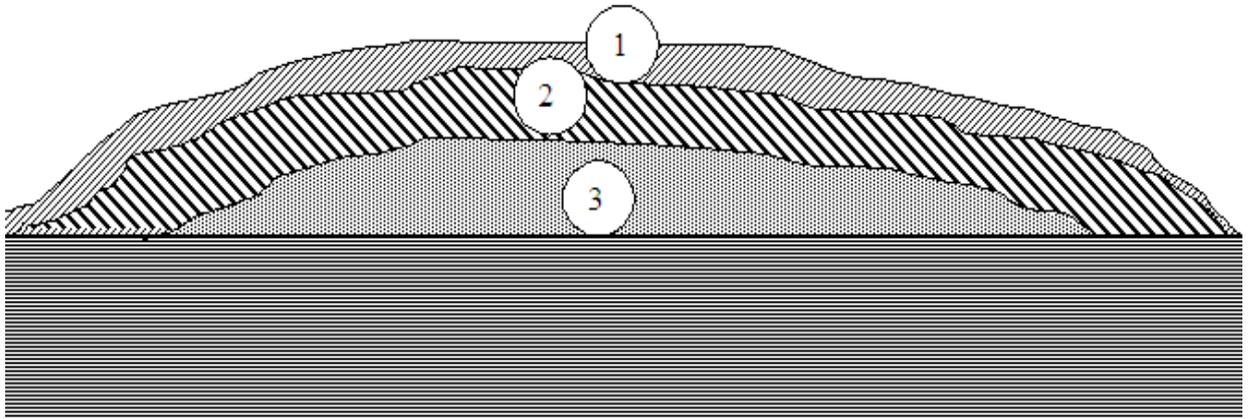


Рисунок 4.14. Инженерно-геологический разрез хвостохранилища г. Чкаловска.

Таблица 4.23

Физико-механические свойства отходов хвостохранилища г. Чкаловска

Фракция	Влажность, %	Плотность, г/см ³	Плотность минеральн. части, г/см ³	Пористость, %	Угол внутреннего трения, φ ⁰	Сцепление, МПа	Коефф. сжимаемости мПа ⁻¹
Суглинистая (центр. слой)	4-6	-	2.6- 2.7	-	-	-	-
Песчаная	10- 12	1.46- 1.70	-	30- 40	≈20	0.01- 0.04	0.4-0.06 (ρ=0.05-0.07 мПа)
Глинистая	15- 20	1.84- 1.90	2.6- 2.7	≈50	0.003-0.002 (общее сопрот. сдвигу, мПа)		1.0-6.0 (ρ=0.01-0.15 мПа)

По архивным данным ГУП «Гаджикредмет», объем переработанной руды в Гафуровском хвостохранилище составляет 400 тыс. тонн.

400 тыс. тонн × 0,28% = 1120 тонн закиси-оксида урана при 100% извлечении.

Извлечение урана по лабораторным данным, составляет 90%.

$1120 \text{ тонн} \times 0,90\% = 1008 \text{ тонн}$ закиси-оксида урана.

Таким образом, Гафуровское хвостохранилище содержит 1008 тонны закиси-оксида урана. Характеристика исходных проб (содержание урана, гранулометрический состав) приведена в таблице 4.24.

Общий объём Чкаловского хвостохранилища, которое рентабельно перерабатывалось совместно с песками Гафуровского хвостохранилища, составляет 800 тыс. тонн.

$800.000 \times 0,025\% = 200 \text{ тонн}$ закиси-оксида урана.

$200 \times 0,80\% = 160 \text{ тонн}$ закиси-оксида урана.

Таблица 4.24

Гранулометрический состав песков (исходных) Гафуровского (пробы 1-19) и Чкаловского (пробы 20-29) хвостохранилищ

Номер проб	Содержание урана в песках, %	Выход классов, %					
		Крупность классов, меш					
		-30 +48	-48 +80	-80 +100	-100 +150	-150 +200	-200
1	0.016	0,9	3,5	6,8	18,2	29,6	41,0
2	0.014	3,7	6,6	0,5	26,0	44,0	19,1
3	0.010	37,4	6,8	6,8	25,5	8,7	6,8
4	0.012	15,3	2,4	19,6	5,5	6,9	5,9
5	0.012	0,7	5,7	4,3	-	37,1	52,5
6	0.014	0,3	3,8	2,6	-	25,5	67,8
7	0.0135	0,9	5,8	3,6	-	24,7	65,0
8	0.492	4,3	20,6	7,2	-	31,9	36,0
9	0.238	9,1	18,6	8,1	13,2	15,0	34,3
10	0.518	15,3	2,4	9,6	5,5	6,9	60,3
11	0.328	0,3	3,8	2,6	-	25,5	67,8
12	0.312	0,9	5,8	3,6	-	24,7	65,0
13	0.168	3,7	6,6	0,5	16,0	20,0	49,1
14	0.346	7,4	6,8	6,8	25,5	8,7	44,8
15	0.014	15,3	2,4	19,6	5,5	6,9	5,9
16	0.015	0,9	5,8	3,6	-	24,7	65,0
17	0.011	4,3	20,6	7,2	-	31,9	36,0
18	0.176	1,1	28,6	8,1	13,2	15,0	32,3

19	0.100	0,9	3,5	6,8	18,2	29,6	41,0
20	0,016	0.9	3.5	6.8	18.2	25.8	44.8
21	0,018	1.7	6.6	8.5	26.0	21.0	36.2
22	0,031	1.4	6.8	6.8	25.5	23.1	36.4
23	0,027	1.3	2.4	9.6	25.5	19.2	42.0
24	0,027	0.7	5.7	4.3	23.0	26.7	39.6
25	0,011	0.3	3.8	6.6	22.1	32.1	35.1
26	0,013	0.9	5.8	5.6	24.3	28.9	34.5
27	0,016	1.3	5.6	7.2	18.8	26.4	40.7
28	0,012	1.1	3.6	8.1	13.2	38.1	35.9
29	0,008	0.9	3.5	6.8	18.2	32.3	38.3

Анализ табличного материала показывает, что среднее арифметическое содержание урана в хвостах составляет 0,018%

Общий объём Чкаловского хвостохранилища составляет 800 тыс. тонн. $(800.000 \times 0,018) / 100 = 144$ тонны закиси-окиси урана (теоретически).

$144 \times 0,80 = 115$ тонн закиси-окиси урана (практически).

Минералогический состав хвостов установили рентгенофазовым анализом (рисунок 4.15), результаты обобщены в таблице 4.25.

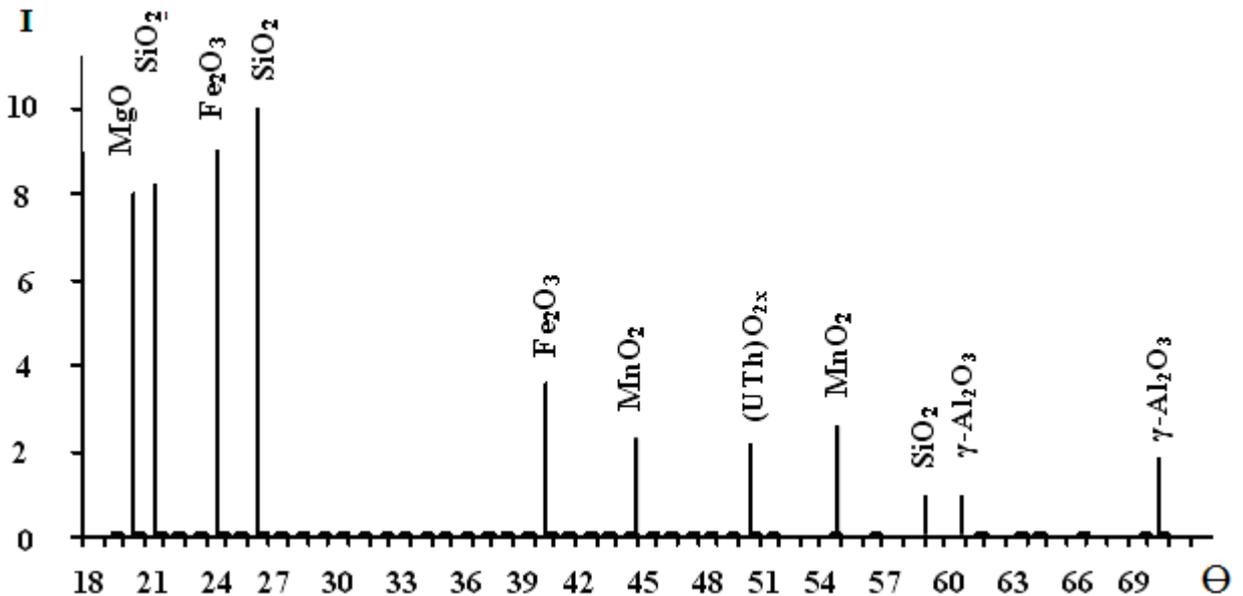


Рисунок 4.15. Штрихдифрактограммы проб, отобранных из Чкаловского хвостохранилища.

Минералогический состав отходов хвостохранища «Карта 1-9»

Наименование компонентов хвоста	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	U	Прочие
Содержание компонентов в хвосте, %	69,4	10,7	4,1	2,5	3,8	0,3	0,02	9,18

4.3. Кинетика сернокислотного разложения хвостов из техногенного месторождения «Карта 1-9» [239]

Так как хвосты из техногенного месторождения Карты 1-9 в основном содержат кварц (69,4 %), их подвергали кислотному разложению. Результаты лабораторных исследований по степени вскрытия и перехода урана в раствор обобщены в таблице 4.26.

Таблица 4.26

Влияние расхода серной кислоты на извлечение урана при разложении
(U=0,018%, t=20°C, τ=10 часов)

Соотношение Т:Ж=1:1		Соотношение Т:Ж=1:2	
расход серной кислоты, кг/т хвостов	извлечение урана в раствор, %	расход серной кислоты, кг/т хвостов	степень извлечения урана в раствор, %
60	3	60	4
90	20	90	25
100	31	100	37
110	37	110	42
120	39	120	43
130	41	130	48
180	53	180	60
350	55	350	61

Из данных таблицы 4.26 видно, что при сернокислотном вскрытии хвостов переход урана в раствор составляет 93,85%. Это объясняется тем, что хвосты хорошо обрабатываются серной кислотой. Облегчается также извлечение урана без дополнительного измельчения за счет длительного нахождения хвостового материала в щелочной среде.

С этой точки зрения разложение целесообразно проводить при высоких температурах. Однако, начиная с 80-90°C, происходят значительные потери тепла, и требуется специальная теплоизоляция аппаратов разложения. Поэтому разложение хвостов проводили при температуре 65-70°C, продолжительности процесса 6 часов и соотношении Ж:Т=1:1 (рисунок 4.16).

Кинетика процесса при оптимальном расходе серной кислоты 180 кг/т в интервале температур 293-353 К исследовалась в изотермических условиях с выдержкой пульпы в течении 10 часов в термостатированном реакторе.

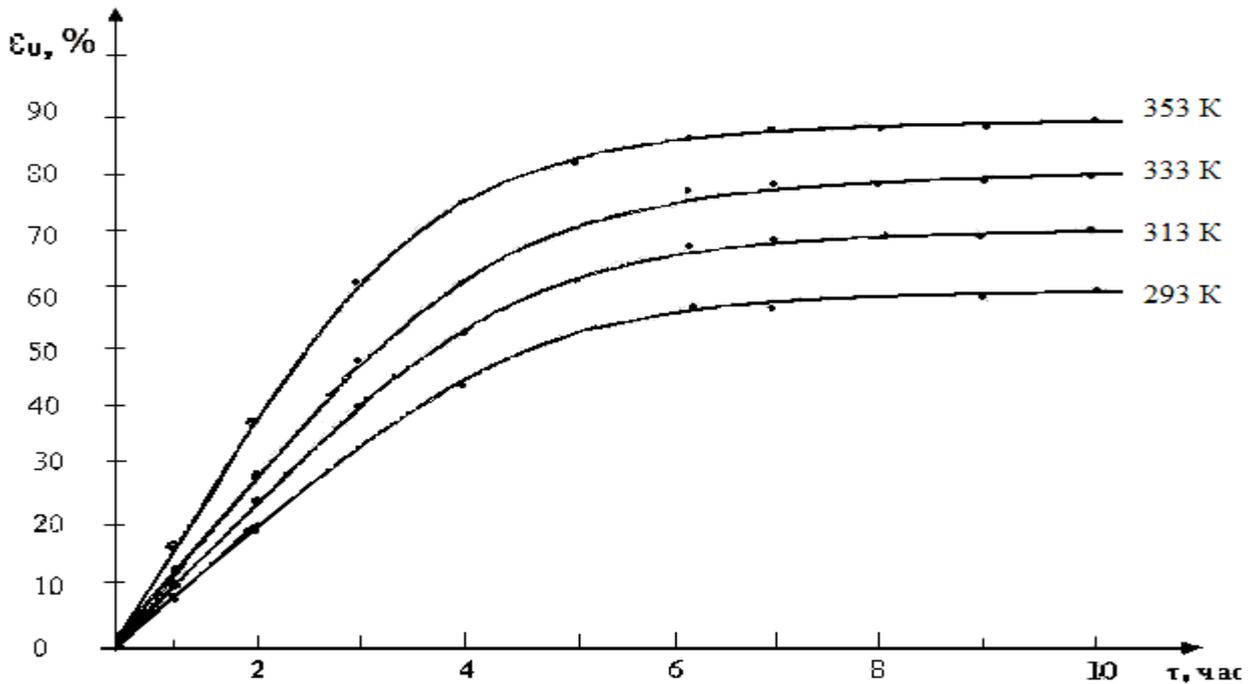


Рисунок 4.6. Кинетические кривые разложения хвостов (содержание урана 0,018%) при соотношении Т:Ж=1:1.

Как видно из рисунка 4.16, с увеличением температуры и времени сернокислотное разложение хвостов из техногенного месторождения «Карта 1-9» возрастает.

В изученном интервале температур степень извлечения урана увеличивается от 60 до 90%. Кинетические кривые разложения хвостов исследовали при температурах 293, 313, 333 и 353 К. В течение 2,5-3 часов процесс разложения протекает линейно.

Как видно из графика зависимости константы скорости от температуры, в координатах $\lg K - 1/T$ (рисунок 4.17) почти все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию, то есть эта зависимость может быть описана уравнением Аррениуса. Из величины тангенса угла наклона прямой можно определить энергию активации.

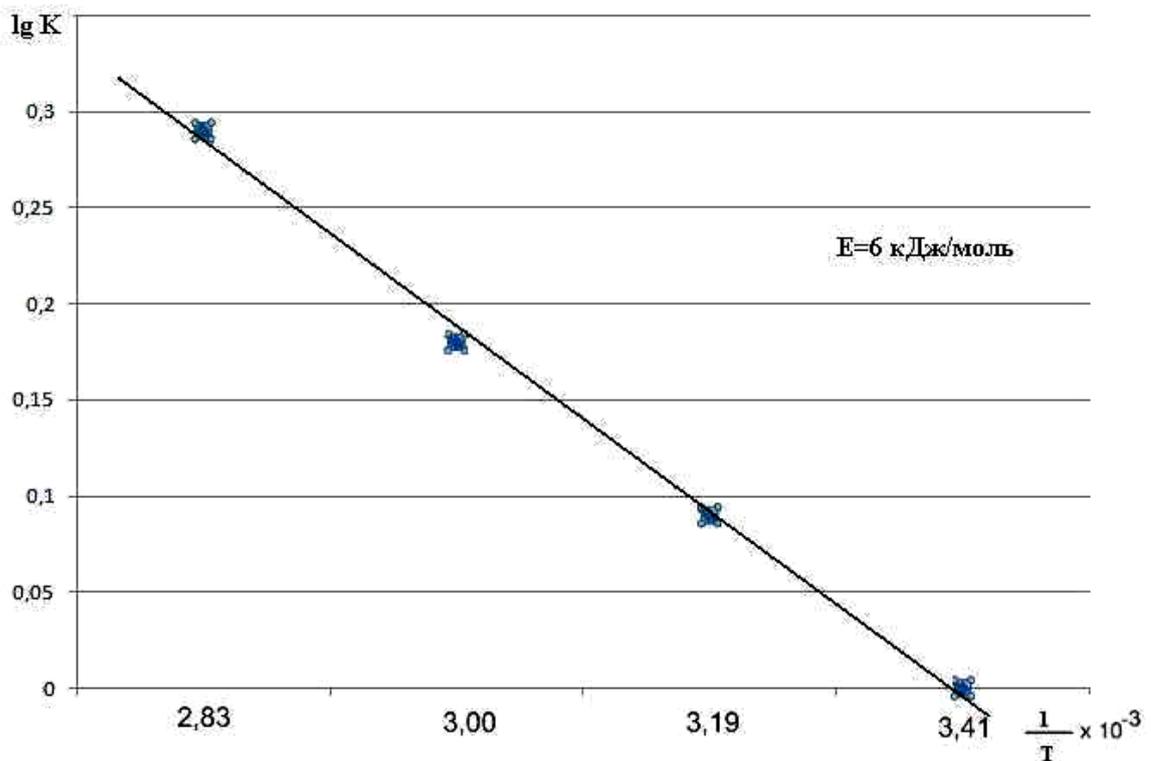


Рисунок 4.17. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры.

На основе обработки кинетических кривых была определена эмпирическая энергия активации, величина которой ($E=6$ кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса кислотного разложения в кинетической области (таблица

4.27). Проведенные исследования раскрывают механизм протекания процесса сернокислотного разложения хвостов и дают возможность выбора рационального режима извлечения урана из хвостов.

Таблица 4.27

Кинетические и энергетические параметры процесса кислотного разложения хвостов техногенного месторождения «Карта 1-9»

Расход кислоты при разложении, кг/т	Температура разложения, К	Истинная скорость разложения, %/час	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
180	293	1,00	6,0
	313	1,23	
	333	1,54	
	353	1,96	

4.4. Исследование вторичной переработки по добыче урана из отвалов [239]

Выщелачивание «богатых» песков с содержанием урана 0,016-0,518% проводилось в реакторах из нержавеющей стали ёмкостью 1.0 литр с механическим перемешиванием по схеме раздельного выщелачивания «богатых» и «бедных» песков при режимах:

для «богатых» песков:

1. оптимальное отношение твёрдого к жидкому в пульпе - 1: 1;
2. время выщелачивания - 6 часов;
3. температура выщелачивания - 65-70°C.

Весь расход серной кислоты подаётся на выщелачивание «богатых» песков, а «бедные» пески с содержанием урана от 0,009 до 0,031% выщелачиваются за счёт остаточной кислотности шламов.

Режим совместного выщелачивания «богатых» и «бедных» песков:

1. время выщелачивания - 9 часов;
2. температура выщелачивания при 70-75°C - 6 часов, при 60-65°C - 3 часа;
3. расход серной кислоты 80-100 кг/т;

4. Т:Ж = 1:1-1,5.

На вскрытии «богатых» песков экспериментально определялись расходные коэффициенты выщелачивающих агентов (серной кислоты).

Выщелачивание «бедных» песков проводилось в тех же условиях, что и выщелачивание «богатых» песков, с использованием серной кислоты после выщелачивания «богатых» песков. Время выщелачивания 3-6 часов.

«Бедные» пески с содержанием урана 0,009-0,031% могут быть использованы как на стадии вскрытия урана серной кислотой, так и при нейтрализации кислой шламовой пульпы перед фильтрацией.

Параллельно выщелачиванию «бедных» песков по схеме отдельного выщелачивания песков проводилась серия опытов по извлечению урана из «бедных» песков технологическими растворами.

«Бедные» пески подавались на нейтрализацию кислой шламовой пульпы перед фильтрацией для извлечения урана из них за счёт остаточной кислотности пульпы. При этом частично уменьшается расход известняка на нейтрализацию шламовой пульпы.

При нейтрализации кислой шламовой пульпы определялись:

1. расход «бедных» песков до рН = 2,0-2,2 (частичная нейтрализация);
2. время, необходимое для полного вскрытия «бедных» песков;
3. степень вскрытия «бедных» песков.

Опыты проводились на чистых щелоках и пульпах при $t=40^{\circ}\text{C}$.

Режим нейтрализации:

- а) продолжительность нейтрализации - 2 часа;
- б) температура $^{\circ}\text{C}$ - 35-40 $^{\circ}$;
- в) рН исходной шламовой пульпы - 1,3-1,5;
- г) конечный рН нейтрализации - 2,0-2,2.

Наличие нитратов и сульфатов железа в материалах хвостохранилища создаёт высокий окислительно-восстановительный потенциал в процессе вскрытия. Результаты лабораторных исследований по степени вскрытия и перехода урана в раствор на пробах «богатых» и «бедных» песков приведены в таблице 4.28.

Таблица 4.28

Результаты сернокислотного выщелачивания «богатых» (опыты 1-3) и «бедных» (опыт 4) песков (без измельчения)

№ опыта	Ситовая характеристика		Содержание урана в отвалах, %	Расход H ₂ SO ₄ , кг/т	Время выщелачивания, (ч)	Режим выщелачивания				Результаты выщелачивания	
	меш.	%				рН		ОВП		содержание урана в кеке, %	степень извлечения урана, %
						начало	конец	начало	конец		
1	-30+48	0,9	0,1	60	6	0,6	1,2	750	625	от 0,010 до 0,012	86-90
	-48+80	5,8									
	-80+100	3,6									
	-100+200	24,7									
	-200	65,0									
2	-30+48	4,3	0,2	80	6	0,6	1,2	750	625	от 0,018 до 0,020	86-90
	-48+80	20,6									
	-80+100	7,2									
	-100+200	31,9									
	-200	36,0									
3	-30+48	0,9	0,3	100	6	0,4	1,1	750	625	от 0,025 до 0,030	86-90
	-48+80	3,5									
	-80+100	6,8									
	-100+150	18,2									
	-150+200	29,6									
	-200	41,0									
4	-30+48	25,0	0,03	30-40	3-4	2,0	2,0	570	510	0,005	82
	-48+80	14,0				2,0	2,0	570	500	0,005	81
	-80+100	4,0				1,5	1,5	550	540	0,005	79
	-100+200	15,8				1,5	1,5	550	520	0,006	79
	-200	41,2				1,5	1,5	550	500	0,006	80

Из данных таблицы 4.28 видно, что при сернокислотном вскрытии «богатых» песков (с содержанием 0,016-0,518% урана) серо-зеленого цвета окислительно-восстановительный потенциал составляет 700-1000 мВ без добавления окислителя. Это объясняется тем, что переработка руд на опытном заводе г.Гафурова осуществлялась с применением меланжа и щелочи, оставшиеся нитраты и сульфаты железа обеспечивают высокий ОВП в процессе.

Облегчается также извлечение урана без дополнительного измельчения за счёт длительного нахождения хвостового материала в щелочной среде. Так, при вскрытии песков без дополнительного измельчения, извлечение урана в раствор составило 80,0-90,0%.

Термодинамическое равновесие при выщелачивании урана серной кислотой наступает тогда, когда химический потенциал растворённого вещества становится равным химическому потенциалу этого вещества в исходном твёрдом состоянии.

Результаты проведённых опытов показывают, что для «бедных» песков (содержание урана 0,030%) на вскрытие в пачуки необходим расход серной кислоты 30-40 кг/т. Извлечение урана в раствор составляет 80% (таблица 4.29). Увеличивая время выщелачивания до 12 часов, можно увеличить степень извлечения урана из них до 90%.

Результаты проведённых экспериментов по утилизации серной кислоты шламовой пульпы «бедными» песками, дают основание утверждать, что «бедные» пески выгоднее и лучше использовать на нейтрализацию шламовой пульпы. За счёт щелочной среды «бедных» песков, частично повышается рН пульпы, идущей на фильтрацию, при этом снижается расход известняка на нейтрализацию шламовой пульпы. Экономия известняка при нейтрализации кислых технологических растворов «бедными» отвалами до рН=2,0-2,2 составляет 50%.

Результаты выщелачивания «бедных» песков технологическими растворами

№ пробы	Содержание урана в песке, %	Расход песка, илов, кг/т	рН исх. щелока	Достигнутый нейтрализацией рН по времени		Содержание урана в твёрдом по времени, %		Степень извлечения урана по времени, %	
				1 час	2 часа	1 час	2 часа	1 час	2 часа
№ 8	0,026	350	1,0	1,6	1,7	0,004	0,004	84,5	84,5
		350	1,3	1,72	1,75	0,005	0,004	80,5	84,5
		350	1,5	1,90	1,95	0,006	0,006	77,0	77,0
		350	1,65	2,25	2,3	0,008	0,007	69,0	73,0
		250	1,25	1,9	2,0	0,005	0,004	80,5	84,5
		350	1,25	2,2	2,2	0,005	0,005	80,5	80,5
		500	1,25	2,5	2,6	0,009	0,009	65,0	65,0
		1000	1,25	3,0	3,1	0,014	0,014	46,0	46,0
№ 15	0,022	220	1,32	2,08	2,1	0,004	0,004	81,7	81,7
		520	1,0	2,05	2,08	0,007	0,006	68,3	72,8
		220	1,32	2,08	2,1	0,004	0,004	81,7	81,7
		175	1,5	2,1	2,08	0,004	0,004	81,7	81,7

Из таблицы 4.29 также видно, что при выщелачивании «бедных» песков технологическими растворами извлечение урана в раствор составляет 77-80% при расходе песка 250-350 кг/т илов шламовой пульпы, при этом рН не должен превышать значения 1,3-1,5.

Экономия пиролюзита на выщелачивании при подшихтовке старых отвалов происходит, как указывалось выше, за счёт присутствия нитратов и сульфатов железа в песках старого отвального поля. Из-за большого остаточного содержания азотной кислоты в «богатых» песках окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) в два раза выше, чем при первичной

переработке товарной руды, что даёт возможность использовать вместо пиролюзита на стадии выщелачивания товарной руды «богатых» песков. При подшихтовке песков к товарным рудам снизится расход пиролюзита на стадии выщелачивания. Результаты эксперимента сведены в таблице 4.30.

Таблица 4.30

Результаты выщелачивания «богатых» песков технологическими растворами
(Отношение «богатых» песков к «бедным» - 1:2)

№ пробы	Содержание урана, %	Расход H_2SO_4 кг./т.	Результаты выщелачивания				Содержание урана в хвостах, п/выщел.	Степень извлечения урана, %
			рН		ОВП			
			нач.	кон.	нач.	кон.		
15	0,492	0,0	0,5	1,2	750	650	0,006	90,0
16	0,238	10,0	0,6	1,3	750	640	0,006	90,1
17	0,518	20,0	0,6	1,3	750	500	0,006	90,5
18	0,328	30,0	0,6	1,2	750	500	0,006	90,4
19	0,312	40,0	0,6	1,1	650	450	0,006	90,3
20	0,168	50,0	0,6	1,0	625	450	0,006	90,2
21	0,346	0,0	0,5	1,4	750	650	0,008	90,1
22	0,014	10,0	0,9	1,3	750	640	0,008	90,3
23	0,015	20,0	0,9	1,3	750	550	0,007	90,2
24	0,011	30,0	0,9	1,2	710	470	0,007	90,2
25	0,176	40,0	0,86	1,1	650	460	0,007	90,3
26	0,100	50,0	0,80	1,1	600	450	0,007	90,1
11	0,012	0,0	0,9	1,1	570	510	0,002	80,0
12	0,012	10,0	0,7	0,9	540	510	0,002	80,2
13	0,014	20,0	0,7	0,8	515	485	0,003	80,1
14	0,013	30,0	0,6	0,8	510	480	0,003	80,3

Из таблицы 4.30 видно, что при переработке песков хвостохранилища в шихте с товарными рудами возможна экономия пиролюзита до 100%.

Значительно больший интерес представляет кинетика выщелачивания отвалов. Различные условия выщелачивания неодинаково влияют на скорость и степень извлечения урана за определённый промежуток времени.

На основании проведённых исследований найдены следующие оптимальные условия выщелачивания «богатых» песков: температура 65-70°C, продолжительность процесса – 6 часов и соотношение Т:Ж – 1:1 (рисунок 4.18).

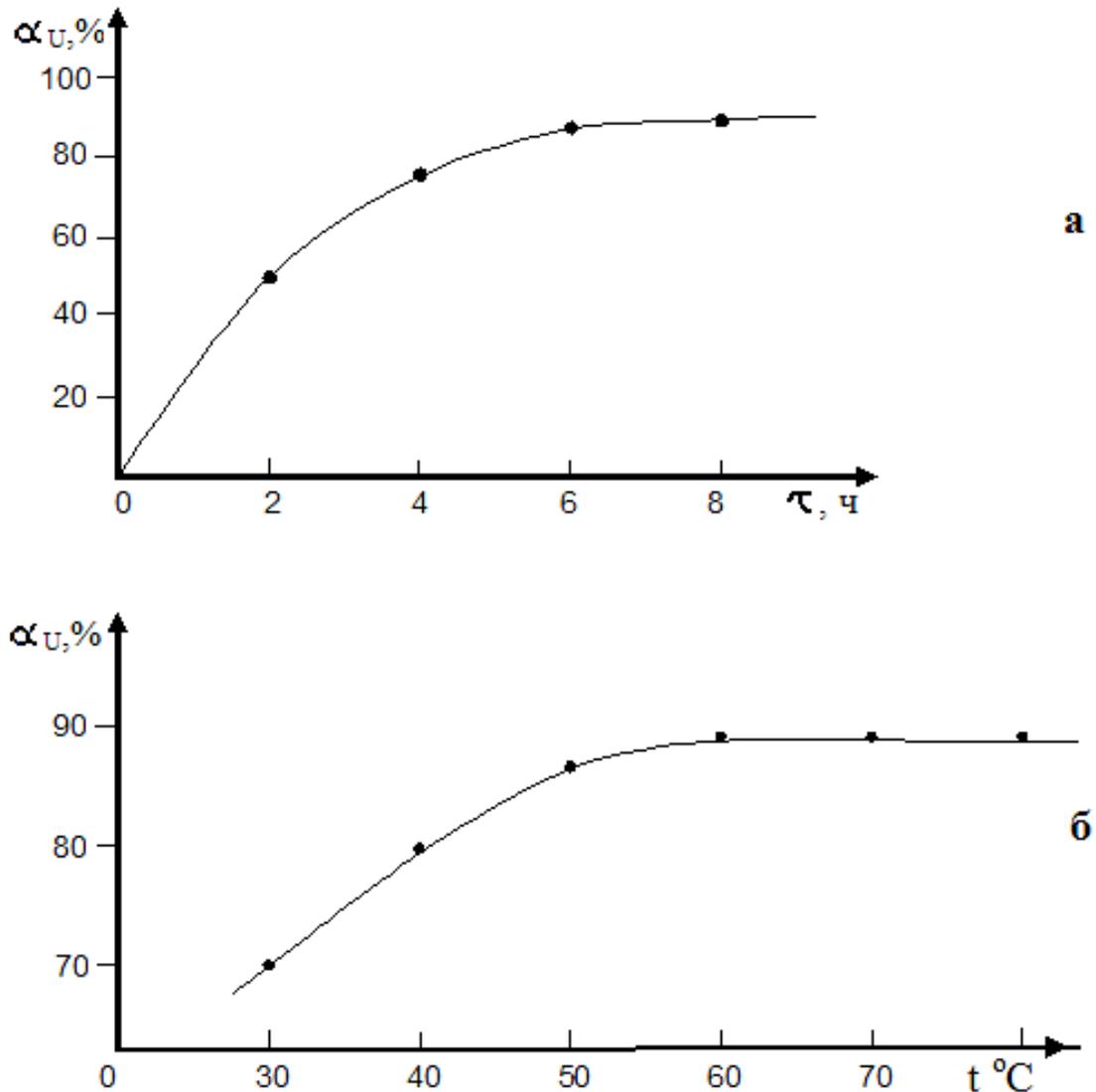


Рисунок 4.18. Зависимость степени извлечения урана от времени (а) и при различных температурах (б) выщелачивания.

Кинетические кривые извлечения урана при различных температурах и продолжительности процесса представлены на рисунке 4.19. Как видно из рисунка 4.19, повышение температуры значительно ускоряет процесс

выщелачивания. В изученном интервале температур степень извлечения урана увеличивается от 40 до 90%. Кинетические кривые процесса выщелачивания отвалов исследовали при температурах 303, 313, 333 и 353 К. В течение 1,5-2 часов процесс выщелачивания протекает по линейному закону.

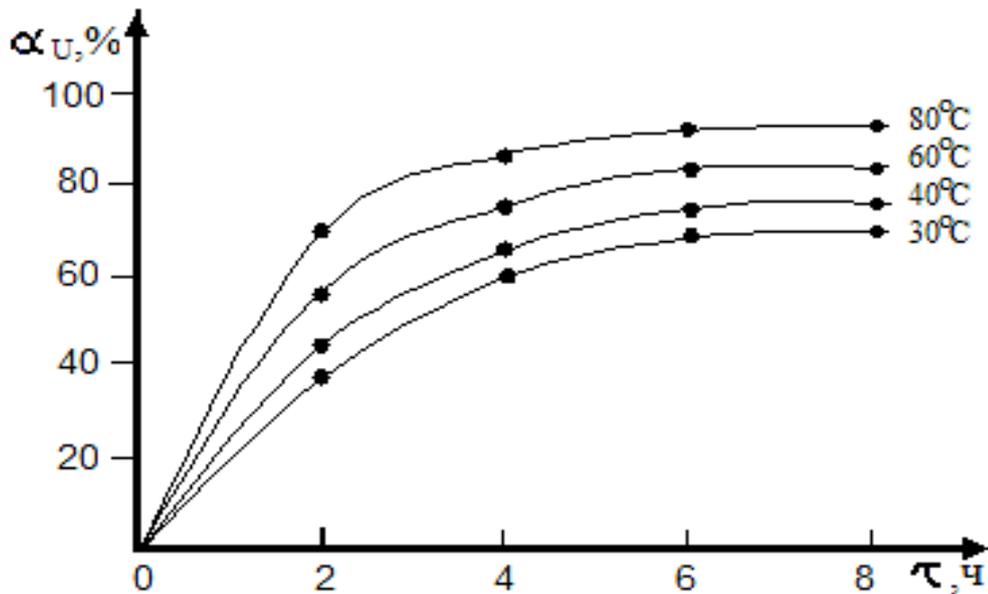


Рисунок 4.19. Кинетические кривые выщелачивания «богатых» песков при различных температурах.

Как видно из графика зависимости константы скорости от температуры в координатах $\lg K - 1/T$ (рисунок 4.20), почти все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию, то есть эта зависимость может быть описана уравнением Аррениуса.

На основе обработки кинетических кривых была определена эмпирическая энергии активации, величина которой ($E=16$ Дж/моль), что свидетельствует о протекании процесса выщелачивания в диффузионной области.

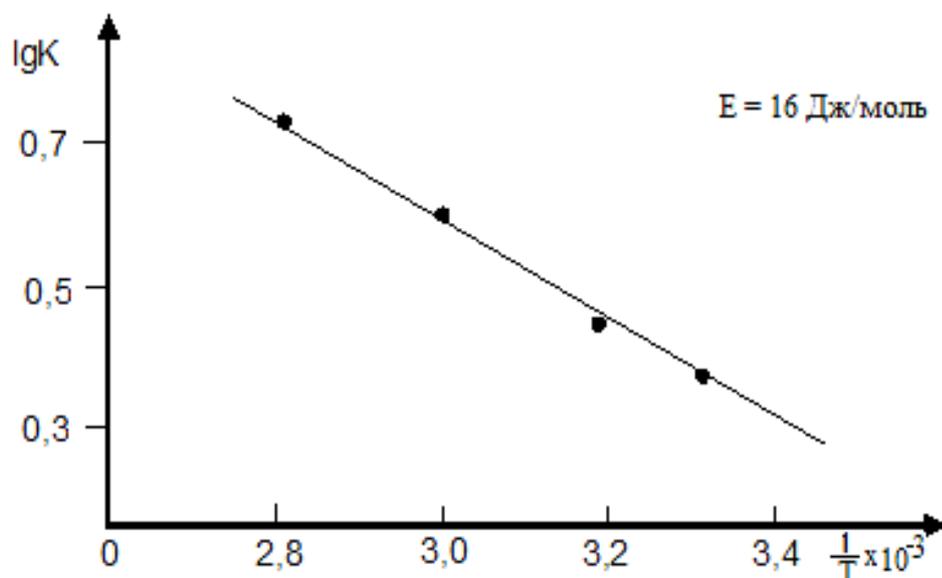


Рисунок 4.20. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры.

Величины энергии активации, определённые по тангенсу угла наклона прямой по формуле:

$$E = \frac{2,3 RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1}$$

отличаются незначительно (таблица 4.31).

Численное значение энергии активации и зависимость скорости выщелачивания от температуры свидетельствуют о её протекании в диффузионной области.

Таблица 4.31

Кинетические и энергетические параметры выщелачивания «богатых» отвалов

Температура выщелачивания, К	Истинная скорость извлечения урана, % / час	Кажущаяся энергия активации (E), Дж/моль	
		экспериментальная	расчётная
303	2,14	16,05	16,0
313	2,47		
333	4,01		
353	5,14		

4.5. Описание технологической схемы переработки «богатых» и «бедных» песков из хвостохранилищ в условиях ГМЗ

После установления оптимальных параметров вскрытия «богатых» песков №9 и №10 и объединённой пробы №9-12, проведены опыты по полной технологической схеме (рисунок 4.21), действующей на ГМЗ (выщелачивание «богатых» песков, нейтрализация шламов «бедными» песками, фильтрация, осаждение).

Режим и результаты проведенных процессов приведены ниже:

а) вскрытие «богатых» песков (таблица 4.32)

Таблица 4.32

Извлечение урана из «богатых» песков (Т:Ж = 1:1; t = 65-70 °С)

Номер пробы	Содержание урана в песках, (%)	Режим выщелачивания					Результаты выщелачивания		
		рН		ОВП		% св. кисл.	Содержание урана		Степень извлечения урана, %
		нач.	кон.	нач.	кон.		г/л. жидк.	% в хвостах	
1	0,1	0,6	1,1	750	690	0,5	4	0,011	85-90
2	0,2	0,6	1,05	750	700	0,5	5	0,023	85-90
3	0,3	0,4	1,0	800	750	0,7	6	0,032	85-90

б) Классификация кислой выщелоченной пульпы по классу 150 меш.

Опыт №1.

Выход класса:

+150 меш = 6,0%

- 150 меш = 94,0%

Содержание урана

0,1%

0,3%

Опыт № 2.

Выход класса:

+150 меш = 21%

- 150 меш = 79%

Содержание урана

0,1%

0,3%

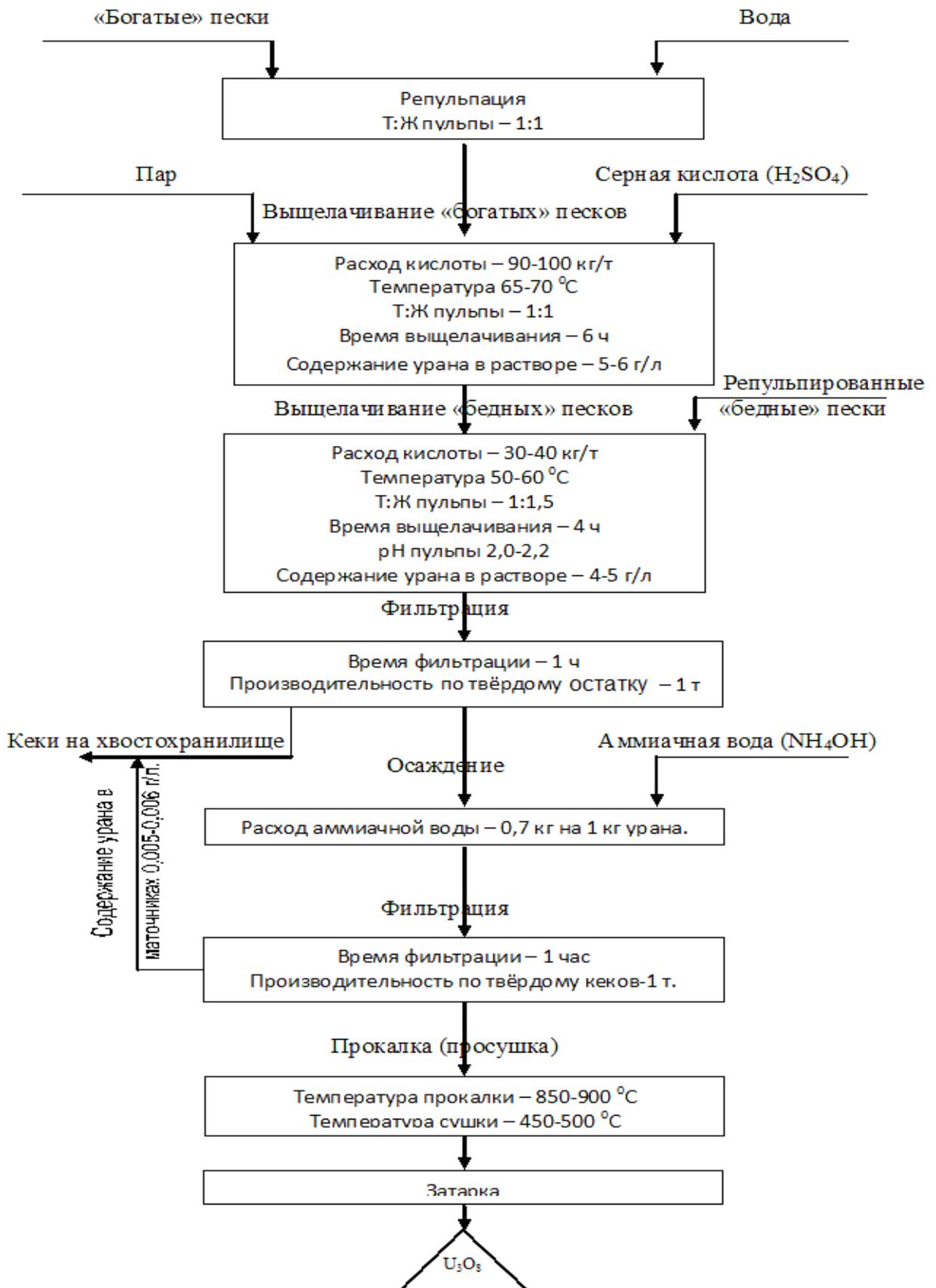


Рисунок 4.21. Принципиальная технологическая схема вторичной переработки отвалов Гафуровского и Чкаловского хвостохранилищ.

Опыт № 3.

Выход класса:

+150 меш = 13,3%

- 150 меш = 86,7%

Содержание урана

0,1%

0,3%

в) Нейтрализация кислой шламовой пульпы раствором известняка (таблица 4.33)

Таблица 4.33

Нейтрализация кислой шламовой пульпы репульпированными песками

(t=40 °С; τ = 1,5 часа; pH=3,6)

Характеристика шламовой пульпы				Расход «бедных» песков, кг/т	Результаты нейтрализации «бедными» песками	
уд. вес, г/см ³	рН	содержание урана			содержание урана	
		г/л (жидк.)	% (тв.)	г/л (жидк.)	% (тв.)	
1,5	2,2	4	0,010	в зависимости от рН пульпы в хвосте процесса	3,75	0,010
1,5	2,1	5	0,09		4,7	0,012
1,5	2,0	6	0,09		5,7	0,012

Из таблицы 4.33 видно, что после выщелачивания «богатых» песков при расходе кислоты 90-100 кг/т и температуре выщелачивания 65-70 °С, время выщелачивания составляет 6 часов, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) - 700-800 милливольт (мВ), содержание урана в растворе составляет 5-6 г/л, Т:Ж пульпы – 1:1. рН конца выщелачивания «богатых» песков 0,6-0,7, что составляет 5-6 г/л H₂SO₄. Далее для выщелачивания «бедных» песков их репульпируют и подают на остаточную кислотность, которая остаётся после выщелачивания «богатых» песков. Остаточная кислотность после выщелачивания «богатых» песков составляет 20-30 кг/т, используется остаточная кислотность после выщелачивания «богатых» песков. Режим выщелачивания «бедных» песков происходит на остаточной кислотности и одновременно нейтрализует шламовую пульпу до рН=2,0-2,2. Время выщелачивания 4 часа, температура 50-60 °С, Т:Ж=1:1,5, ОВП – 550-600 мВ, содержание урана – 4-5 г/л.

Снижение содержания урана с 6 до 5 г/л после завершения процесса выщелачивания «бедных» и «богатых» песков объясняется разубоживанием общего объёма шламовой пульпы за счёт «бедных» песков. Далее для выделения растворённого урана проводят фильтрацию шламовой пульпы на рамных фильтрпрессах. Время фильтрации 1 час, производительность фильтров по твёрдому - 1 тонна. Кеки после фильтрации с содержанием урана 0,010-0,018% удаляются на хвостохранилище. Фильтрованный урансодержащий раствор с содержанием урана 5-6 г/л накапливают в отстойниках.

Лабораторная проверка по извлечению урана из «богатых» и «бедных» отвалов прошлых лет показала следующий процент извлечения урана на стадии выщелачивания и осаждения (таблица 4.34).

Таблица 4.34

Баланс урана в объединённых пробах «богатых» и «бедных» песков

Приход урана				Расход урана			
Наименование	Масса, г	Содержание урана, %	Содержание урана, г	Наименование	Масса, г	Содержание урана, %	Содержание урана, г
«Богатые» пески	1000	0,3	300	1. Кеки и маточники на хвостохранилище	-	-	-
				а) с твёрдым	300	0,010%	30,0
				б) с жидким	-	0,006 г/л	0,4
«Бедные» пески	1000	0,020	20	а) с твёрдым	20	0,012 %	0,0024
				б) с жидким	-	0,006 г/л	0,04
				Регенерат в товарном продукте	-	-	269,5
Итого					-	-	300,0

Процент технологического извлечения урана на стадии выщелачивания из песков по таблице 4.34 составляет 90%.

Таким образом, на основании проведенных исследований и паспортизации всех хвостохранилищ Согдийской области установлено, что наиболее перспективными для вторичной переработки являются отходы Истиклолского и Чкаловского хвостохранилищ.

Исследовано инженерно-геологическое состояние и содержание радионуклидов в радиоактивных отходах указанных хвостохранилищ. Установлено, что рассматриваемые отходы по радиоактивности являются слабоактивными и их легко можно вторично перерабатывать с целью получения закиси-оксида урана.

Установлено, что отходы с содержанием урана от 0,01 до 0,1% можно перерабатывать, минуя операции дробления, измельчения, сгущения, классификации, сорбции и десорбции. Выход урана при этом составляет 90%. Найдены оптимальные параметры извлечения закиси-оксида урана из отходов уранодобывающей промышленности [11, 19].

Разработана принципиальная технологическая схема переработки урановых отходов хвостохранилищ гг.Чкаловска и Истиклола, которая состоит из следующих операций: репульпация песков, выщелачивание, нейтрализация и довыщелачивание «бедных» песков, фильтрация, удаление кека, осаждение урана из раствора аммиаком, фильтрация и прокалка диураната. За счет наличия в старых отвалах нитратов и сульфатов железа возможно полное исключение использования окислителей.

4.5.1. Физико-химические основы выделения уранового концентрата из супесчаных почв

Результаты выщелачивания супесчаных почв, отобранных из седиментационных отстойников, обобщены в таблице 3.6 (см. глава 3).

Большой интерес представляет кинетика выщелачивания. Различные условия выщелачивания не одинаково влияют на скорость и степень извлечения урана за определённый промежуток времени.

Кинетические кривые водной обработки уранового концентрата из супесчаных почв при различных соотношениях жидких и твердых фаз, продолжительностях процесса и концентрациях представлены на рисунке 4.22.

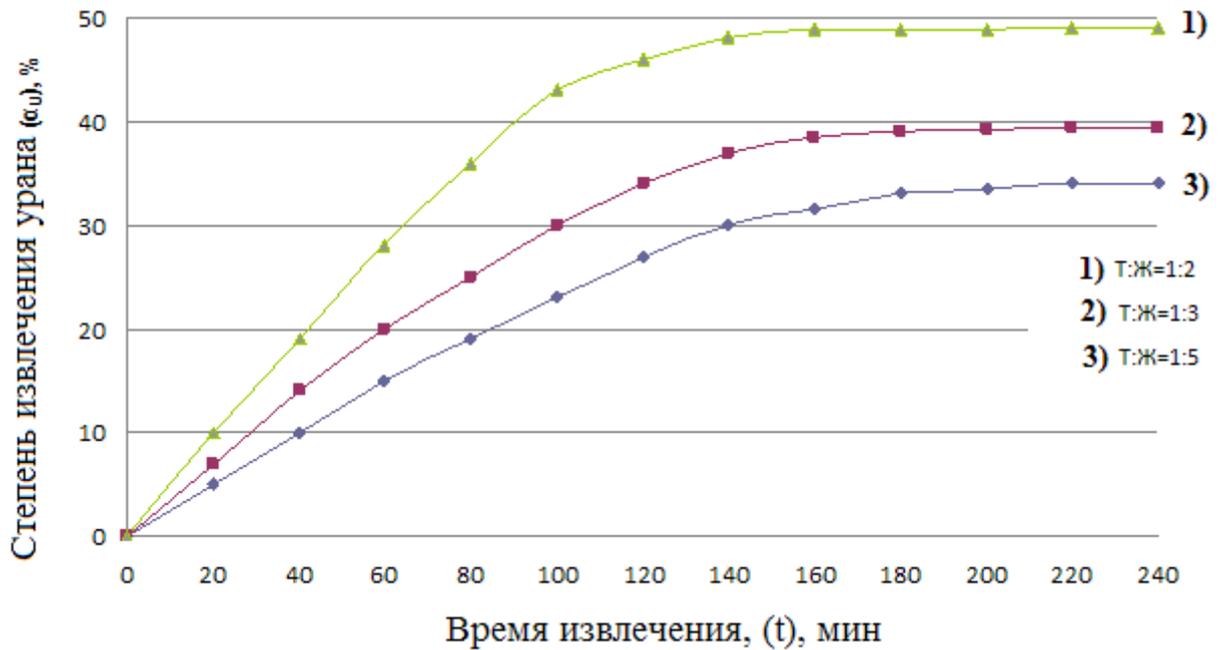


Рисунок 4.22. Зависимость степени извлечения урана в раствор от продолжительности процесса при различных соеждениях Т:Ж ($t=40^{\circ}\text{C}$).

Как видно из рисунка 4.22, в течение 2-х часов наблюдается бурное растворение урана в воде. При дальнейшем увеличении времени выщелачивания процесс растворения урана замедляется. Разбавление пульпы приводит к уменьшению степени извлечения урана (например, при соотношении Т:Ж=1:2 степень извлечения составляет 49%, а при соотношении Т:Ж=1:5 показатель степени извлечения равен 34,1%).

Кинетические кривые выщелачивания супесчаных почв при различных температурах и продолжительности процесса представлены на рисунке 4.23.

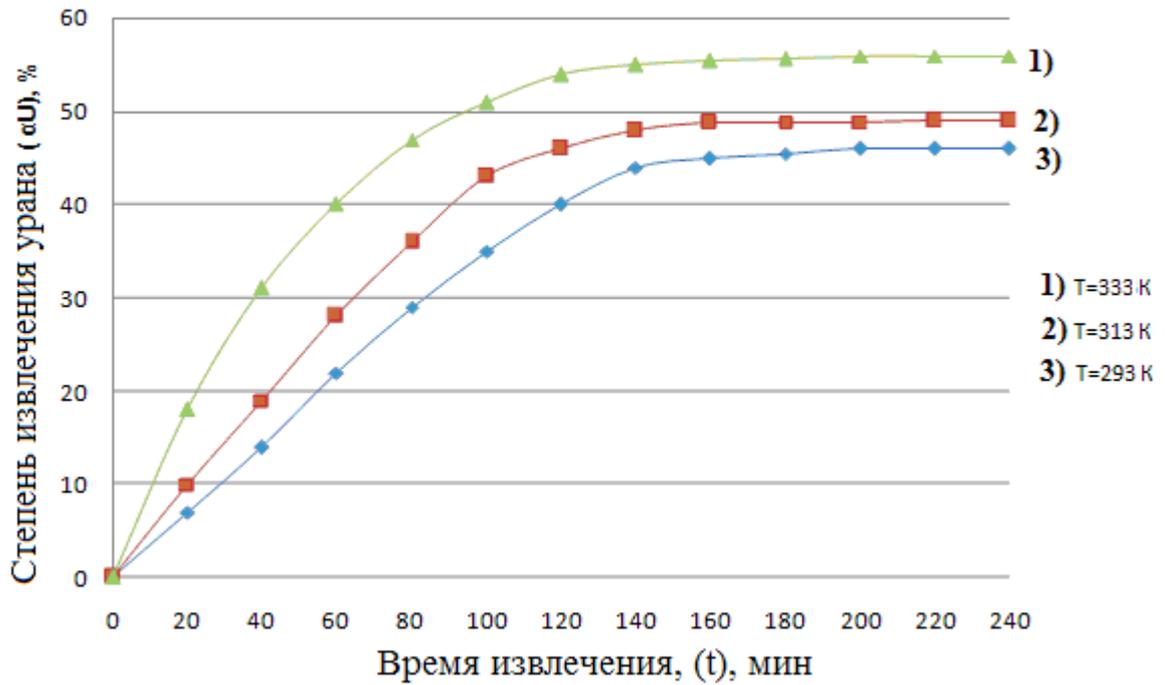


Рисунок 4.23. Зависимость степени извлечения урана от времени при различных температурах растворов (Т:Ж=1:2).

Как видно из рисунка 4.23, повышение температуры значительно ускоряет процесс выщелачивания урана. В изученном интервале температур (293, 313 и 333 К) степень извлечения урана увеличивается от 46 до 56%.

Кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = K(1-\varepsilon),$$

где: ε – степень перехода урана в раствор, %;

τ - время, мин;

K - константа скорости выщелачивания урана, мин^{-1} .

Если представить зависимость логарифма констант скоростей от обратной абсолютной температуры в координатах $\lg K - 1/T$ (рисунок 4.24), почти все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию, то есть эта зависимость может быть описана уравнением Аррениуса.

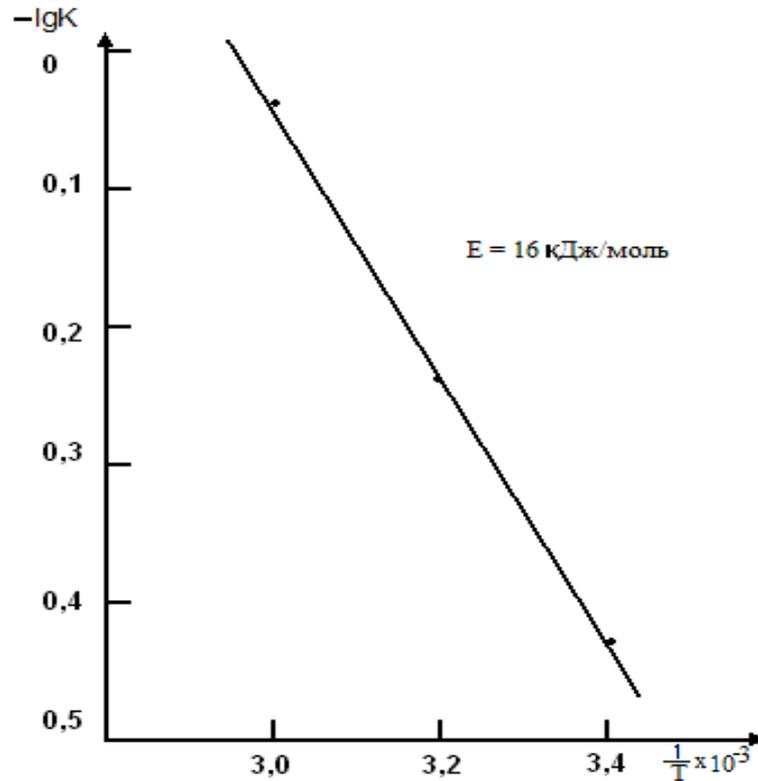


Рисунок 4.24. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры.

Величины энергии активации, определённые по тангенсу угла наклона прямой по формуле:

$$E = \frac{2.3 RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1}$$

отличаются незначительно (таблица 4.35).

Таблица 4.35

Кинетические и энергетические параметры процесса выщелачивания супесчаных почв месторождения Киик-Тал Таджикистана

Температура выщелачивания (Т), К	Истинная скорость выщелачивания, %/мин	Кажущаяся энергия активации (Е), кДж/моль
293	0.36	16
313	0.59	
333	0.9	

На основе обработки кинетических кривых была определена кажущаяся энергия активации, величина которой ($E = 16$ кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса выщелачивания в диффузионной области.

На основании проведённых исследований найдены следующие оптимальные условия выщелачивания супесчаных почв месторождения Киик-Тал Таджикистана: температура - 40°C , продолжительность процесса – 4 часа и соотношение Т:Ж – 1:2.

Эффективность этого процесса определяется степенью извлечения урана в раствор, а также расходом химикатов на вскрытие минералов.

Важную роль при выборе реагента для выщелачивания играет стоимость реагента. Если сравнить стоимости химических реагентов, пригодных для извлечения урана, то окажется, что самой дешёвой является серная кислота (H_2SO_4). По сравнению с ней HNO_3 дороже в 1.5 раза, HCl – в 2.5 раза, Na_2CO_3 – в 1.5 раза, NaHCO_3 – в 2 раза и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – в 4 раза.

Карбонатное выщелачивание протекает гораздо медленнее, чем кислотное и степень извлечения урана при вскрытии данной кислотой гораздо выше (рисунок 4.25).

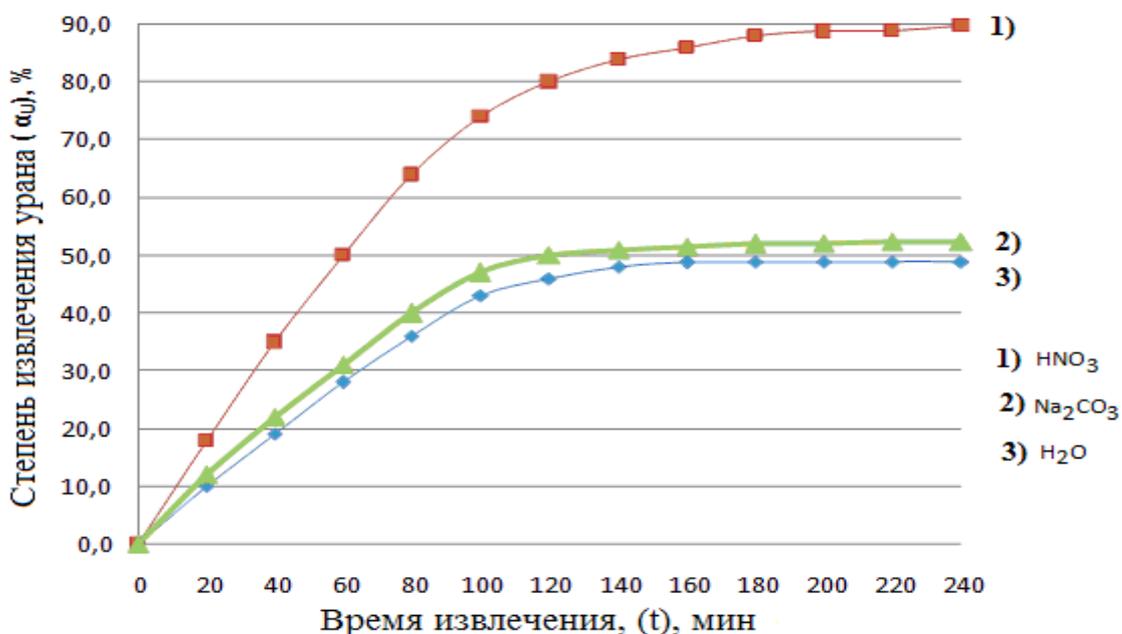


Рисунок 4.25. Зависимость степени извлечения урана от времени при различных средах растворов ($t=40^{\circ}\text{C}$ и Т:Ж=1:2).

Анализ результатов исследования показал, что из изученных растворителей лучшим считается кислотное разложение. Следовательно, для извлечения урана из супесчаных почв лучше использовать сернокислотное разложение.

4.5.2. Извлечение урана из сернокислотных растворов супесчаных почв промышленным сорбентом АМ(п)

Фильтрат после сернокислотного разложения урана из супесчаных почв подвергался сорбционному способу извлечения урана с применением промышленного сорбента АМ(п). Классический метод извлечения урана из растворов заключается в подкислении растворов серной кислотой до $\text{pH}=2.0-2.5$ и сорбции урана на анионите АМ(п - порист.). Серная кислота находится в емкости из нержавеющей стали в объеме 2-3 м³. Расход кислоты определяется по расходомеру на емкости серной кислоты. Температура раствора естественная (так как температура раствора в летнее время может достигать 35-40°C).

Схема извлечения урана с применением сорбента АМ(п) представлена на рисунке 4.26.

Таким образом, предлагаем данную принципиальную технологическую схему извлечения урана из супесчаных почв месторождения Киик-Тал Таджикистана, состоящую из процессов выщелачивания, фильтрования, сорбции, десорбции и сушки. Предлагаемая технология используется, как для добычи урана, так и для очистки шахтных вод от нежелательных загрязнений.

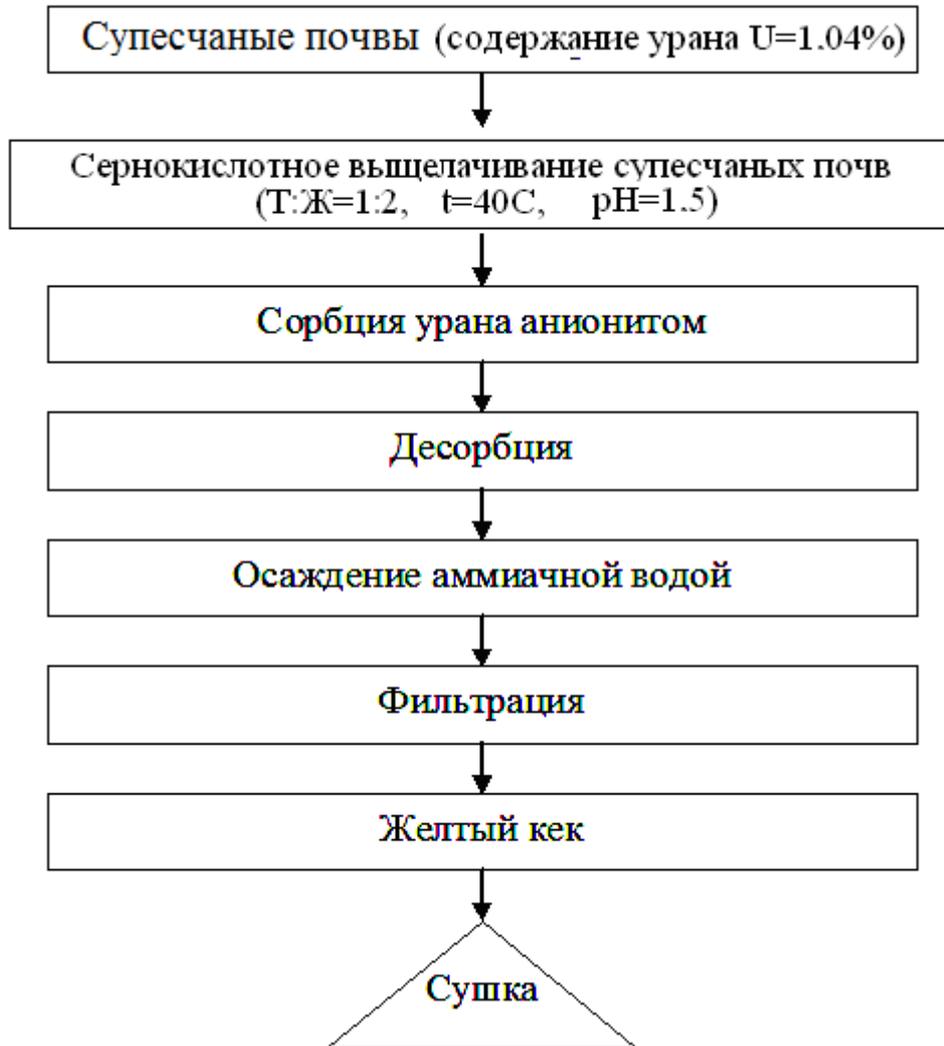


Рисунок 4.26. Принципиальная технологическая схема получения концентрата урана из супесчаных почв.

4.6. Разработка и испытание сорбционных колонн периодического действия

4.6.1. Оборудование для ионообменных сорбционных процессов

Рассмотрим аппаратное оформление и технологические схемы сорбции в технологии извлечения урана из подземных и технических вод отходов урановой промышленности. Впервые в технологии урана была использована для сорбции урана скорлупа урюка.

Некоторые показатели такого процесса:

- объем сорбента в 1 ванне – соотношение Т:Ж = 2:300;
- общее время насыщения – 10 суток;
- концентрация урана в исходном растворе – 0,023 г/л.;
- содержание урана в сорбенте – 1,721 кг/т.

Большая производительность аппаратов достигается с увеличением количества колонн до 5 штук.

Учитывая, что важным влияющим фактором на процесс сорбции является скорость потока воды, мы предлагаем следующие схемы очистки дренажных вод от радионуклидов (рисунок 4.27).

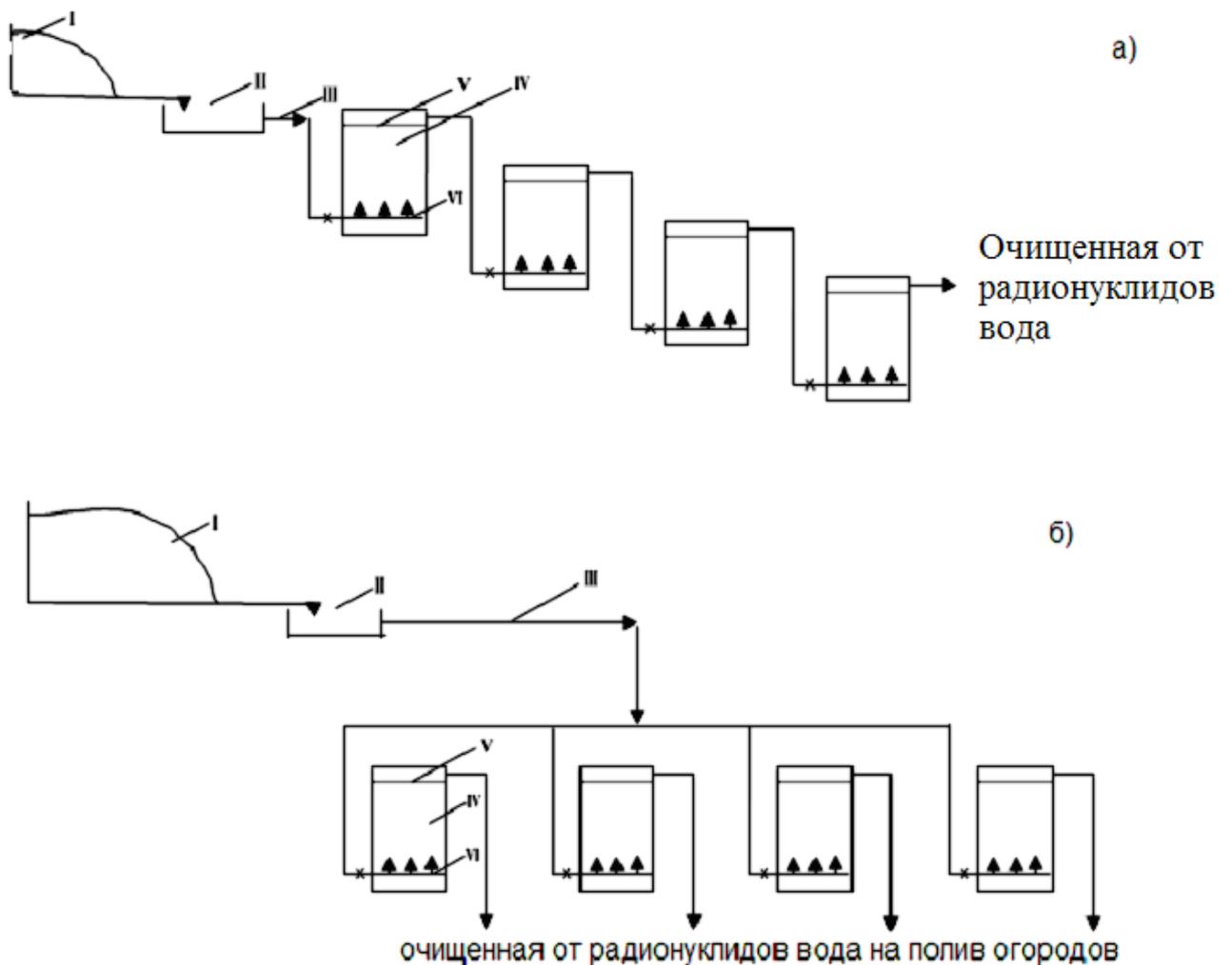


Рисунок 4.27. Схема очистки дренажных вод от радионуклидов в Истиклолском хвостохранилище: I - хвостохранилище; II - приёмная ёмкость подпочвенных вод; III - подача раствора в сорбционные колонки; IV - сорбент; V - подпорная сетка; VI - подача урансодержащей воды.

Кроме того, хвостохранилища гг.Истиклола и Худжанда находятся на высокогорье, поэтому нет необходимости использования перекачного оборудования и использования для пуска их электроэнергии, так как при установке предлагаемой схемы очистка воды от урана возможна путем разности высот продвижением урансодержащей (самотеком) воды.

В аппаратах нет движущихся частей и конструкций, они очень устойчивы. Транспортировка сорбента осуществляется достаточно просто, что предохраняет его от чрезмерного износа. Принципиальная конструкция аппарата показана на рисунке 4.28 [210].

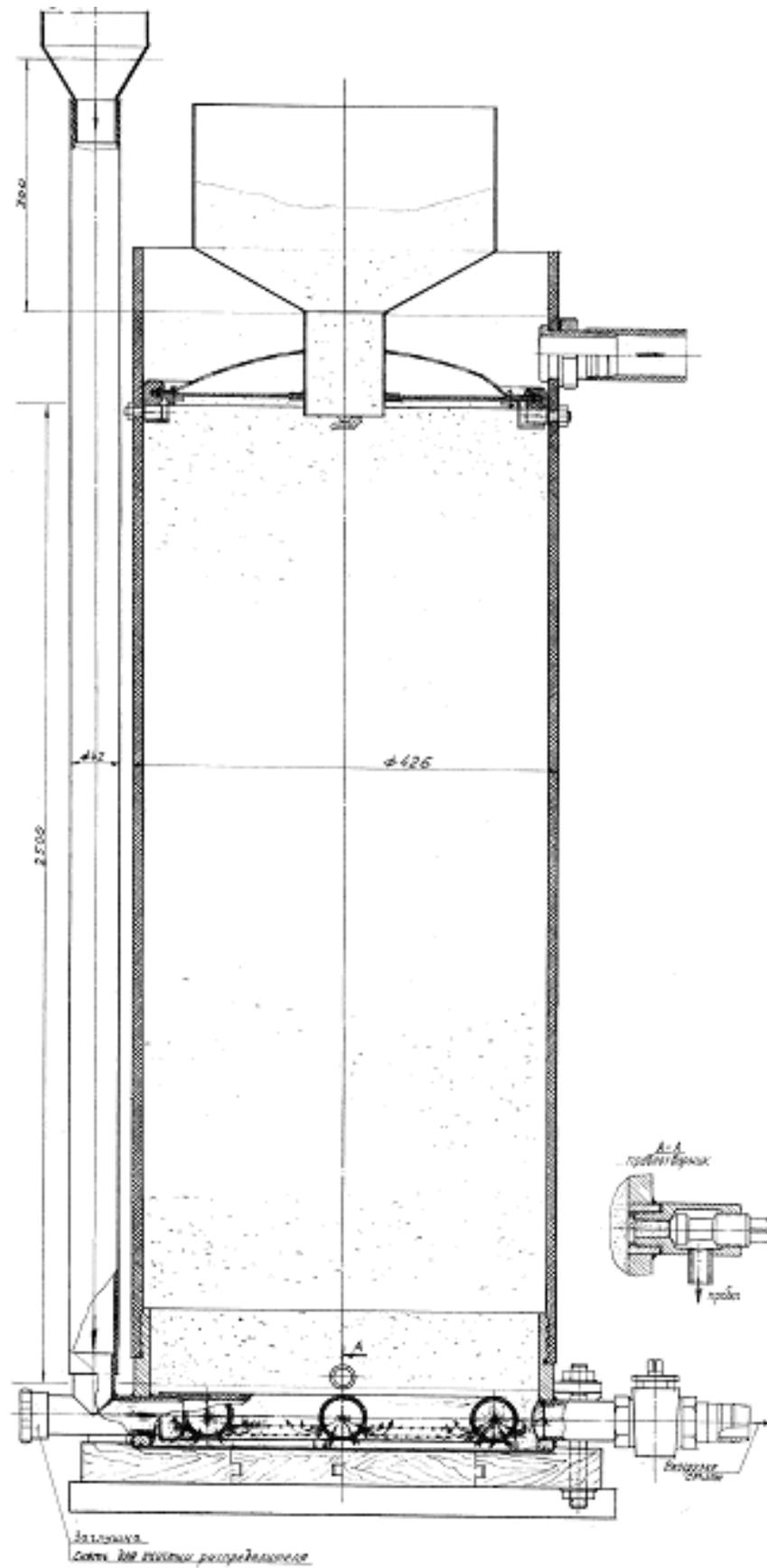


Рисунок 4.28. Принципиальная конструкция аппарата (сорбционной колонны).

В конце XX в. (80-90-х гг.) сорбционный процесс добычи урана из растворов, полученных способом подземного выщелачивания, был обеспечен уникальными аппаратами с большой производительностью и способностью извлечения металла свыше 90%. Сорбционные аппараты по конструкции и принципу работы не требовали обслуживания высококвалифицированными специалистами. Аппараты устанавливались только из нержавеющей стали (сталь 10x18H10T).

В нашем случае, для очистки сточных вод от урана для безвредного применения воды на хлопковых плантациях и фруктовых садов принимаем наиболее доступную по конструкции и по материалам сорбционную колонну, чтобы стоимость изготовления была минимальной. Источник воды на горной местности и перепад по уровню не требует применения насосов для подачи воды в колонны.

Конструкция колонны

Колонна состоит из следующих основных частей (рисунок 4.19):

- головка колонны с дренажом;
- корпус колонны (цилиндрическая часть);
- низ колонны - растворораспределитель;
- трубопроводы для подачи и отвода воды в колонне;
- бункер сорбента;
- пробоотборник.

Головка колонны

Головка колонны состоит из дренажа, обеспечивающего удержание скорлупы урюка в колонне. Дренажная часть изготовлена в форме диска из 2-х слоев плетеной сетки. Первый слой сетки имеет ячейку 0,63 мм для удержания сорбента, а второй слой имеет ячейку в свету размер 5 мм и служит для опоры первой сетки (чтобы первая сетка не порвалась). Для придания конструкции жесткости эти слои закреплены перфорированным диском из листа толщиной 2

мм – колпаком. Эта дренажная часть в центре имеет отверстие для патрубка бункера.

Головка колонны зафиксирована на четырех штифтах, закрепленных на цилиндрической части колонны на такой глубине, чтобы осветленный раствор (вода) накопилась на верхней части корпуса и далее сливалась через патрубок из колонны.

Камера колонны

Камера колонны (корпус) по всей длине имеет гладкую цилиндрическую форму, изготовлена из полиэтиленовой трубы ($\varnothing 426 \times 10$ полиэтилен ПВД). Камера в нижней части имеет пробоотборник.

Растворораспределитель

Распределитель раствора является устройством для равномерной подачи жидкости в нижнюю часть колонны. Этот узел одновременно является опорой колонны. Здесь предусмотрен патрубок для промывки внутренней полости растворораспределителя от засорения. Для промывки необходимо снять пробку и подать в колонну чистую воду (через головку).

Имеется устройство для разгрузки смолы из колонны. Для разгрузки сорбента необходимо прекратить подачу воды в колонну и открыть кран. Сорбент с водой будет разгружаться до тех пор, пока в колонне вода и сорбент. Для полной разгрузки сорбента необходимо подать воду через головки колонны. Так можно промывать колонну водой или раствором.

Бункер колонны

Бункер размещен выше дренажной части колонны и соединен с камерой (корпусом) колонны патрубком. Подача ионообменной смолы в камеру колонны осуществляется через бункер и во время работы она может быть заполнена смолой так, как этим создаётся подпорка смолы в колонне. Этим создаем систему – колонна, работающая с зажатым слоем сорбента.

Пробоотборник

Пробоотборник состоит из 2-х деталей – корпус и винт (прижим). Пробоотборник служит узлом для периодического отбора сорбента для определения насыщенности его металлом.

Трубопроводы

Трубопроводы изготовлены из полиэтиленовой трубы ПВД или могут быть стальными. Размеры труб должны обеспечивать подачу раствора по производительности.

Технологическая часть

Колонна работает при полной загрузке сорбента (скорлупы урюка). При загрузке колонны бункер должен быть загружен минимум до половины цилиндрической части бункера, чтобы в колонне сорбент находился в состоянии подпорки.

Подача раствора (воды) в колонну должна обеспечивать непрерывный процесс сорбции в данном периоде, поэтому подача воды по производительности и напору протекает без изменений.

Для сорбента время контакта раствора со скорлупой урюка не менее 5 минут, поэтому для высоты 2500 мм скорость не более 30 м/мин.

$$V = \frac{L}{t} = \frac{2500}{5} = 500 \text{ мм/мин.} \quad \text{или}$$

$$V = 500 \cdot 60_{\text{мин.}} = 30000 \text{ мм/час} = 30 \text{ м/час};$$

$$Q = V \cdot F_{\text{сеч.}} = 30 \cdot 1,3 \text{ м}^2 \approx 4 \text{ м}^3/\text{час};$$

$$F_{\text{сеч.}} = 0,78 \cdot (0,4)^2 \approx 1,3 \text{ м}^2 \text{ – площадь трубы.}$$

При насыщенном сорбенте в колонне подача воды прекращается. Производят разгрузку сорбента из колонны.

Скорлупа урюка имеет возможность сокращения времени контакта, если скорость протекания по поверхности сорбента высокая.

Технические характеристики

1. Производительность по раствору, м³/час – 40;
2. Перепад давления воды вне колонны, м – 0,3;
3. Диаметр колонны, мм – 420;
4. Применяемый сорбент – скорлупа урюка крупностью $d = 1$ мм;
5. Время контакта раствора с сорбентом не менее, мин. – 2,5;
6. Скорость раствора в колонне, м/час – 70;
7. Высота (рабочая колонны), мм – 2500;
8. Общая высота колонны, мм – 3500;
9. Объём (количество) сорбента в колонне, м³ – 0,35;
10. Основной материал – полиэтилен ПВП и сталь 3;
11. Дренаж:
 - а) сетка дренажная – плетеная с ячейкой, мм – 0,63;
 - б) сетка опорная, с ячейкой (из проволоки с $d = 1$ мм), мм – 5;
 - в) колпак перфорированный с отверстиями $d = 8 \dots 12$ мм, лист, мм – 2.
12. Распределитель раствора:
 - а) изготовлен из трубы 42 х 3 (полиэтилен ПВП), подача раствора в колонну через распределитель и стальной переходник. Конструкция переходника обеспечивает промывку труб от засорения. Раствор подается в колонну через 120 отверстий $d = 3$ мм распределителя.
13. Бункер (из стали Ст3, толщиной 1 мм), вместимость, м³ – 0,02.

Технические требования

Механическую обработку деталей, сварочные соединения элементов и сборку узлов выполнить согласно требованиям конструкторской документации. При сборке нижней секции с корпусом (труба полиэтилен ПВП $d = 440 \times 10$) обеспечит соосность деталей и герметичность сборки.

Погрузочно-разгрузочные работы и монтаж колонны выполнить вручную. Количество персонала не менее 2-х человек.

4.6.2. Полупромышленные испытания технологии извлечения урана из шахтных и дренажных вод

В рамках проекта Т-1508 МНТЦ «Разработка технологических основ переработки отходов урановой промышленности Таджикистана (2009-2011 годы)» были произведены испытания по извлечению урана из шахтных и дренажных вод месторождения Киик-Тал.

Вода, вытекающая из шахты (в количестве 5-6 м³/час), содержит 20-25 мг/л урана и среду рН=7,0-7,5. Составы исходного раствора перед сорбцией и полученного уранового концентрата, характерные для данного периода работы, приводятся в таблице 4.36.

Таблица 4.36

Содержание основных компонентов исходного раствора и полученного уранового концентрата

Состав шахтных и дренажных вод	Исходный раствор, мг/л	Концентрат, %
Уран	23	83,91
Сульфат (SO ₄ ²⁻)	780	0,033
Фосфат (PO ₄ ³⁻)	0,41	0,006
Карбонат (CO ₃ ²⁻)	3,0	0,05
Хлорид (Cl ⁻)	131	<0,01
SiO ₂		0,08
Железо	0,81	0,14
Кальций	228	<0,05
Магний	66	0,02
Натрий	90	0,017

С этой целью были разработаны новые конструкции сорбционной колонки (диаметром 400 мм, высотой 1250 мм). При этом возможно использовать, как сорбент урана традиционную ионообменную смолу АМ(п), так и скорлупу урюка.

В нашем эксперименте в качестве сорбента урана выбрана скорлупа урюка размером +2 мм. Максимальное извлечение урана достигается при 10-12 сутках выдержки сорбента в растворе. В изученном рН среды степень извлечения урана достигает 86,9% (рН=8) при температуре 35-40°C.

При загрузке колонны, сорбент должен быть загружен минимум до половины цилиндрической части колонны, чтобы в колонне сорбент находился в состоянии подпорки. Поэтому колонки загружены на 50% скорлупой урюка в количестве 100 кг по равным частям в каждой колонке.

Подача дренажной воды в колонну должна обеспечивать непрерывный процесс сорбции в данном периоде. Поэтому подача дренажной воды по производительности и напору протекает без изменений. Привезенные шахтные воды залили в обе колонки до выхода со 2 колонки.

Для полного заполнения системы было израсходовано 100 л шахтной воды. Для набухания скорлупа была выдержана 2 суток. Далее, начиная с третьих суток начала опыта непрерывно были пропущены урансодержащие воды со скоростью один литр в час. Первые анализы на содержание урана в маточниках показали отсутствие урана. Для сорбента время контакта раствора со скорлупой урюка составило не менее 5 мин, поэтому для высоты 1250 мм скорость составляет не более 0,3 метр в час. При насыщении скорлупы в колонне подача воды прекращается, после чего производят её разгрузку из колонны.

Рентгеноспектральный анализ исходного продукта и продукта обжига природных сорбентов показал, что сорбенты, кроме урана, насыщаются элементами: Sr, Ca, Mg, Pb, Rb, Th из состава шахтных вод (таблица 4.37). Поэтому в процессе сорбции урана за счет насыщения природного сорбента кальцием и магнием из шахтных вод, общая жёсткость воды уменьшается (таблица 4.38).

В процессе сорбции величина рН раствора достоверно снижалась. Этот факт, как и вытеснение с поверхности сорбента водорода с ионами урана, доказывает ионообменный характер сорбции катионов металлов.

Результаты рентгеноспектрального анализа

Пробы	Определяемый элемент, %						
	Sr	Pb	Fe	Mn	Rb	Th	U
Скорлупа урюка							
исходный продукт	0,037	0,033	9,009	0,026	0,008	0,001	0,002
Продукт после обжига	0,234	0,038	8,095	0,053	0,187	0,007	1,78
Скорлупа грецкого ореха							
исходный продукт	0,530	0,636	7,596	0,274	0,011	не обн.	не обн.
продукт после обжига	0,834	0,868	5,833	0,668	0,183	0,030	9,59
Шишки сосны							
исходный продукт	0,424	0,596	6,689	не обн.	0,027	0,0014	0,001
продукт после обжига	0,618	0,739	1,679	0,386	0,192	0,007	10,60
Шишки арчи							
исходный продукт	0,594	не обн.	4,614	0,031	0,454	0,0022	0,004
продукт после обжига	0,825	0,712	1,532	0,668	1,374	0,0831	14,86

Результаты анализов проб воды месторождения Киик-Тал

№ п/п	Наименование определений	Содержание, мг/л	
		до сорбции	после сорбции
1	Общая жёсткость	16.8* мг-экв/л	13.3 мг-экв/л
2	Щёлочность	2.7	-
3	Мутность	0.4	-
4	Цветность град.	5.0	-
5	рН	7.8	7.1
6	Хлориды	131.13	120.5
7	Сульфаты	780.0*	742.3
8	Кальций	228.0	206.0
9	Магний	66.0	36.0
10	Нитриты	следы	1.82
11	Нитраты	8.13	58.3
12	Аммиак	следы	3.0
13	Железо	0.81*	0.28
14	Сухой остаток	1717.0	1580.0
15	Цинк	не обнар.	-
16	Медь	0.0012	-
17	Фтор	2.2*	-
18	Фосфаты	0.41	-
19	Уран	23*	1.8
20	Марганец	0.0012	-
* Превышения санитарно допустимой нормы.			

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) является мерой химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах. Чем выше концентрация компонентов, способных к окислению, к концентрации

компонентов, могущих восстанавливаться, тем выше показатель ред-окс потенциала. Наибольшей окислительной способностью обладает кислород, а восстановительной – водород, но между ними располагаются и другие вещества, присутствующие в воде и менее интенсивно выполняющие роль либо окислителей, либо восстановителей. В условиях равновесия значение ОВП определенным образом характеризует водную среду, и его величина позволяет делать некоторые общие выводы о химическом составе воды. Окислительные процессы понижают показатель кислотно-щелочного равновесия (чем выше ОВП – rH , тем ниже pH), восстановительные – способствуют повышению pH . Результаты анализов показали, что ОВП до сорбции имеет значение – 104 mV, а после сорбции – 88 mV. Это свидетельствует о протекании хемосорбции.

Таким образом, можно предположить, что в процессе насыщения урана протекает как физическая, так и химическая сорбции на поверхности сорбента.

Немаловажным преимуществом использования скорлупы урюка в качестве сорбента является ее дешевизна, доступность и распространение в Республике Таджикистан (около 11% мировых плантаций абрикосов находятся в Таджикистане). Положительными факторами использования отходов растительного сырья является не только их дешевизна, но и необходимость избавления от них [239, 240].

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

5.1. Термодинамическая оценка процесса извлечения урана

Выщелачивание трехоксида урана UO_3 в растворах серной кислоты протекает быстро и легко. В соответствии с термодинамическими данными для реакции



$\Delta G^\circ_{298} = -20$ ккал/моль. При концентрациях реагентов, которые обычно используют на практике $[\text{UO}_2^{2+}] = 0,01$ М и $[\text{H}^+] = 0,01$ М (рН = 2), значение

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln ([\text{UO}_2^{2+}] / [\text{H}^+]^2) = -17,3 \text{ ккал/моль}$$

благоприятно для протекания реакции выщелачивания.

Рассмотрим некоторые данные о комплексообразовании уранил-иона с сульфат- и бисульфат-ионами в водных растворах:

Реакция	Константа образования
$\text{UO}_2^{2+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow [\text{UO}_2\text{SO}_4] + \text{H}^+$	5-6,5
$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{UO}_2\text{SO}_4]$	50-96
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	350-900
$\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$	2500

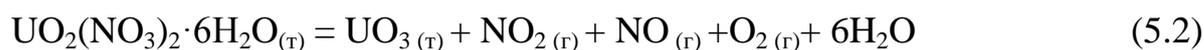
Обычно в растворе присутствуют фактически все три формы комплексов. Растворимость в воде уранилсульфата $[(\text{UO}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]$ или $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кристаллов лимонно-желтого цвета, очень велика. Она составляет 61,2 мас% при 25°C.

5.2. Термодинамические характеристики термического разложения нитрата- и сульфата уранила

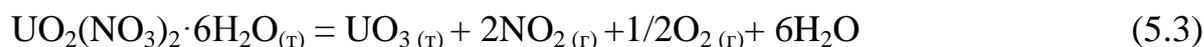
[224, 225, 241, 246, 249, 251, 253, 257, 259]

Из желтого кека по традиционной методике получены кристаллогидраты уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для сравнительной оценки изучены термодинамические характеристики также $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В литературе [72, 223] приведены обобщенные схемы процесса термического разложения кристаллогидратов актиноидов. Показано, что процесс может протекать по разным схемам в зависимости от условий проведения. Например, процесс термического разложения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ может протекать по схеме:



при температурах 470-720 К и по схеме:



при температурах 870-1170 К.

Однако сведения о характере и возможности разделения, также интервале температур процессов дегидратации и термического разложения кристаллогидратов актиноидов отсутствуют.

В проведённых нами исследованиях [224-226] методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром [227, 228] в равновесных условиях показан ступенчатый характер процесса дегидратации кристаллогидратов актиноидов и возможности разделения процесса дегидратации кристаллогидратов и получения дегидратированных соединений тория и урана.

Приведены исследования процесса термического разложения нитратов тория (IV), нитрата уранила и сульфата уранила в равновесных условиях. Исследование проведено статическим методом с мембранным нуль-манометром [227, 228]. Температура в мембранной камере измерена с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$, давление ± 100 Па [224, 225, 241, 246].

Для достижения равновесия в системе каждая фигуративная точка на кривой зависимости давления пара от температуры (барограмма) выдержана в течение 24-30 часов до постоянного значения давления в системе при заданной температуре.

Экспериментальные данные кривых барограмм, приведённые в виде зависимости $\lg P$ от обратной температуры, обработаны по методу наименьших квадратов при доверительном уровне свыше 95% с использованием t -значения коэффициента Стьюдента [229]. По полученным уравнениям прямых линий рассчитаны термодинамические характеристики процесса.

Расчет термодинамических характеристик индивидуальных соединений произведён с учётом числа молей (n) газообразных продуктов реакции по формулам:

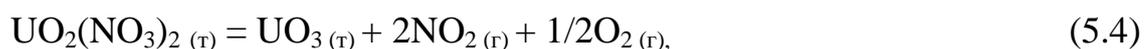
$$K_p = P^n; \lg K_p = n \lg P; \Delta G = -RT \cdot \lg K_p \text{ и } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

и с учётом аддитивности термодинамических характеристик параллельно протекающих процессов.

5.2.1. Термодинамические характеристики процесса термического разложения нитрата уранила [224, 246, 251]

Образцы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, полученные после полной дегидратации исходного кристаллогидрата в области температур 300-420 К, были подвергнуты термическому разложению при более высоких температурах. Процесс термического разложения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в температурном интервале 430-750 К протекает в две стадии. Первая стадия протекает в интервале температур 430-510 К, а вторая - 540-750 К (рисунок 5.1).

С целью определения химической схемы отдельных стадий процесса проведены количественные тензиметрические опыты при определенных объёмах мембранной камеры и известной массе исходных образцов. Результаты исследования, приведенные в таблице 5.1, показывают, что первая ступень соответствует термическому разложению $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ по схеме:



Вторая стадия процесса соответствует параллельно протекающим двум процессам термического разложения UO_3 по схеме:



и разложению оксида азота (IV) по схеме:

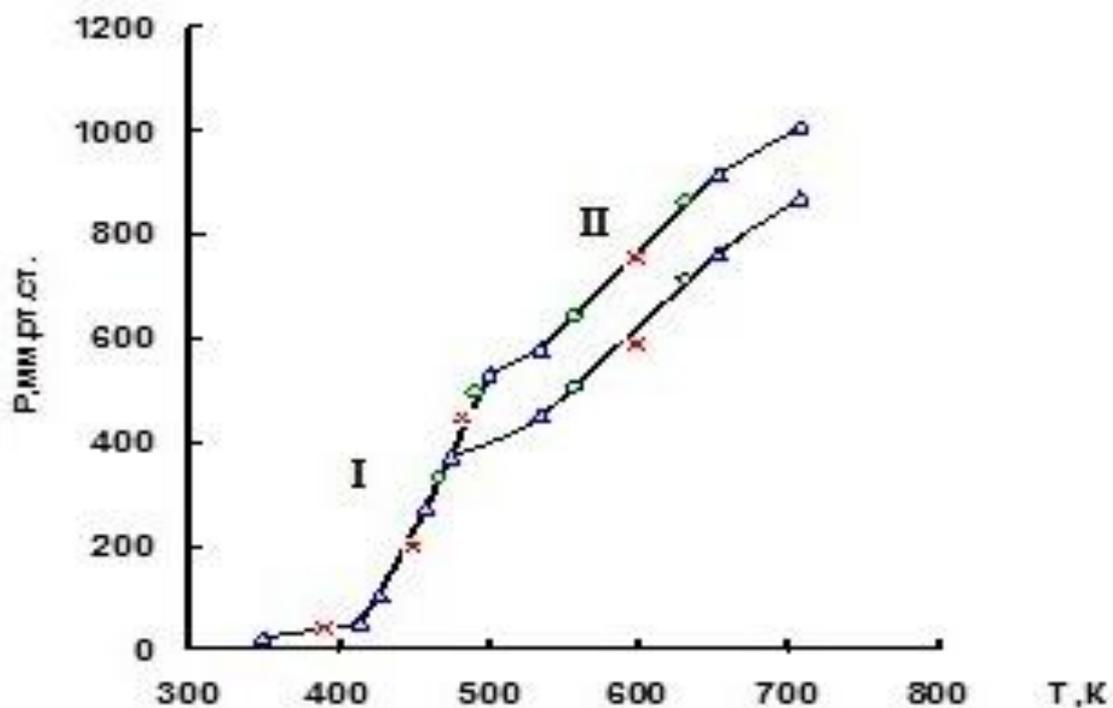


Рисунок 5.1. Зависимость давления параобразных продуктов при разложении безводного $UO_2(NO_3)_2$.

Таблица 5.1

Условия и результаты количественного тензиметрического исследования

Масса образца, г	Объем мембранной камеры, см ³	Схема процесса разложения	Давление в системе при н.у., мм рт.ст	Число молей параобразных продуктов, ($\mu_{\text{эксп}}/\mu_{\text{теор}}$)
0,042	14	(5.4)	302	2,7/2,5
		(5.5), (5.6)	171	0,8/0,7

По экспериментальным данным (таблица 5.2), приведенным в виде зависимости $\lg P$ от обратной температуры, выведено уравнение прямой линии (рис.5.2) процесса термического разложения $UO_2(NO_3)_2$:

$$LgP_{\text{ат.}} = (3,45 \pm 0,05) - \frac{(1,87 \pm 0,03)}{T} \cdot 10^3$$

в интервале температур 430-510 К.

Таблица 5.2

Значения давления пара и температуры процесса термического разложения



n	t, °C	P _{общ} , Па	T, К	1/T (x)	LgP (y)	x ²	xy
1	138	57	411	2,4330	1,7558	5,9199	4,2722
2	153	88	426	2,3474	1,9444	5,5103	4,5645
3	168	133	441	2,2675	2,1238	5,1418	4,8159
4	194	212	467	2,1413	2,3263	4,5852	4,9814
5	213	285	486	2,0576	2,4548	4,2337	5,0511
6	231	425	504	1,9841	2,6283	3,9367	5,2150
7	343	518	616	1,6233	2,7143	2,6353	4,4063
8	440	598	713	1,4025	2,7767	1,967	3,8943
9	480	633	753	1,3280	2,8014	1,7636	3,7203
10	360	560	633	1,5797	2,7481	2,4957	4,3415
11	224	193	497	2,0120	2,2855	4,0484	4,5987
12	165	129	438	2,2831	2,1105	5,2125	4,8186
13	260	448	533	1,8761	2,6512	3,5200	4,9742
14	275	491	548	1,8248	2,6910	3,3299	4,9107

По этому уравнению рассчитаны термодинамические характеристики процесса термического разложения $UO_2(NO_3)_2$ (схема (5.4)), которые равны $\Delta H_{T=500K}^0 = 89,8 \pm 5$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta S_{T=500K}^0 = 165,6 \pm 8$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. При расчётах учтены числа молей газообразных продуктов реакции (5.4). На их основе и с использованием справочных данных [230, 231] для других компонентов

уравнения (5.4) определены термодинамические характеристики индивидуального соединения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, которые равны:

$\Delta_f H_{T=500\text{K}}^0(\text{экспер.}) = -1247,2 \pm 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (литература: $-1351,1 \pm 5$ [231], $-1348,1 \pm 3$ [232]) и

$S_{T=500\text{K}}^0(\text{экспер.}) = 516,5 \pm 23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (литература: $S_{298}^0 = 241 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [231]).

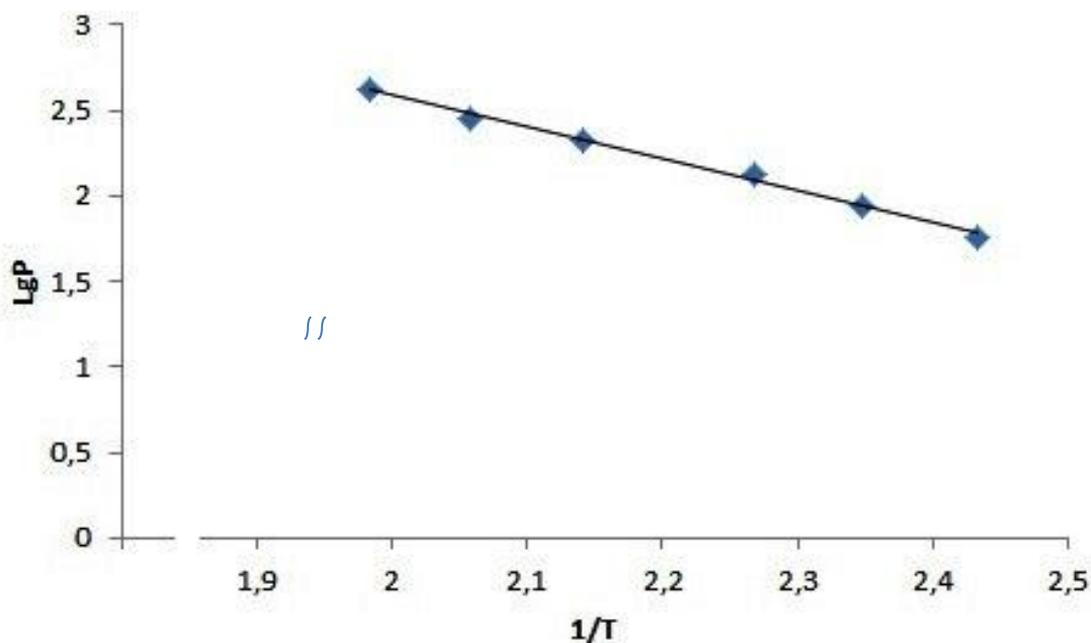


Рисунок 5.2. Зависимость $\lg P$ от обратной температуры процесса термического разложения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Экспериментальные данные процессов (5.5) и (5.6) (таблица 5.3) показывают об одновременном протекании этих паралельных процессов. Данные опытов, приведённые в виде зависимости $\lg P$ от обратной температуры, выражаются следующим уравнением прямой линии

$$\text{Lg}P_{\text{ат.}} = (1,19 \pm 0,04) - \frac{(1,39 \pm 0,02)}{T} \cdot 10^3$$

в интервале температур 540-750 К.

Значения давления пара и температуры второй стадии процесса
термического разложения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

n	t, °C	P _{общ} , Па	T, К	1/T (x)	LgP (y)	x ²	xy
1	260	29	533	1,8761	1,4623	3,5200	2,7437
2	275	33	548	1,8248	1,5185	3,3299	2,7710
3	314	46	587	1,7035	1,6627	2,9021	2,8326
4	343	72	616	1,6233	1,8573	2,6353	3,0151
5	440	117	713	1,4025	2,0681	1,9670	2,9006
6	480	178	753	1,3280	2,2504	1,7636	2,9886
7	255	39	528	1,8939	1,5910	3,5870	3,0133
8	328	54	601	1,6638	1,7323	2,7685	2,8825
9	410	96	683	1,4641	1,9822	2,1436	2,9023
10	450	149	723	1,3831	2,1731	1,9130	3,0057

По этому уравнению, с учётом числа молей газообразных продуктов реакций, определены термодинамические характеристики объединенных процессов (5.5) и (5.6), равные $\Delta H_T^0 = 18,8 \pm 4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S_T^0 = 16,1 \pm 6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

С помощью экспериментальных и справочных [230, 231] сведений, для компонентов уравнений (5.5) и (5.6) рассчитаны термодинамические характеристики $\text{UO}_{3(\text{T})}$, которые равны:

$$\Delta_f H_{T=600\text{K}(\text{экспер.})}^0 - 1197,8 \pm 12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (литература: } \Delta_f H_{298}^0 = 1223,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ [230])}$$

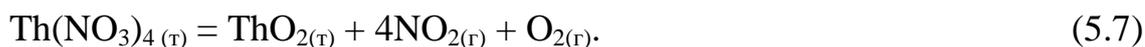
и

$$S_{T=600\text{K}(\text{экспер.})}^0 = 123,0 \pm 15 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \text{ (литература: } S_{298}^0 = 99,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \text{ [231]).}$$

При расчете общих характеристик учтена аддитивность термодинамических характеристик параллельных процессов (5.5) и (5.6).

5.2.2. Термодинамические характеристики термического разложения нитрата тория [241, 252, 253, 257, 259]

Образцы нитрата тория (IV), полученные после дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в равновесных условиях при температурах до 425-430 К, были подвергнуты термическому разложению. Установлено, что $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ разлагается при температурах 430-470 К по схеме:



Экспериментальные данные (таблица 5.4) указывают, что процесс протекает в одну стадию. Данные, приведенные в виде зависимости $\lg P$ от обратной температуры (рисунок 5.3), хорошо ложатся на прямую линию, которая выражается уравнением

$$\text{Lg}P_{\text{ат.}} = (6,05 \pm 0,07) - \frac{(2,85 \pm 0,003)}{T} \cdot 10^3$$

в интервале температур 430-470 К.

Таблица 5.4

Значения давления пара и температуры при термическом разложении $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

n	t, °C	P _{общ} , Па	T, К	1/T * 10 ³ (x)	LgP (y)	x ²	xy
1	150	124	423	2.3640	2.0934	5.5888	4.9489
2	158	275	431	2.3202	2.4393	5.3832	5.6597
3	168	298	441	2.2677	2.4742	5.1419	5.6105
4	178	428	451	2.2174	2.6314	4.9164	5.8347
5	185	455	458	2.1834	2.6580	4.7673	5.8035
6	170.5	245	443.5	2.2548	2.3892	5.0841	5.3871
7	172	470	445	2.2472	2.6721	5.0499	6.0047
8	145	22	418	2.3923	1.3424	5.7233	3.2115
9	159	33	432	2.3148	1.5185	5.3584	3.5151
10	178	560	451	2.2173	2.7482	4.9164	6.0935

По этому уравнению, с учётом числа молей газообразных продуктов, рассчитаны термодинамические характеристики процесса (5.7), которые равны:

$$\Delta H_{T=440K}^0 = 273,1 \pm 8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad \text{и} \quad \Delta S_{T=440K}^0 = 579,6 \pm 17 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

На их основе и с помощью справочных данных [230, 232, 233] определены термодинамические характеристики индивидуального соединения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, равные:

$$\Delta_f H_{T=440K(\text{экспер.})}^0 = -1366,3 \pm 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (\text{литература: } \Delta_f H_{298}^0 = -1461,47 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ [232]}) \text{ и}$$

$$S_{T=440K(\text{экспер.})}^0 = 651,0 \pm 23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \quad (\text{литература отсутствует}).$$

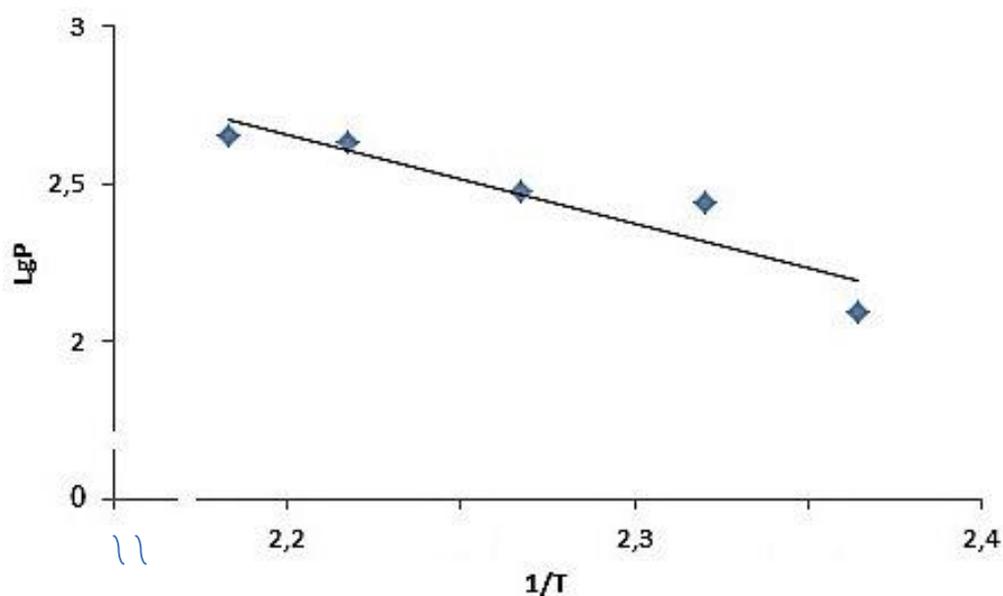


Рисунок 5.3. Зависимость $\lg P$ от обратной температуры процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

5.2.3. Термодинамические характеристики термического разложения сульфата уранила [225, 249]

Проведено тензиметрическое исследование образца UO_2SO_4 , полученного после дегидратации $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в области температур 300-430 К, затем образец был подвергнут дальнейшему термическому разложению.

Исследование показало, что давление пара начинает расти при температурах свыше 480 К (таблица 5.5). В интервале температур 490-710 К

процесс термического разложения сульфата уранила (VI) протекает в одну стадию (рис. 5.4) по схеме



Таблица 5.5

Значения давления пара и температуры при процессе термического разложения UO_2SO_4

№	t, °C	T, K	P, мм рт.ст.	1/T · 10 ³	lgP
1	221	494	60	2,0243	1,7782
2	236	509	89	1,9646	1,9494
3	250	523	132	1,9121	2,1206
4	264	537	146	1,8622	2,1644
5	284	557	174	1,7953	2,2405
6	300	573	183	1,7452	2,2625
7	235	508	58	1,9685	1,7634
8	275	548	152	1,8248	2,1818
9	290	563	179	1,7762	2,2529
10	300	573	202	1,7452	2,3054
11	205	478	39	2,0920	1,5911
12	243	516	84	1,9380	1,9243
13	300	573	423	1,7452	2,6232
14	235	508	73	1,9685	1,8633
15	278	551	178	1,4149	2,2504
16	292	565	194	1,7699	2,2878
17	330	603	299	1,6584	2,4757
18	350	623	374	1,6051	2,5729
19	385	658	453	1,5198	2,6561
20	406	679	503	1,4728	2,7016
21	430	703	521	1,4225	2,7168

Схема протекания процесса (5.8) подтверждена результатами рентгенофазового анализа (таблица 5.6).

Барограмма процесса (5.8), приведённая в виде $\lg P$ от обратной температуры, выражается уравнением прямой линии

$$\lg P_{\text{ат.}} = (2,99 \pm 0,05) - \frac{(2,04 \pm 0,003)}{T} \cdot 10^3$$

в интервале температур 490-710 К.

По этому уравнению, с учётом числа молей газообразных продуктов, рассчитаны термодинамические характеристики процесса (5.8), которые равны:

$$\Delta H_{T=600\text{K}}^0 = 39,04 \pm 4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad \text{и} \quad \Delta S_{T=600\text{K}}^0 = 57,3 \pm 7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

На их основе и с помощью справочных данных [230, 231] определены термодинамические характеристики индивидуального соединения UO_2SO_4 , равные:

$$\Delta fH_{T=600\text{K}(\text{экспер.})}^0 = -1658,5 \pm 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (\text{литература: } \Delta fH_{298}^0 = -1888 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ [230]}) \text{ и}$$

$$S_{T=600\text{K}(\text{экспер.})}^0 = 298,9 \pm 23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \quad (\text{литература: } S_{298}^0 = 155 \text{ [230]}).$$

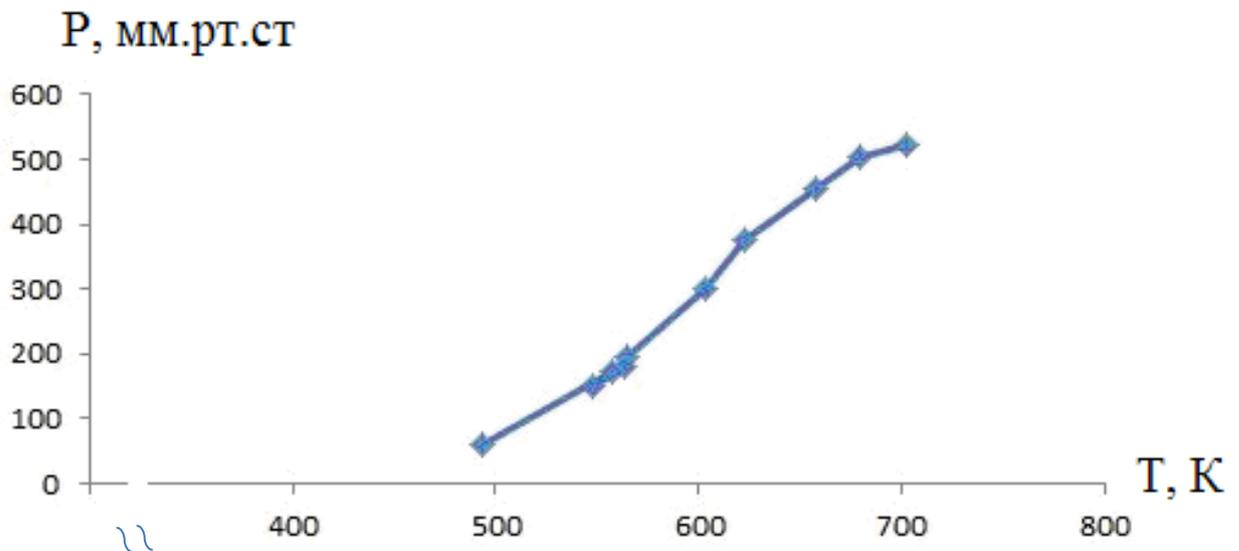


Рисунок 5.4. Зависимость давления парообразных продуктов при разложении UO_2SO_4 .

Дебаеграммы продуктов термического разложения UO_2SO_4 при 700 К

п/н	I, %	Θ^0	Sin Θ	d/n
1	98	13^0	0,2250	3,4266
2	100	$14^012'$	0,2453	3,1430
3	82	15^0	0,2588	2,9791
4	79	$15^054'$	0,2740	2,8138
5	62	$16^045'$	0,2882	2,6752
6	45,2	$23^012'$	0,3939	1,9573
7	42	$23^051'$	0,4043	1,9131
8	43	$24^033'$	0,4155	1,8550
9	39	$26^051'$	0,4517	1,7068
10	38	$27^039'$	0,4641	1,6612

5.3. Сравнительный анализ энергетических и термодинамических характеристик некоторых соединений 4f- и 5f-элементов

[243, 261, 262, 265, 266]

Между гомологическими рядами лантаноидов и актиноидов при увеличении атомного номера f-элементов наблюдается заметное отличие. Лантаноидам характерно в основном проявление степени окисления (+3), что сохраняется на всем протяжении лантаноидного ряда. Актиноиды способны проявлять различные степени окисления. Актиноиды первой половины ряда могут иметь высокие значения степени окисления, вплоть до (+7), а члены второй половины ряда актиноидов образуют соединения со степенями окисления (+3), (+2), а также (+1) (для менделевия) [234, 235].

Из литературных источников известно образование оксидов лантаноидов и актиноидов со степенью окисления (+2), (+3) и (+4) [234, 235]. Получены и охарактеризованы оксиды лантаноидов со степенью окисления (+2) – La, Ce, Pr, Nd, Sm и Eu, также оксиды актиноидов со степенью окисления (+2) –Th, U, Np, Pu

и Am. В работах [234, 237, 238] приведены расчетные и экспериментальные величины энтальпии образования оксидов лантаноидов и некоторых актиноидов со степенью окисления (+3), (+4).

Данная работа посвящена получению более полных сведений об энтальпии образования оксидов и комплексных гидридов лантаноидов и оксидов актиноидов, сравнению их и выявлению общей закономерности в изменениях этой характеристики от порядкового номера металлов. Расчет энтальпии образования указанных оксидов лантаноидов и актиноидов произведен полуэмпирическим методом [237, 238]. Расчет произведен корреляционным уравнением:

$$\Delta_f H_{298, M'_x O_y}^0 = \Delta_f H_{298, M''_x O_y}^0 + \alpha N_f + \beta S + \gamma'(L_A)(\gamma''(L_B)), \quad (5.9)$$

где: N_f - число f-электронов, S и L - значения спиновых и орбитальных угловых моментов движения основного состояния ионов лантаноидов и актиноидов. Коэффициенты α , β , γ' и γ'' определяют вклад каждого из составляющих в величину энтальпии образования оксидов. M' - лантаноиды и актиноиды, за исключением $M''M''$ – для La и Ac. A - элементы первой подгруппы и B - элементы второй подгруппы лантаноидов и актиноидов.

Рассчитанные нами значения коэффициентов уравнения (5.9) приведены в таблице 5.7. Значения коэффициентов показывают влияние каждого члена уравнения (5.9) на величину энтальпии образования оксидов.

Таблица 5.7

Значения коэффициентов корреляционного уравнения (5.9)

Коэффициенты	Оксиды				
	MeO		Me_2O_3		MeO_2
	Ln	Ac	Ln [5]	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'	-34.5	-9.4	0.25	28.01	30.50
γ''	-36.8	-29.3	-6.07	6.90	79.50

Полученные таким образом величины стандартных энтальпий образования оксидов приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8

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
Yb	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*

По методу разностей [238] (*) нами оценены энтальпии образования опорных соединений Ac, Cm и Lr, необходимых для расчета полуэмпирическим методом. Расчёт произведён по формуле

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

Для расчета использованы разности энтальпии образования оксидов Th, U и Np, приведённые в литературе [238].

Эти данные позволили установить закономерности в изменениях энтальпии образования оксидов в зависимости от порядкового номера лантаноидов и актиноидов (рисунок 5.5). Как видно из рисунка 5.5, эти закономерности имеют идентичный характер с проявлением известного тетрад-эффекта в пределах естественного ряда сходных оксидов лантаноидов и актиноидов [242, 265, 266].

В работе также рассчитаны некоторые энергетические и термодинамические характеристики 4f-элементов [244, 260, 263-266].

Рассмотрена термическая устойчивость комплексных гидридов 4f-элементов, установлены процессы десольватации соединений 4f-элементов общей формулы $Ln(BH_4)_3 \cdot nTГФ$ [245, 248, 250] ($Ln=4f$ -элемент, $n=2\div 3$, ТГФ – тетрагидрофуран) и определены термодинамические характеристики отдельных ступеней десольватации и разложения $Ln(BH_4)_3$ [250, 254-256].

Полученные результаты по соединениям 4f-элементов позволили выявить, что наблюдается симбатное изменение и увеличение величин энтальпии образования и энергии кристаллической решётки комплексов. Кривые изменения термодинамических свойств в зависимости от порядкового номера 4f-элементов проявляют тетрад-эффект с чётким разделением подгрупп лантаноидов [260-266].

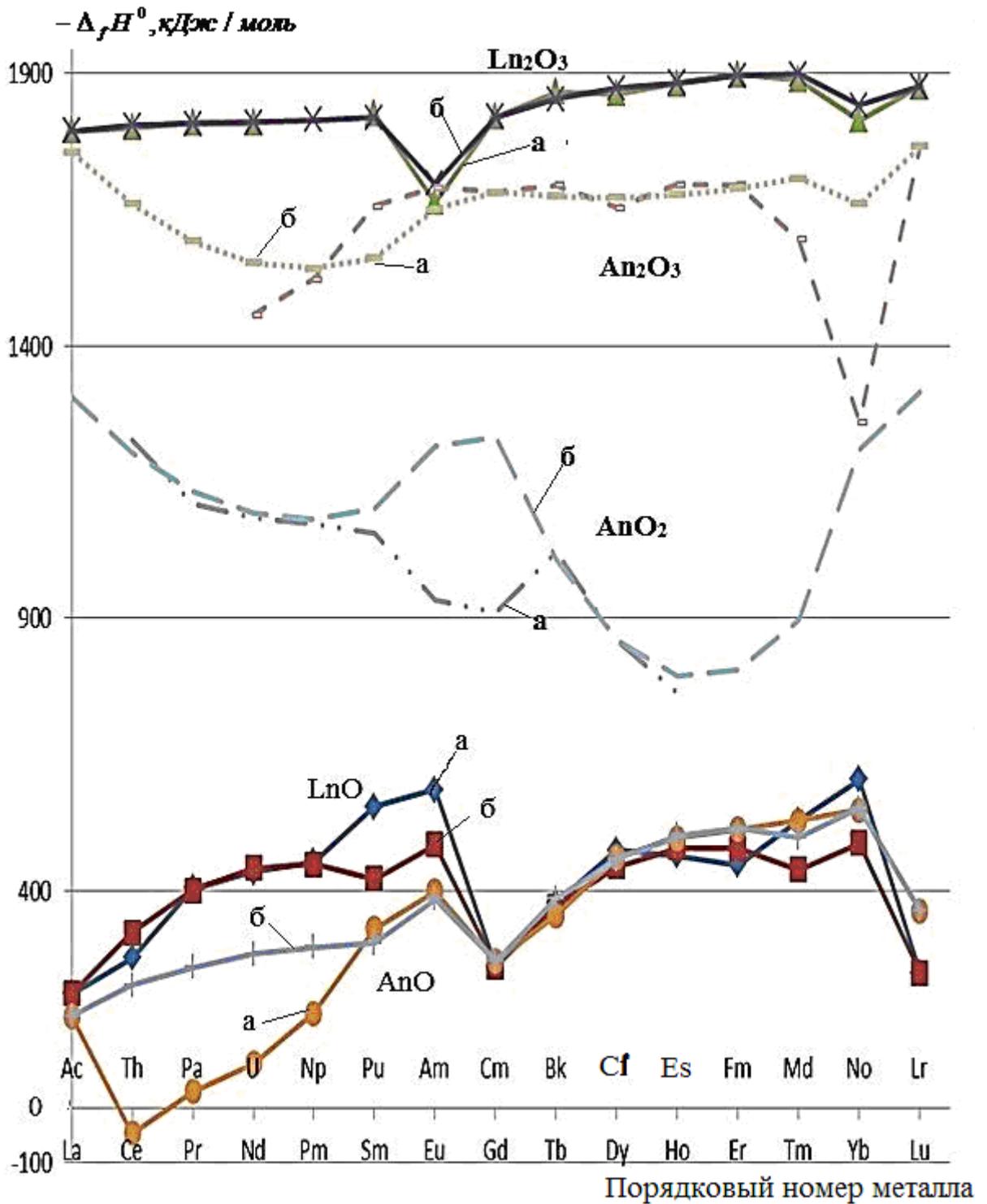


Рисунок 5.5. Зависимости энтальпии образования оксидов лантаноидов и актиноидов от порядкового номера металлов (а - литературная, б - расчетная).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование выполнено в рамках темы: «Изыскание технологических основ переработки урансодержащих руд и отходов урановой промышленности», государственная регистрация № 102 ТД 843. Рассматриваются вопросы вторичной переработки отходов урановой промышленности, извлечения урана из руд урановых месторождений Таджикистана, а также выделения урана из природных урансодержащих вод сложного солевого состава. На основании проведенных исследований и паспортизации всех хвостохранилищ северного Таджикистана установлено, что для вторичной переработки отходов из существующих техногенных месторождений наиболее целесообразной является «Карта 1-9».

Рентабельность вторичной переработки отходов зависит от ряда факторов: доступности серной кислоты, возможности транспортировки, стоимости урана на мировом рынке и т.д. Существует ряд способов переработки отходов с возможным извлечением урана. Однако они требуют высоких экономических затрат. В связи с этим, целью нашего исследования является получение U_3O_8 по усовершенствованной технологии. Однако получение U_3O_8 осложнено некоторыми проблемами.

Во-первых, Таджикистан в данный момент не обладает значительными запасами высококачественной урановой руды, переработка которой обеспечила бы большие экономические выгоды.

Во-вторых, имеющиеся руды урановых месторождений Таджикистана являются труднодоступными, сложно вскрываемыми, кислотоёмкими, переработка которых экономически и экологически невыгодна.

Известно, что Республика Таджикистан характеризуется наличием больших запасов бентонитовых глин, относящихся к алюмосиликатному сырью, которые при соответствующей обработке могут успешно использоваться как высокоэффективные сорбенты. Исследовалось применение активированных бентонитовых глин для выяснения механизма сорбционных свойств сточных вод.

Объектом исследования являлись воды бассейна реки Сырдарьи в пределах Согдийской области Таджикистана, дренажные воды г.Истиклола и шахтные воды месторождения Киик-Тала. Использование активированных бентонитовых глин резко уменьшает жесткость воды по сравнению с исходной примерно в 8-10 раз и, по-видимому, это результат резкого увеличения сорбционной емкости активированных бентонитов. Установлено, что оптимальными условиями осуществления процесса умягчения вод соляно-кислотными активированными бентонитами являются:

- для воды реки Сырдарьи в г.Канибадаме расход бентонита – 8 г на объем воды – 50 мл. При этом степень умягчения возрастает до 89,8%;
- для шахтных вод месторождения Киик-Тала расход бентонита – 10 г на объем воды – 50 мл. При этом степень умягчения возрастает до 88,9%;
- для дренажных вод г.Истиклола расход бентонита – 15 г на объем воды – 50 мл. При этом степень умягчения возрастает до 90,4%.

Как показывают полученные экспериментальные данные, после снижения жесткости воды увеличивается сорбция урана на скорлупу урюка. При повышении температуры раствора степень извлечения урана также возрастает. Насыщенную ураном скорлупу можно перерабатывать классическим способом. Однако использование пушонки на стадии осаждения желтого кека из десорбата считается выгодным. Исследования показали, что использование пушонки на стадии осаждения способствует экономии дорогостоящей аммиачной воды. Пушонка поглощает воду, образуя гидроксид кальция, и основной металл концентрируется в растворе, что способствует удалению примесей в виде осадков.

Бентонитовые глины после умягчения воды рекомендуется использовать в качестве материала для покрытия поверхности хвостохранилища, с целью уменьшения выделения радона, снижения гамма-фона на поверхности и разноса песковой фракции по окрестностям.

Изучена характеристика шахтных и дренажных вод отходов урановой промышленности. Характеристики шахтных и дренажных вод месторождения

Киик-Тал и г.Истиклола показали целесообразность выделения из них закиси-окиси урана.

Изучена кинетика сорбционного процесса извлечения урана из шахтных и дренажных вод с использованием природных сорбентов - скорлупы урюка, скорлупы грецкого ореха, шишек арчи и сосны. Выявлены бифункциональности сорбента из растительного сырья. Показана возможность использования местных материалов – скорлупы урюка, скорлупы грецкого ореха, шишек арчи и сосны в качестве сорбентов для извлечения урана из сточных шахтных и дренажных вод горнодобывающих предприятий.

Исследована кинетика серноокислотного разложения хвостов из техногенного месторождения «Карта 1-9» (г.Чкаловск). Проведенные исследования раскрывают механизм протекания процесса серноокислотного разложения хвостов и дают возможность выбора радиационного режима извлечения U_3O_8 .

Разработана принципиальная технологическая схема переработки урановых отходов хвостохранилищ, а также схема извлечения урана из шахтных и дренажных вод отходов урановой промышленности, которая состоит из следующих стадий: подкисление, сорбция, обжиг, выщелачивание, осаждение, фильтрация, сушка.

Схема переработки урановых отходов от классической схемы отличается тем, что в процессе перед осаждением диураната аммония из десорбата известняком нейтрализуется часть избыточной кислоты.

Разработаны принципиальные технологические схемы переработки некоторых урансодержащих руд месторождений Таджикистана. Схема переработки урансодержащих руд отличается тем, что в процессе перед осаждением диураната аммония из десорбата известняком нейтрализуется часть избыточной кислоты. Применение такой технологической схемы переработки урановых руд позволяет сэкономить дорогостоящую аммиачную воду в несколько раз. Извлечение урана на стадии осаждения составляет 99%.

Разработанная схема извлечения урана из рапы озера Сасык-Куль состоит из следующих основных стадий: выпаривание, выщелачивание, удаление хлор-иона, сорбция, десорция, осаждение, сушка и прокатка.

Изучением процесса термического разложения нитратов тория (IV) и уранила, также сульфата уранила в равновесных условиях методом тензиметрии установлены характер, схема и температурный интервал всех стадий процесса. Процесс термического разложения нитрата тория и сульфата уранила протекает в одну стадию, нитрата уранила – в две ступени. Вторая ступень разложения исходного нитрата уранила состоит из двух параллельно протекающих процессов разложения UO_3 и NO_2 .

На основании кривых зависимости давления парообразных продуктов разложения составлены уравнения отдельных ступеней процесса. По ним рассчитаны термодинамические характеристики процесса индивидуальных нитратов тория (IV), уранила и сульфата уранила.

Полуэмпирическим методом и методом разностей определены и уточнены величины энтальпии образования оксидов лантаноидов (II) и (III) и актиноидов (II), (III) и (IV). Установлены закономерности в изменениях энтальпии образования оксидов от природы металлов с проявлением тетрад-эффекта. Установлено, что среди оксидов состава MO (где $M - Ln, An$) оксиды лантаноидов цериевой подгруппы (до f^7 электронов) имеют большие величины энтальпии образования, чем соответствующие оксиды лантаноидов. У оксидов MO со значением больше f^7 электронов величины $\Delta_f H^0$ имеют почти близкие значения для лантаноидных и актиноидных соединений. Для оксидов состава M_2O_3 оксиды Ln_2O_3 имеют большие величины $\Delta_f H^0$, чем An_2O_3 на всём протяжении гомологического ряда соединений. На основании литературных и расчётных значений $\Delta_f H^0$ можно утверждать, что оксиды состава An_2O_3 более термодинамически устойчивы, чем оксиды AnO_2 .

Таким образом, в работе изложены технологические основы переработки отходов урановой промышленности Таджикистана. Приведены сведения о

хвостохранилища бывших урановых производств на севере Таджикистана. Рассмотрены вопросы безопасного управления отходами добычи и переработки урановых руд. Описаны формы нахождения урана в отходах и дренажных водах.

ВЫВОДЫ

1. 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.
2. Изучены кинетические кривые получения урановых концентратов из руд Таджикистана при различных температурах (293, 313, 333 К) и продолжительностях процесса (1-10 часов). Определены значения кажущейся энергии активации процесса выщелачивания, которые составляют в зависимости от расхода кислоты 4,4–6,4 кДж/моль.
3. Разработаны принципиальные технологические схемы переработки урансодержащих руд месторождения «Северный Таджикистан». Схема переработки урансодержащих руд месторождения «Северный Таджикистан» отличается тем, что в процессе перед осаждением диураната аммония из десорбата известняком нейтрализуется часть избыточной кислоты. Применение такой технологической схемы переработки урановых руд позволяет сэкономить дорогостоящую аммиачную воду в несколько раз. Извлечение урана на стадии осаждения составляет 99%.
4. Разработана принципиальная технологическая схема выделения урана из рапы озера Сасык-Куль, состоящая из следующих основных стадий: выпаривание, выщелачивание, улавливание образующихся газов (HCl), сорбция, десорбция, осаждение, сушка и прокалка. Показана возможность извлечения урана из рассола, содержащего хлор-ион.
5. Изучена характеристика шахтных и технических вод отходов урановой промышленности. Установлено, что шахтные воды, выходящие из штольни месторождения г.Истиклола, содержат уран в количестве 10 мг/л,

водообильностью 40 м³/час, а шахтные воды месторождения Киик-Тала содержат уран в количестве 20-25 мг/л, рН=7,0-7,5 и водообильностью 5-6 м³/час. Характеристики шахтных и технических вод г.Истиклола и Киик-Тала показали целесообразность выделения из них уранового концентрата.

6. Исследована кинетика сорбционного процесса извлечения урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности. Выявлены высокие сорбционные свойства скорлупы урюка по сравнению с другими сорбентами. Установлены оптимальные параметры сорбции и разработана принципиальная технологическая схема извлечения урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности, которая состоит из следующих стадий: подкисления, сорбции, обжига, выщелачивания, осаждения, фильтрации, сушки.
7. Изучен термический процесс разложения кристаллогидратов нитрата и сульфата уранила. Установлены интервалы температур процесса дегидратации уранильных соединений. По результатам тензиметрических опытов определена химическая схема отдельных стадий процесса и рассчитаны термодинамические характеристики процесса разложения уранилнитрата и уранилсульфата. Для сравнительной оценки также изучены термодинамические характеристики $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$.
8. Дана сравнительная оценка энергетических и термодинамических характеристик лантаноидов и актиноидов. Установлены закономерности в изменениях энтальпии образования оксидов в зависимости от порядкового номера лантаноидов и актиноидов. Эти закономерности имеют идентичный характер с проявлением известного тетрад-эффекта в пределах естественного ряда сходных оксидов лантаноидов и актиноидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко, В.Б. Технология урана / В.Б. Шевченко, Б.Н. Сударенко. – М.: Госатомиздат, 1961. – 330 с.
2. Сиборг, Г. Химия актинидных элементов / Г. Сиборг, Дж. Кац. – М.: ИЛ, 1954. – 206 с.
3. Некрасов, Б.К. Основы общей химии / Б.К. Некрасов. – М.: Химия, 1970. – Т.3. – 415 с.
4. Неницеску, К.Д. Общая химия / К.Д. Неницеску. – М.: Мир, 1967. – 624 с.
5. Вдовенко, В.М. Химия урана и трансураниевых элементов / В.М. Вдовенко. – М.: Мир, 1960.
6. Жигач, А.Ф. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич. – Л.: Химия, 1969. – 676 с.
7. Мирсаидов, У. Борогидриды переходных металлов / У. Мирсаидов, Т.Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 1985. – 124 с.
8. Мирсаидов, У.М. Борогидриды металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 140 с.
9. Поцелуев, А.А. Перспективы попутного извлечения драгоценных металлов из руд редкометалльных и урановых месторождений / А.А. Поцелуев // Цветные металлы. -2007. -№1. -С.82-84.
10. Тураев, Н.С. Химия и технология урана / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – М.: Руды и металлы, 2006. – 396 с.
11. Кац, Дж. Химия актинидов / Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсе. – М.: Мир, 1999. – 647 с.
12. Усовершенствование активных зон реакторов РБМК-1500 Игналинской АЭС. Внедрение уран-эрбиевого топлива / Б. Воронцов, Г. Кривошеин, А. Юрковичус и [др.]. – Вильнюс: Energetika (Lietuvos mokslų akademija). -2007. –№1. – Р.45-49.
13. Опыт использования уран-эрбиевого топлива на энергоблоках с РБМК-1000 / А.А. Быстриков, А.К. Егоров, В.И. Иванов и [др.] // Атомная энергия. -

2006. –Т.100. -Вып.3. –С.165-170.
14. Повышение эффективности использования топлива в РБМК-1000 / В.Г. Адер, А.А. Петров, А.И. Купалов-Ярополк и [др.] // Атомная энергия. -2007. – Т.103. -Вып.1. – С.50-55.
 15. Реакторные и послереакторные исследования твэлов РБМК с уран-эрбиевым топливом / Л.И. Менькин, В.И. Токарев, В.К. Трубина и [др.] // Атомная энергия. -1997. –Т.4. -Вып.6. –С.426-429.
 16. Глубина йодной ямы в РБМК на уран-эрбиевом топливе / Е.В. Бурлаков, А.А. Балыгин, А.В. Краюшкин и [др.] // Атомная энергия. -2002. –Т.93. - Вып.2. –С.83-87.
 17. Громов, Б.В. Введение в химическую технологию урана / Б.В. Громов. –М.: Атомиздат, 1976. – 336 с.
 18. Методические рекомендации по применению классификации запасов к месторождениям радиоактивных металлов: Министерство природных ресурсов РФ. – М.: Наука, 2005. – 68 с.
 19. Урановые месторождения Таджикистана / З.А. Разыков, Э.Г. Гусаков, А.А. Марущенко и [др.]. – Худжанд: ООО «Хуросон», 2001. – 212 с.
 20. Пионеры секретного атома / Ю. Фильцер, В. Ларин, З.А. Разыков З.А. и [др.]. – Чкаловск (Таджикистан). – 68 с.
 21. Советский атомный проект / Е.А. Негин и [др.]. – Нижний Новгород-Арзамас-16: Изд-во «Нижний Новгород», 1995. – 205 с.
 22. Харрингтон, Ч. Технология производства урана / Ч. Харрингтон, А. Рюэле: пер. с англ. – М.: Иностранная литература, 1961. – 303 с.
 23. Естественные, антропогенные и техногенные источники облучения человека / А.И. Соболев, И.П. Коренков, В.В. Вербов и [др.]. – М.: Прима, 1995. – 92 с.
 24. Mirsaidov, U. From History of Reception of Nature Uranium / U. Mirsaidov, N. Khakimov // International Conference on Fifty Years of Nuclear Power – the Next Fifty Years. – Obninsk, 27 June – 2 July 2004. – Door of Extended Synopses. – М., 2004. – P.162-163.
 25. Технология урана и плутония / А.А. Маслов и [др.]. – Томск: Изд-во

- Томского политехнического университета, 2007. – 97 с.
26. Ласкорин, Б.Н. Извлечение урана из природных вод / Б.Н. Ласкорин, С.С. Метальников, Г.И. Смолина: доклад на конференции МАГАТЭ по ядерной энергетике и ее топливному циклу. IAEA-CN-38/327. – Зальцбург, 1977.
 27. Горбатов, В.Т. Отчет об оценке перспектив ураноносности озера Сасык-Куль на Восточном Памире / В.Т. Горбатов. – Душанбе: Фонд Таджикглавгеологии, 1975.
 28. Юнусов, М.М. Извлечение урана из природных урансодержащих вод сложного солевого состава / М.М. Юнусов, З.А. Разыков, Б.Г. Файзуллоев: материалы II Международной научно-практической конференции: «Актуальные проблемы урановой промышленности». – Алматы: НАН Казатомпром, 2002.
 29. Отчет «Результаты гидрогеохимических работ на Сасык-Кульской котловине за 1975-1977 годы». – М.: ВНИИХТ, 1978. – 26 с.
 30. Отчет «Извлечение урана из рапы озера Сасык-Куль методами мембранной технологии». – М.: ВНИИХТ, 1983. – 19 с.
 31. Извлечение урана из природных урансодержащих вод сложного солевого состава / З.А. Разыков, К.Г. Бакулина, Д.Т. Ниязматова и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2002. – Т.45. -№2. – С.60-65.
 32. Цеборовский, Я. Основы процессов химической технологии / Я. Цеборовский. – Л.: Химия. 1967. - 318 с.
 33. Судариков, Б.Н. Процессы и аппараты урановых производств / Б.Н. Судариков, Э.Г. Раков. – М.: Машиностроение, 1969. – 381 с.
 34. Технология урана / Н.П. Галкин, Б.Н. Судариков, У.Д. Верятин и [др.]. – М.: Атомиздат, 1964. – 397 с.
 35. Химия и технология фтористых соединений урана / Н.П. Галкин, А.А. Майров, У.Д. Верятин и [др.]. – М.: Изд-во литературы в области атомной науки и техники, 1961. – 348 с.
 36. Раков, Э.Г. Процессы и аппараты производства радиоактивных и редких металлов / Э.Г. Раков, С.В. Хаустов. – М.: Metallургия, 1993. – 384 с.

37. Харрингтон, Н.И. Технология производства урана / Н.И. Харрингтон, А. Рюэле. – М.: Госатомиздат, 1961. – 586 с.
38. Чесноков, Н.И. Уранодобывающая промышленность капиталистических стран. Современный этап развития / Н.И. Чесноков, Е.А. Котенко, М.В. Грязнов. – М.: Атомиздат, 1979. – 144 с.
39. Тананаев, И.В. Химия фтористых соединений актинидов / И.В. Тананаев. – М.: Наука, 1963. – 280 с.
40. Спицина, В.И. Исследования в области химии урана / В.И. Спицина: Сб.статей.– М.: Наука, 1961. – 210 с.
41. Черняева, И.И. Комплексные соединения урана / И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 240 с.
42. Файзуллин, А. Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. Уран / А. Файзуллин. – М.: Руда и металлы, 2005. -Т.1. – 407 с.
43. Ляшенко, В.И. Совершенствование технологии и технических средств подземной разработки урановых месторождений / В.И. Ляшенко, В.И. Голик // Горный журнал. -2007. - №7. – С.62-65.
44. Лаверова, Н.П. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверова. – М.: Академия горных наук, 1998. – 342 с.
45. Геофильтрация техногенных растворов на объектах подземного выщелачивания / В.П. Коптелов, З.А. Разыков, М.М. Юнусов, А.В. Коптелов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2001. -Т.44. -№11-12. -С.54-58.
46. Разыков, З.А. Распределение урана на месторождениях, обрабатываемых методом подземного выщелачивания / З.А. Разыков, М.М. Юнусов, А.В. Коптелов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2001. -Т.44. -№1-2. -С.60-65.
47. Разыков, З.А. Способ рекультивации водоносных горизонтов при обработке месторождений методом ПВ / З.А. Разыков, М.М. Юнусов, А.В. Коптелов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2001. -Т.44. -№1-2. -С.66-70.
48. Кинетика серноокислотного выщелачивания урана / А.В. Коптелов, З.А. Разыков, М.М. Юнусов, Д.Х. Халиков // Докл. АН Республики Таджикистан.

- 2001. -Т.44. -№11-12. -С.49-53.
49. Пакет прикладных программ «Экология подземных вод» / З.А. Разыков, В.П. Коптелов, М.М. Юнусов и [др.]: тез. докл. Международной конференции «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование». - Душанбе, 2001. -С.95-96.
 50. Коптелов, А.В. Формирование карт состояния объектов подземного выщелачивания урана / А.В. Коптелов, З.А. Разыков, М.М. Юнусов // Республ. конф. «Достижения в области химии и химической технологии». - Душанбе: Дониш, 2002. -С.56-60.
 51. Очистка богатых урансодержащих растворов участков подземного выщелачивания от железа / М.М. Юнусов, З.А. Разыков, А.П. Беряев, Г.К. Бакулина // Республ. конф. «Достижения в области химии и химической технологии». - Душанбе: Дониш, 2002. -С.191.
 52. Ионообменные процессы в технологии переработки урановых руд / В.В. Шаталов, В.А. Пеганов, Т.В. Молчанова, И.Д. Акимова // Горный журнал. - 2009. -№6.
 53. Костикова, Г.В. Экстракционные методы извлечения и очистки индивидуальных редкоземельных элементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Г.В. Костикова. – М., 2006. - С.2.
 54. Литвиненко, В.Г. Сорбционное извлечение урана с использованием анионообменных смол различного состава / В.Г. Литвиненко // Горный журнал. -2003. -№11.
 55. Totsuka, T., Nagai. - Proc.Symp. Solvent Extraction. - 1987, 115.
 56. Большаков, К.А. Химия и технология редких и редкоземельных элементов. Ч.2. / К.А. Большаков. - М.: Высшая школа, 1976. - 360 с.
 57. Wang, Shukai, Niyou, Jinshu // Chinese. -1978. -V.4. -№45.
 58. Li, Suqing, Xu, Shauguan // Chinese. -1982. -V.3. -№21.
 59. Huang, Tiyan, Xitu // Chinese. -1988. -V.2. -№49.
 60. Рычков, В.Н. Сорбционное концентрирование РЗЭ из продуктивных урановых растворов / В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов, Т.Н. Тимошенко:

- материалы докладов VI Международной научно-практической конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности». - Алматы, 2010.
61. Толстов, Е.А. Физико-химические и геотехнологические освоения месторождений урана и золота в кызылкумском регионе / Е.А. Толстов. - М.: МГГУ, 1999. - 331 с.
 62. Возможность попутного извлечения редких и редкоземельных металлов из продуктивных растворов ПВ урана месторождений Южного Казахстана / С.К. Кожаметов и [др.]: материалы докладов VI Международной научно-практической конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности». - Алматы, 2010.
 63. Николаев, А.В. Результаты систематических исследований экстракции нитратов редких земель, тория и урана неразбавленным трибутилфосфатом. Обзор / А.В. Николаев, А.И. Рябинин, Ю.А. Афанасьев // Радиохимия. -1970. -Т.12. -№2. -С.326-335.
 64. Тихомиров, В.И. Высаливание при экстракции нитрата тория (IV). I. Изотерма (25°C) высаливания при экстракции нитрата тория растворами три-н.-бутилфосфата и три-н.-октиламина / В.И. Тихомиров, В.П. Ионов // Радиохимия. -1967. -Т.9. -№4. -С.419-427.
 65. Тихомиров, В.И. Высаливание при экстракции нитрата тория (IV). II. Высаливание смесями двух высаливателей / В.И. Тихомиров, В.П. Ионов // Радиохимия. -1967. -Т.9. -№4. -С.427-431.
 66. Розен А.М., Захарский Б.С., Волк В.И. и др. Изучение и моделирование равновесий при экстракции нитрата тория (IV) и уранилнитрата триалкилфосфатами / А.М. Розен, Б.С. Захарский, В.И. Волк и [др.] // Радиохимия. -1992. -Т.34. -№2. -С.41-57.
 67. Николаев, А.В. Взаимное влияние уранилнитрата и нитрата тория при совместной экстракции трибутилфосфатом / А.В. Николаев, А.И. Рябинин, Ю.А. Афанасьев // Изв. СО АН СССР. Серия хим. науки. - 1984. -Вып.3. - №11. -С.60-62.
 68. Бурцев, И.А. Комплексообразование нитратов уранила, тория и празеодима с

- трибутилфосфатом. Исслед. по химии, технологии и применению радиоактивных веществ / И.А. Бурцев, А.А. Копырин, В.В. Прояев: сб. трудов. -Л: ЛТИ им.Ленсовета, 1987. –С.96-102.
69. Пиртман, А.К. Экстракция уранилнитрата ди-изоамилфосфонатом из концентрированных водно-солевых растворов / А.К. Пиртман, А.А. Копырин, Е.А. Пузиков // Журнал прикладной химии. -1995. –Т.68. -№3. – С.449-452.
70. Лищук, В.В. Экстракция нитратов тория (IV), уранила (VI) и редкоземельных металлов (III) в системах, содержащих углеводородные растворители, три-н-бутилфосфат и полимерные композиционные материалы с экстрагентами различных классов: дис. ... канд. хим. наук / В.В. Лищук. –Санкт-Петербург, 2007. – 223 с.
71. Липилина, И.И. Уранил и его соединения / И.И. Липилина. – М.: Академиздат, 1960. – 210 с.
72. Несмеянов, А.Н. Радиохимия / А.Н. Несмеянов. – М.: Химия, 1978. – 362 с.
73. Кац, Дж. Химия урана: пер. с англ. / Дж. Кац, Е. Рабинович. – М.: ИЛ, 1954. – 180 с.
74. Вдовенко, В.М. Современная радиохимия / В.М. Вдовенко. – М.: Атомиздат, 1969. – 542 с.
75. Уран, методы его определения / В.К. Марков, А.В. Виноградов, С.В. Елинсон и [др.]. – М.: Атомиздат, 1960. – 263 с.
76. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Белявская. – М.: Metallurgia, 1993. – 400 с.
77. Захаров, Е.И. Ионнообменное оборудование атомной промышленности / Е.И. Захаров, Б.Е. Рябчиков, В.С. Дьяков. – М.: Электроатомиздат, 1987. – 248 с.
78. Вольдман, Г.М. Основы экстракционных и ионнообменных процессов в гидрометаллургии / Г.М. Вольдман. – М.: Metallurgia, 1982. – 375 с.
79. Schlesinger, H.I. Uranium (IV) borohydride / H.I. Schlesinger, H.C. Brown // J. Am. Chem. Soc. -1953. –V.75, №1. –P.219.
80. 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.
81. 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.
82. 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.
83. 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.
84. Structure of uranium Borohydride by singlecrystal X-ray diffraction / E.R. Bernstein, T.A. Keiderling, S.J. Lippad, J.J. Mayerle // J. Am. Chem. Soc. -1972. –V.94. -№7. –P.2552-2553.
85. 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.
86. Amentrout, P.V. Properties and reactions of uranium (IV) tetrahydroborate by ion cyclotron mass spectrometry / P.V. Amentrout, J.L. Beauchamp // Inorg. Chem. - 1979. –V.18. -№5. –P.1349-1353.
87. Термическое исследование урановых и урансодержащих минералов / Ц.А. Амбарцумян, Г.И. Басалова, С.А. Горжевская и [др.]. -М.: Госатомиздат, 1961. – 147 с.
88. Безносиков, Б.В. Кристаллохимия и прогноз новых соединений $ABCX_6$ / Б.В. Безносиков // Кристаллография. -1993. -Т.38. -Вып.4. -С.170-178.
89. Берсукер, И.Б. Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / И.Б. Берсукер. -Л.: Химия, 1971. – 312 с.
90. 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.
91. Князев, А.В. Синтез, строение и физико-химические свойства уранованадатов одно-, двух- и трёхвалентных металлов: дис. ... канд. хим.

- наук / А.В. Князев. -Н.Новгород: ННГУ, 2000. – 143 с.
92. Кобец, Л.В. Исследование состояния воды в двухзамещенном ортофосфате уранила / Л.В. Кобец, Т.А. Колевич, Д.С. Умрейко // Координационная химия. -1978. -Т.4. -№12. -С.1856-1859.
 93. Кобец, Л.В. Исследование процесса термической дегидратации $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в термодинамически равновесных условиях / Л.В. Кобец, Т.А. Колевич, В.Н. Яглов // Журнал неорганической химии. -1977. -Т.22. -№1. -С.45-48.
 94. Кобец, Л.В. Исследование термической устойчивости $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / Л.В. Кобец, Д.С. Умрейко // Журнал неорганической химии. -1976. -Т.21. -№8. -С.2161-2165.
 95. Кобец, Л.В. Спектроскопическое исследование водородных связей в кристаллогидратах фосфата уранила / Л.В. Кобец, Д.С. Умрейко // Изв. АН СССР. -1989. -Т.25. -№10. -С.1706-1709.
 96. Ковба, Л.М. О взаимодействии окислов урана с окислами ванадия и ниобия / Л.М. Ковба, Ван Ши-Хуа, Е.И. Сироткина // Докл. АН СССР. -1963. -Т.143. -№1. -С.113-115.
 97. Кристаллохимия урановых слюдок / И.Х. Мороз, А.А. Валуева, Г.А. Сидоренко [др.] // Геохимия. -1973. -Т.2. -С.210-223.
 98. Николаев, В.П. Особенности кристаллохимии фосфатов металлов подгруппы ванадия: автореф. дис. ... канд. хим. наук / В.П. Николаев. -М.: ИОНХ АН СССР, 1983. -26 с.
 99. Нипрук, О.В. Исследование гетерогенных равновесий в водных растворах уранованадатов: дис. ... канд. хим. наук / О.В. Нипрук. -Н.Новгород: ННГУ, 2000. -138 с.
 100. Серёжкин, В.Н. Синтез, структура, свойства комплексов уранила с оксоанионами элементов VI группы и кристаллохимическая систематика координационных соединений: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / В.Н. Серёжкин. - Новосибирск: ИНХ СО АИ СССР, 1984. – 52 с.
 101. Серёжкина, Л.Б. Правило 18 электронов, состав, строение и свойства комплексов уранила с кислородсодержащими лигандами: дис. ... д-ра хим.

- наук / Л.Б. Серёжкина. –М.: ИОНХ РАН, 1996. -247 с.
102. Сидоренко, Г.А. Кристаллохимия минералов урана / Г.А. Сидоренко. -М.: Атомиздат, 1978. -219 с.
103. Хлебников, Г.И. Исследование реакции в твердой фазе между CaO , U_2O_5 , U_3O_8 / Г.И. Хлебников, Ю.П. Симанов, О.Г. Немкова; в кн.: Исследования в области химии урана: под ред. В.И.Спицина. -М.: Изд-во МГУ, 1961. -С.292-301.
104. Чухланцев, В.Г. Растворимость фосфатов уранила и тория / В.Г. Чухланцев, С.И. Степанов // Журнал неорганической химии. -1956. -Т.1. -№3. -С.478-484.
105. Чухланцев, В.Г. Произведения растворимости арсенатов уранила / В.Г. Чухланцев, А.К. Шарова // Журнал неорганической химии. -1956. -Т.1. -№1. -С.36-41.
106. Термохимия сложных оксидов урана, ванадия и щелочных металлов / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, Е.А. Харюшина // Журнал органической химии. -1992. -Т.62. -№5. -С.972-974.
107. Карякин, Н.В. Термохимия сложных оксидов урана (VI), ниобия (V) и щелочных металлов / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов // Журнал органической химии. -1992. -Т.62. -№6. -С.1220-1222.
108. Физическая химия соединения KVUO_6 / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, Л.А. Мочалов // Журнал органической химии. -1996. -Т.66. -№1. -С.3-6.
109. Термохимия урансодержащих соединений ряда $\text{M}''(\text{PUO}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов и [др.] // Журнал органической химии. -1996. -Т.66. -№5. -С.725-728.
110. Термохимия урансодержащих соединений ряда $\text{M}(\text{AsUO}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов и [др.] // Журнал органической химии. -1996. -Т.66. -№9. -С.1414-1415.
111. Термодинамика соединений RbVUO_6 и CsVUO_6 / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, Л.А. Мочалов // Журнал органической химии.

- 1996. -Т.66. -№10. -С.1601-1602.
112. Синтез и исследование соединений состава $\text{Ba}(\text{PUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, Е.В. Сулейманов, Ю.С. Белова // Журнал неорганической химии. -1997. -Т.42. -№5. -С.693-697.
113. Синтез и исследование соединений состава $\text{Mg}(\text{PUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, Е.В. Сулейманов, Ю.С. Белова // Журнал неорганической химии. -1998. -Т.43. -№3. -С.380-383.
114. Синтез, строение и свойства соединений $\text{M}(\text{VUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, А.В. Князев, А.И. Сучков // Журнал неорганической химии. -1998. -Т.43. -№7. -С.1085-1089.
115. Синтез и исследование уранованадатов щелочноземельных металлов / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, Е.В. Сулейманов, М.И. Алимжанов // Журнал органической химии. -1998. -Т.68. -№6. -С.887-891.
116. Синтез и исследование новых представителей ряда уранованадатов / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, А.В. Князев, М.И. Алимжанов // Журнал неорганической химии. -1999. -Т.44. -№9. -С.1425-1429.
117. Колебательные спектры уранованадатов одно- и двухвалентных металлов / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, А.В. Князев и [др.] // Журнал органической химии. -2000. -Т.70. -№9. -С.1418-1424.
118. Исследование равновесий кристаллогидратов паров воды в системе $\text{NaVUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.Э. Ермилов // Журнал органической химии. -2000. -Т.70. -№9. -С.1439-1443.
119. Термодинамические свойства уранониобата цезия / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов и [др.] // Журнал физической химии. -2000. -Т.74. -№4. -С.58.1-585.
120. Термодинамические свойства пированадата уранила и уранованадиевой кислоты / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов и [др.] // Журнал физической химии. -2000. -Т.74. -№8. -С.1366-1371.
121. Термохимия уранофосфатов железа, кобальта, никеля / К.В. Кирьянов, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.А. Егорова // Вестник Нижегородского

- университета. Серия химия. -2000. -Вып.2. -С.127-131.
122. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование уранофосфатов и ураноарсенатов алюминия, галлия и индия / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.В. Барч // Журнал неорганической химии. -2001. -Т.46. -№9. -С.1435-1441.
123. Термодинамика уранованадатов щелочных металлов / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, М.И. Алимжанов // Журнал органической химии. -2001. -Т.71. -№9. -С.1413-1421.
124. Термодинамика уранониобата натрия и его моногидрата / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов и [др.] // Журнал органической химии. -2001. -Т.71. -№10. -С.1598-1602.
125. Термодинамика уранониобата лития и его дигидрата / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов и [др.] // Журнал органической химии. -2001. -Т.71. -№10. -С.1603-1606.
126. Термодинамика уранониобата калия / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов и [др.] // Журнал физической химии. -2001. -Т.75. -№7. -С.1190-1195.
127. Синтез и исследование ураноарсенатов лантаноидов и иттрия / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.В. Барч, Е.В. Алексеев // Радиохимия. -2001. -Т.43. -№1. -С.9-15.
128. Синтез и исследование уранофосфатов лантаноидов и иттрия / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.В. Барч, Е.В. Алексеев // Радиохимия. -2001. -Т.43. -№3. -С.209-215.
129. Черноруков, Н.Г. Физико-химия уранофосфатов и ураноарсенатов лантаноидов / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.В. Барч // Радиохимия. -2001. -Т.43. -№3. -С.220-223.
130. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование урансодержащих соединений алюминия состава $AlBvUO_6 \cdot 2[OH] \cdot nH_2O$ ($Bv = P, As$) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.В. Барч // Радиохимия. -2001. -Т.43. -№3. -С.216-219.
131. Борисов, М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования / М.В. Борисов. -М.: Научный мир, 2000.

– 360 с.

132. Борисов, М.В. Термодинамика геохимических процессов / М.В. Борисов, Ю.В. Шваров. - М.: Изд-во МГУ, 1992. – 256 с.
133. Володько, Л.В. Ураниловые соединения: в 2 т. / Л.В. Володько, А.И. Комяк, Д.С. Умрейко. -Минск: Изд-во БГУ, 1981.
134. Ермонин, С.А. Синтез, строение и термодинамика твердых растворов на основе уранофосфатов и ураноарсенатов одно-, двух- и трёхвалентных металлов: дис. ... канд. хим. наук / С.А. Ермонин. -Н.Новгород: ННГУ, 2001. – 126 с.
135. Жильцова, И.Г. Физико-химические условия формирования рудной уранилванадатной минерализации / И.Г. Жильцова, С.А. Перлина, Е.М. Шмариович // Литология и полезные ископаемые. -1989. -№4. -С.54-60.
136. Физико-химические условия формирования рудной ураниларсенатной минерализации / И.Г. Жильцова, Л.И. Полупанова, Е.М. Шмариович, С.А. Перлина // Литология и полезные ископаемые. -1987. -№3. -С.44-54.
137. Физико-химические условия формирования рудной уранилфосфатной минерализации / И.Г. Жильцова, Л.И. Полупанова, Е.М. Шмариович, С.А. Перлина // Литология и полезные ископаемые. -1985. -№6. -С.71-82.
138. Термодинамика уранониобата рубидия / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов и [др.] // Радиохимия. -2001. -Т.43. -№5. -С.452-455.
139. Черноруков, Н.Г. Изоморфизм в щелочных уранофосфатах вида $APUO_6 \cdot nH_2O$ / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.А. Ермонин // Журнал органической химии. -2002. -Т.72. -№2. -С.177-180.
140. Черноруков, Н.Г. Термохимия соединений ряда $Mn(AsUO_6)_2 \cdot nH_2O$ / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.А. Егорова // Журнал органической химии. -2002. -Т.44. -№6. -С.486-487.
141. Термодинамика уранофосфата и ураноарсената алюминия / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, Е.В. Сулейманов и [др.] // Радиохимия. -2002. -Т.44. -№3. -С.200-201.
142. Термодинамика дегидратации кристаллогидратов $AlPUO_6 \cdot xH_2O$ (Al - Li, Na,

- К, Rb, Cs) / Е.В. Сулейманов, Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, С.Э. Ермилов // Радиохимия. -2002. -Т.44. -№5. -С.409-414.
143. Термохимия соединений ряда $Mn(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, К.В. Кирьянов, О.А. Егорова // Журнал органической химии. - 2003. -Т.73. -№2. -С.198-200.
144. Синтез, строение и физико-химические свойства уранованадата лития / Е.В. Сулейманов, Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, А.В. Князев // Журнал органической химии. - 2003. -Т.73. -№8. -С.1233-1236.
145. Термодинамические характеристики уранофосфата и ураноарсената стронция и процессов их синтеза / Е.В. Сулейманов, Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, В.В. Веридусова // Журнал физической химии. -2003. -Т.77. - №2. -С.242-245.
146. Термодинамические константы веществ: вып.8, ч.1, 2. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1978.
147. Стерлин, Я.М. Металлургия урана: под ред. А.Н.Вольского / Я.М. Стерлин. – М.: Атомиздат, 1962. - 350 с.
148. Палея, П.Н. Аналитическая химия урана и тория: пер. с англ. / П.Н. Палея.– М.: Атомиздат, 1956. - С.16.
149. История организации и развития промышленного производства на комбинате №6. 1945-1965 гг. – Чкаловск: Фонды ГУП «Таджиккредмет».
150. Хакимов, Н. Физико-химические и технологические основы переработки отходов уранодобывающей промышленности: дис. ... канд. техн. наук / Н. Хакимов. - Душанбе, 2006.
151. Хан, Г.А. Опробование, контроль и автоматизация процессов обогащения / Г.А. Хан. - М.: Наука, 1958. - 350 с.
152. Скриниченко, М.Л. Радиометрическое обогащение бедных урановых руд / М.Л. Скриниченко, А.П. Татарников, А.И. Горшков // Доклад на международной конференции МАГАТЭ по ядерной энергетике и её топливному циклу. IAEA-CN-36/321. - Зальцбург, 1977.
153. Черносветов, Ю.Л. Требования промышленности к качеству минерального

- сырья / Ю.Л. Черносивитов. - М.: Атомиздат, 1959. - 210 с.
154. Богатырёв, В.Л. Иониты в смешанном слое / В.Л. Богатырёв. – Л.: Химия, 1968. - 280 с.
155. Шмидт, В.С. Экстракция аминами / В.С. Шмидт. - М.: Атомиздат, 1970. - 165 с.
156. Исследование и разработка сорбционной технологии извлечения и разделения урана и ванадия / З.А. Разыков, Г.Л. Суетин, Н. Хакимов и [др.]: материалы VII всероссийской конференции: «Ванадий - химия, технология, применение». – Чусовой, Россия, 2000. - С.123.
157. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. - М.: Госхимиздат, 1961.
158. Лашинский, А.А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. Справочник / А.А. Лашинский, А.Р. Толчинский. - М.-Л.: Машгиз, 1963.
159. Анурьев, В.И. Справочник конструктора-машиностроителя: т. I, II и III / В.И. Анурьев. - М.: Машиностроение, 1978.
160. Канторович, З.Б. Основы расчета химических машин и аппаратов / З.Б. Канторович. -М.: Машгиз, 1960.
161. Разыков, З.А. Экология уранодобывающего предприятия / З.А. Разыков. – Худжанд, 1999. - 184 с.
162. Razikov, Z.A. Investigations for decision making on an old tailing pond of a former experimental metallurgical plant / Z.A. Razikov, L.M. Pavljuk, N.I. Bezzubov // International conference on issues and Trends in Radioactive Waste Management. - Vienna, Austria, 9-13 December, 2002. - P.291-293.
163. Хакимов, Н. Инженерно-геологическое состояние хвостохранилищ г.Гафурова / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, Д.Д. Камалов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№ 7. -С.15-20.
164. Хакимов, Н. Экологический риск при вторичной переработке урановых отвалов Гафуровского хвостохранилища / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, У.М. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2005. - Т.48. - №7. -С.43-

- 48.
165. Отчет о результатах деятельности по проекту МАГАТЭ RER 9/086 «Безопасность управления отходами добычи и переработки урановых руд в странах Центральной Азии». – Вена, Австрия, 2007.
166. Опыт исследования законсервированного хвостохранилища / З.А. Разыков, Э.Г. Гусаков, Н.И. Беззубов, Л.М. Павлюк // Цветные металлы. -2003. –С.82-83.
167. Агапов, А.М. Актуальные вопросы экологической безопасности Минатома России / А.М. Агапов, Д.В. Макухин, Г.А. Новиков. – М.: Минатом, 2003.
168. Крышев, И.И. Экологическая безопасность ядерно-энергетического комплекса России / И.И. Крышев, Е.П. Рязанцев. – М.: ИздАТ, 2010.
169. Алексахин, Р.М. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере / Р.М. Алексахин. – М.: Наука, 1990.
170. Корнилов, А.Н. Отходы уранодобывающей промышленности (радиационно-гигиенические аспекты) / А.Н. Корнилов, С.Г. Рябчиков. –М.: Энергоатомиздат, 1992.
171. Мосинец, В.Н. Обеспечение радиационной безопасности при ликвидации, консервации и перепрофилировании уранодобывающих предприятий / В.Н. Мосинец // Атомная энергия. -1991. –Т.70. –Вып.5.
172. Сорока, Ю.Н. Рекультивация территорий, загрязненных радиоактивными отходами / Ю.Н. Сорока, А.В. Кретинин, А.И. Молчанов // Атомная энергия. -1993. –Т.75. – Вып.2.
173. Нурабаев, А. Безопасное управление отходами бывших горнопромышленных производств по добыче и переработке радиоактивных руд в Кыргызстане / А. Нурабаев: материалы Международного семинара «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения. – Душанбе, 2012. –С.38-42.
174. Айтиалиев, А. Наследие уранового производства. Проблемы и решения / А. Айтиалиев: материалы Международного семинара «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения.–Душанбе,

- 2012.–С.65-68.
175. Толонгутов, Б. Анализ ситуации в области регулирования и обращения с урановыми хвостохранилищами в Кыргызской Республике / Б. Толонгутов: материалы Международного семинара «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения. – Душанбе, 2012. –С.69-72.
176. Тиллобоев, Х.И. Физико-химические основы формирования радиационно-экологического мониторинга на территории Дигмайского хвостохранилища: дис. ... канд. техн. наук / Х.И. Тиллобоев. - Душанбе, 2010.
177. Бобоев, Б.Д. Физико-химические основы миграции урана в системе «Дренажные воды - почва» на примере хвостохранилищ №1-2 г.Табошара Республики Таджикистан: дис. ... канд. хим. наук / Б.Д. Бобоев. - Душанбе, 2010.
178. Мирсаидов, И.У. Экологические риски при переработке отходов урановой промышленности Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов: труды 6-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика». - Алматы. Казахстан, 2007. -С.528-529.
179. Опыт исследования законсервированного хвостохранилища / З.А. Разыков, Э.Г. Гусаков, Н.И. Беззубов, Л.М. Павлюк // Горный журнал. Цветные металлы. -2003. Спец.выпуск. –С.82-83.
180. Поиск и возможности переработки отходов урановой промышленности / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Б.Б. Баротов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№10. –С.837-840.
181. Вторичная переработка хвостов техногенного месторождения северного Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Б.Б. Баротов и [др.]: материалы 12-ой Международной научной конференции «Сахаровские чтения 2012 года: экологические проблемы 21 века». - Минск, 2012. - С.90-93.
182. Хакимов, Н. Физико-химические основы получения урановых концентратов из отходов гидрометаллургических заводов и технических вод. Монография /

- Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов. - Душанбе: Мавлави, 2012.– 120 с.
183. Пат. ТҶ 108 Республика Таджикистан. Способ переработки отходов урановой промышленности / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов: заявка №0700103 от 04.05.2007 г.
184. Хакимов, Н. Физико-химические и технологические основы переработки отходов урановой промышленности. Монография / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов. - Душанбе: Дониш, 2011. – 125 с.
185. Мирсаидов, И.У. О возможности переработки отходов урановой промышленности Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов: труды 6-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика». – Алматы, Казахстан, 2007. - С.530-531.
186. Методические рекомендации по применению Классификации запасов к месторождениям радиоактивных металлов / Министерство природных ресурсов Российской Федерации. – М.: Наука, 2005. – 68 с.
187. Соболева, М.В. Минералы урана / М.В. Соболева, И.А. Пудовкина. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 150 с.
188. О возможностях извлечения урана из рапы озера Сасык-Куль Таджикистана / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2011. – Т.54. -№9. –С.769-733.
189. Технология извлечения урана из рассолов с высоким содержанием хлоридов: в сб. «Радиоэкологический мониторинг биосреды и радиационная безопасность Таджикистана» / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов и [др.]. – Душанбе, 2010. –С.138-143.
190. Осаждение диураната аммония из десорбата / Х.М. Назаров, Н. Хакимов, Б.Б. Баротов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2011. –Т.54. -№8. –С.657-660.
191. Осаждение диураната аммония из десорбата: в сб. «Материалы семинаров «2011 год – международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана» / Х.М. Назаров, Н. Хакимов, И.У. Мирсаидов и [др.]. –

- Душанбе, 2011. –С.41-45.
192. 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.
193. Mirsaidov, U. Waste of Uranium Industry – Valuable Raw Material for Reception of UO_2 and U_3O_8 / U. Mirsaidov, N. Khakimov // International Symposium Uranium Production and Raw Materials for the Nuclear Fuel Cycle. – Vienna, Austria, 20-24 June 2005. -P. 303-304.
194. Тестов, Б.В. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Б.В. Тестов, Н.А. Титаева, Л.Т. Февралева. - М.: Наука, 1990. - 368 с.
195. Искра, А.А. Естественные радионуклиды в биосфере / А.А. Искра, В.Г. Бахуров. - М.: Энергоиздат, 1981. - 123 с.
196. Изменение подвижности урана в зависимости от рН почв / Н.П. Архипов, В.П. Медведев, Л.А. Гришина, Т.А. Федорова // Радиохимия. -1985. -Т.27. - №6. -С.812–817.
197. Головатый, С.Е. Физика и химия почв: под общ. ред. С.Е.Головатого / С.Е. Головатый, О.В. Чистик, С.В. Савченко. – Минск.: МГЭУ им.А.Д.Сахарова, 2005.– 140 с.
198. Миграция урана в системе «Дренажные воды - почва» на территории хвостохранилища №1-2 г.Табошара / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов, В. Миряхъяев // Докл. АН Республики Таджикистан. -2009. -Т.52. - №3. -С.224-227.
199. Состояние урана в хвостохранилищах №1-2 г.Истиклола при присутствии гематита / Х.М. Назаров, Б.Д. Бобоев, Н. Хакимов и [др.] // Изв. АН Республики Таджикистан. -2012. -№3(148). -С.79-86.
200. Рудковский, А.В. / А.В. Рудковский, О.Г. Парфенов, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов Б.Н. - Химия растительного сырья. -2000. -№1. -С.61-68.
201. Назаров, Х.М. Умягчение сточных вод с применением активированных

- бентонитовых глин месторождения Шаршар / Х.М. Назаров, М.З. Ахмедов, И.У. Мирсаидов: материалы региональной научно-практической конференции «Вода - источник жизни». –Исфара: ФТУТ, 2013.
202. Рузиев, Д.Р. Умягчение жесткости вод с применением активированных бентонитовых глин / Д.Р. Рузиев, И.У. Мирсаидов, М.З. Ахмедов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2010. –Т.53. -№2. –С.135-138.
203. Определение параметров защитного покрытия хвостохранилищ радиоактивных отходов / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, М.З. Ахмедов: материалы международного семинара «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения». – Душанбе, 2012. –С.20-24.
204. Parameters identification of protection coverage for uranium tailing dumps / N. Khakimov, Kh.M. Nazarov, I.U. Mirsaidov, M.Z. Akhmedov // International Conference «Uranium legacy of Union in Central Asia: problems and way forward». – Dushanbe, 2012. –P.27-33.
205. Мирсаидов, И.У. Исследование сорбционных свойств скорлупы урюка / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2007. -Т.50. -№1. - С.46-50.
206. Мирсаидов, И.У. Кинетика процесса сорбции урана скорлупой урюка / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Б.Б. Баротов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2007. -Т.50. -№6. -С.532-535.
207. Мирсаидов, И.У. Экологические проблемы урановой переработки отходов промышленности Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов: материалы Сахаровских чтений «Экологические проблемы 21 века». – Минск, Белоруссия, 2007. -С.168.
208. Мирсаидов, И.У. Экологические проблемы извлечения урана из шахтных вод месторождения Киик-Тал Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов: материалы Сахаровских чтений «Экологические проблемы 21 века». – Минск, Белоруссия, 2007. -С.169.
209. Пат. ТЈ 109 Республика Таджикистан. Способ извлечения урана из шахтных

- вод / Н. Хакимов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров: заявка №0700104 от 04.05.2007 г.
210. Технология очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов, М.З. Ахмедов // Изв. АН Республики Таджикистан. - 2009. -№2(135). -С.63-71.
211. А.с. ТЖ 0184 Республика Таджикистан. Природный сорбент и индикатор для урана. Свидетельство о регистрации интеллектуального продукта / И.У. Мирсаидов, Н. Хакимов, Х.М. Назаров, Б.Б. Баротов (Республика Таджикистан). –заявл. 16.09.2009.
212. Мирсаидов, И.У. Использование местных сырьевых материалов для адсорбции урана из вод отходов горнодобывающей промышленности Таджикистана: сборник научных трудов сотрудников Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов. – Душанбе: АЯРБ АН РТ, 2010. – С.116-120.
213. Мирсаидов, И.У. Использование местных материалов в качестве сорбента для извлечения урана из сточных шахтных и технических вод горнодобывающих предприятий / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов // Горный журнал. -2011. -№12. –С.60-62.
214. Суфиев, А.З. Характеристика шахтных вод месторождения Киик-Тал Таджикистана / А.З. Суфиев, И.У. Мирсаидов, В.М. Миряхъяев // Докл. АН Республики Таджикистан. -2008. -№2. -С.50-53.
215. Мирсаидов, И.У. О возможностях извлечения урана из шахтных вод месторождения Киик-Тал Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. - С.100-104.
216. Мирсаидов, И.У. Конструкционные особенности аппарата для сорбции урана из шахтных и технических вод / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, С.Д. Гафуров // Изв. АН Республики Таджикистан. -2007. -№3(128). - С.78-82.
217. Сорбция урана активированными углями / Х.М. Назаров, А.М. Баротов, И.У. Мирсаидов, Н. Хакимов: материалы международной научно-практической

- конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля». – Душанбе, 2013. -С.42-43.
218. Физико-химическое состояние урана в шахтных урансодержащих водах и в супесчаных почвах / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н.Н. и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№9. -С.725-729.
219. Физико-химические характеристики бифункционального сорбента из растительного сырья / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н.Н. Рахматов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№8. -С.634-638.
220. Изучение сорбционных свойств шишек сосны / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№10. –С.810-815.
221. Радиометрия и ядерная геофизика. Расчет гамма-поля от геологических объектов произвольной формы: Методические указания / Сост. В.П.Молев. - Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2006. – 16 с.
222. Санитарные правила ликвидации, консервации и перепрофилирования предприятий по добыче и переработке радиоактивных руд. (СП ЛКП-91). - М., 1991. – 76 с.
223. Громов, Б.В. Введение в химическую технологию урана / Б.В. Громов. –М.: Атомиздат, 1978. – 312 с.
224. Изучение процесса дегидратации гексагидро-уранил нитрата / А. Бадалов, Д.Д. Камалов, Б.О. Хамидов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. - 2005. -Т.48. -№8. – С.22-25.
225. Камалов, Д.Д. / Д.Д. Камалов, И.У. Мирсаидов, А. Бадалов и [др.]: материалы всероссийского симпозиума «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». -Красноярск, 2006. -С.19-20.
226. Термодинамические характеристики процессов дегидратации и термического разложения тригидратоуранилсульфата / Д.Д. Камалов, У.М. Мирсаидов, М. Икрамов, А. Бадалов // Докл. АН Республики Таджикистан. - 2007. -Т.50. -№11-12. – С.857-861.
227. Суворов, А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния / А.В.

- Суворов. – Л.: Химия, 1970. - 208 с.
228. Жарский, И.М. Физические методы исследования в неорганической химии / И.М. Жарский, Г.И. Новиков. – М.: Высшая школа, 1988. - 271 с.
229. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. - 541 с.
230. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. - Минск: Современная школа, 2005. - 608 с.
231. Chemical Thermodynamics of Uranium. – (redactor- Ingmar GRENTHE), France, 2004. -P.735.
232. Термические константы веществ. Справочник в 10 т., т.8. - М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1978. – 527 с.
233. Chemical Thermodynamics Volume 11. - Chemical Thermodynamics of Thorium- OECD/NEA, 2008. -P.900.
234. Ионова, Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. – М.: Наука, 1990. - 240 с.
235. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. - М.: Мир, 1969. -Ч.3. - 592 с.
236. Бадалов, А. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений: дис. ... д-ра хим. наук / А. Бадалов. – Ташкент, 1992.
237. 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.
238. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамических химических реакциях / В.А. Киреев. – М: Химия, 1975. - 536 с.
239. Мирсаидов, И.У. Физико-химические основы получения урановых концентратов из отходов и сырьевых материалов / И.У. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2014. – 106 с.
240. Khakimov, N. Physico-Chemical and Manufacturing Basis for Uranium Concentrates Production from Wastis of Hydrometallurgical Plants and Technical Waters / N. Khakimov, Kh.M. Nazarov, I.U. Mirsaidov. –Dushanbe, 2012. -

210 p.

241. Термодинамика процесса дегидратации пентагидронитрата тория (IV) / Ф.А. Хамидов, И.У. Мирсаидов, К.М. Назаров и [др.] // Вестник Таджикского технического университета (ТТУ). -2010. -№2(10). -С.234-236.
242. Системный анализ термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Д.Х. Насруллоева, А. Бадалов: материалы XVIII Междунар. конф. «Химическая термодинамика в России», 2011. -Ч.1. -С.104.
243. Мирсаидов, И.У. Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов лантаноидов / И.У. Мирсаидов, А. Бадалов // Журнал физической химии. -2006. –Т.80. -№9. –С.1713-1716.
244. Мирсаидов, И.У. Термодинамические характеристики ди- и тригидридов лантаноидов / И.У. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов: материалы IX Междунар. конф. ICHMS-2005. –Севастополь – Крым, 2005. -С.220-223.
245. Термодинамические характеристики процессов десольватации и термического разложения борогидридов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, М.С. Исламова, А. Бадалов // XVI Международ. конф. по химической термодинамике в России. -Суздаль, 2007.
246. Термодинамические характеристики процесса термического разложения уранил-нитрата / Д.Д. Камолов, И.У. Мирсаидов, Н.Р. Эшбеков и [др.] // Докл.АН Республики Таджикистан. -2005. –Т.XLVIII. -№9-10. –С.12-17.
247. Thermal stability and thermodynamic properties of tristetrahydrofuranates lanthanide borohidrides / B.A. Gafurov, I.U. Mirsaidov, I.Z. Khakerov, A. Badalov // Abstr. of XI Internat. Conf. the Hydrogen Mater. Scien. and chemistry of carbon Nanomaterials, Yalta – Crimea, 2009. -P. 276-277.
248. Термическая устойчивость и термодинамические свойства трistetрагидрофуранатов борогидридов лантанидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, И.З. Хакеров, А. Бадалов: матер. XI Междунар.конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Ялта – Крым, 2009. –С.278-279.

249. Термическое разложение и термодинамические характеристики кристаллогидратов и индивидуального сульфата уранила / Д.Д. Камолов, И.У. Мирсаидов, Ф.А. Хамидов, А. Бадалов: материалы республиканской научно-практической конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», Душанбе, Таджикский технический ун-т, 2009. – С.47.
250. Получение, термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантана, неодима и самария / Б.А. Гафуров, В.Я. Саидов, И.У. Мирсаидов, А. Бадалов: матер. Междунар. научной конф. «Координационные соединения и аспекты их применения», посвящ. 50-летию химического факультета Таджикского национального ун-та (ТНУ), 2009. –С.12.
251. Термодинамические характеристики процесса термического разложения уранилнитрата: сборник научных трудов «Радиоэкологический мониторинг биосреды и радиационная безопасность Таджикистана» / Д.Д. Камалов, И.У. Мирсаидов, Н.Р. Эшбеков и [др.]. -Душанбе: Агентство по ядерной радиационной безопасности АН Республики Таджикистан, 2010. –С.41-45.
252. Термодинамика процесса дегидратации пентагидратонитрата тория (IV): / Ф.А. Хамидов, И.У. Мирсаидов.,К.М. Назаров и [др.]: там же. –С.88-91.
253. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики процесса дегидратации кристал-логидратов нитрата тория (IV) / Ф.А. Хамидов, И.У. Мирсаидов, К.М. Назаров и [др.]: там же. –С.148-152.
254. 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.
255. Thermodynamic characteristics of Lanthanium, neodymium and samarium borohydrides / I.U. Mirsaidov, D. Nasrulloeva, B.A. Gaforov, A. Badalov: Ibed. -P.39.
256. Mirsaidov, I.U. Thermodynamic characteristics of de-hydration process of thorium

- nitrate (VI) / I.U. Mirsaidov, F. Khamidov, A. Badalov: Ibed. -P.39.
257. Термическая устойчивость пента-гидратонитрата тория / Ф.А. Хомидов, И.У. Мирсаидов, К.М. Назаров, А. Бадалов: материалы республиканской научно-практич. конф. «Проблемы современной координационной химии». - Душанбе, ТНУ, 2011. -С.44-45.
258. Thermal stability and Thermodynamic properties of tris tetrahydrofuranates lanthanide borohydrides / B.A. Gafurov, I. Khakerov, I.U. Mirsaidov, A. Badalov // Internation Journal of Hydrogen Energy. -2011. -V.36. -Iss.1. -P.1217-1219.
259. Характерные особенности и термодинамические свойства процесса дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / Ф.А. Хомидов, И.У. Мирсаидов, И.З. Хакеров и [др.] // XVIII Междунар. конф. «Химическая термодинамика в России». - Самара, 2011. -Ч.1. -С.141.
260. Энергия кристаллической решетки комплексных тетрагидроалюминатов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Х. Насруллоев и [др.]: материалы республиканской научно-практич. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». - Душанбе, ТТУ, 2011. -С.27-29.
261. 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.
262. Термохимические характеристики борогидридных соединений лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Д. Насруллоева и [др.] // Журнал физической химии. -2014. -Т.88. -№7-8. -С.1103-1107.
263. Системный анализ термических и термо-динамических характеристик бинарных гидридов элементов IA, IIA подгрупп и лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, У. Мирсаидов, А. Бадалов // Abstract from Tajikistan for 5th World Hydrogen Technologies Convention, WHTC 2013. - Shanghai, China, 2013.
264. Production and thermodynamic characteristics of lathanides hexaborides / B.A.

- Gafurov, I.U. Mirsaidov, W.Ya. Saidov et [all.] // 7th International Conference on Rare Earth Development and Application(ICRE2013). -Ganzhou city, Jiangxi province, China, 2013. –P.20-21.
265. Закономерности в изменениях термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов: труды XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-13) / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Д.Х. Насруллаева и [др.]. –СПб, СПбГПУ, 2013. –С..54.
266. Энтальпия образования различных оксидов актиноидов / Ф.А. Хамидов, И.У. Мирсаидов, К.М. Назаров, А. Бадалов // Республ. конф. проф.-препод. состава Таджикского аграрного университета им.Ш.Шотемура, 2014.

ПРИЛОЖЕНИЕ



ПРОТОКОЛ
 о намерениях по организации очистки шахтных
 и технических вод от урана.

Мы, нижеподписавшиеся директор Филиала АЯРБ АН РТ Хакимов Н., главный научный сотрудник Филиала АЯРБ АН РТ Назаров Х.М., Гафуров С. и соискатель АЯРБ АН РТ Мирсайдов И.У. провели технико-экономическое обоснование возможности очищения шахтных и технических вод на бывшем урановом месторождении Кинк-Тал (отходов урановой промышленности) на правом берегу г. Худжанда от урана сорбционным методом с использованием скорлупы урюка как сорбента.

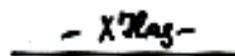
Отличительной чертой разработанного сорбента является его доступность и дешевизна. Использование разработанной технологии позволяет очищать 35040 м³ воды в год до 1 тонны урана. Стоимость 1 кг. урана 270 долларов США.

Ожидаемый экономический эффект при добыче 1 тонны урана составляет 114230 долларов США.

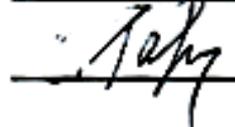


Директор Филиала
 АЯРБ АН РТ
 Главный научный
 сотрудник ФАЯРБ АН РТ
 Соискатель АЯРБ АН РТ
 Конструктор

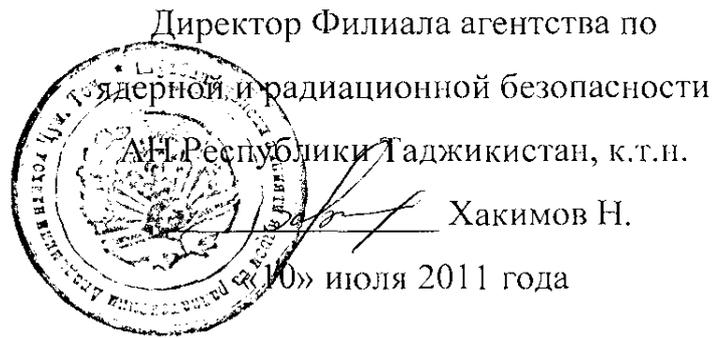
 Н. Хакимов

 - X.M. Назаров

 И.У. Мирсайдов

 С. Гафуров

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор Филиала агентства по

ядерной и радиационной безопасности

АН Республики Таджикистан, к.т.н.

Хакимов Н.

10» июля 2011 года

АКТ

**полупромышленного испытания технологии
извлечения урана из шахтных и дренажных вод**

В период месяцев март-июль 2011 года на базе Филиала АЯРБ АН РТ были произведены испытания по извлечению урана из шахтных и дренажных вод правобережья г.Худжанда Согдийской области. Вода вытекающая из шахты содержит 20-23 мг/л урана и среды рН=7,5-8,0.

С этой целью были разработаны новые конструкции сорбционной колонки (диаметром 400 мм, высотой 1250 мм). При этом возможно использовать, как сорбент урана, традиционную ионообменную смолу АМ(п), так и скорлупу урюка.

В нашем эксперименте в качестве сорбента урана, выбрана скорлупа урюка размером +2 мм. Максимальное извлечение урана достигает при 10-12 сутках выдержки сорбента (скорлупы урюка) в растворе. В изученном рН среды степень извлечения урана достигает 86,9% (рН=8) при температуре 35-40°С.

При загрузке колонны, сорбент должен быть загружен минимум до половины цилиндрической части колонны, чтобы в колонне сорбент находился в состоянии подпорки. Поэтому колонки загружены на 50% скорлупой урюка в количестве 100 кг по равным частям в каждой колонке.

Подача дренажной воды в колонну должна обеспечивать непрерывный процесс сорбции в данном периоде. Поэтому подача

дренажной воды по производительности и напору протекает без изменений. Привезенные шахтные воды залили в обе колонки до выхода со 2 колонки.

До полного заполнения системы было израсходовано 100 л. Шахтной воды. Для набухания скорлупы было выдержано 2 суток.

Далее, начиная с третьих суток, начала опыта, непрерывно было пропущено урансодержащих вод со скоростью один литр в час. Первые анализы на содержание урана в маточниках показали отсутствие урана.

Для сорбента время контакта раствора со скорлупой урюка не менее 5 мин, поэтому для высоты 1250 мм скорость составляет не более 0,3 метр в час. При насыщенной скорлупе в колонне подача воды прекращается, после чего производят нго разгрузку из колонны.

Некоторые показатели такого процесса:

- общее время насыщения – 10 суток;
- концентрация урана в исходном растворе – 0,023 г/л;
- содержание урана в сорбенте – 1,721 кг/т.

Таким образом, показана возможность использования скорлупы урюка в качестве сорбента для извлечение урана из урансодержащих шахтных вод.



Главный научный сотрудник Филиала АЯРБ АН РТ,
д.т.н., профессор

— X Naz —

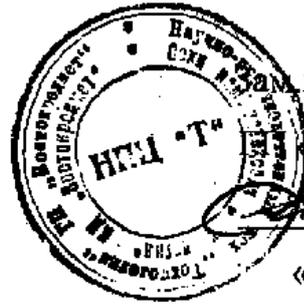
Назаров Х.М.

Заведующий лабораторией ГМЗ ГП «Востокредмет» *Staben* Бабошина О.В.

Соискатель АЯРБ АН РТ

Mirsaidov

Мирсаидов И.У.



«Утверждаю»

Зам. генеральный директор

«Востокредмет», к.т.н.

Хочиён М.К.

«04» мая 2012 года

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

разработки технологии по извлечению урана из шахтных урансодержащих вод на объектах ГП «Востокредмет»

Мы, нижеподписавшиеся, директор ГМЗ ГП «Востокредмет» Шарипов А.Ш., заведующая лабораторией ГМЗ ГП «Востокредмет» Бабошина О.В., директор Филиала агентства по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан Хакимов Н., главный научный сотрудник Филиала агентства по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан Назаров Х.М. и соискатель АЯРБ АН РТ Мирсаидов И.У. составили настоящий акт о том, что 20 апреля 2012 г. на территории месторождения «Киик-Тал» ГП «Востокредмет» были установлены четыре сорбционных колонки с целью внедрения разработки технологии по извлечению урана из шахтных урансодержащих вод.

Способ извлечения урана из шахтных вод, включающий сорбцию урана анионитами, осаждением аммиачной водой, фильтрацией и сушкой, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют скорлупу урюка. После протекания процесса сорбции, который контролируется содержанием урана в жидкости до 1-3 мг/л, шахтная вода переводится в другие ёмкости.

Скорлупу с содержанием 0,12-0,17% или 1,2-1,7 кг/т обжигают на специальной обжиговой печи при температуре 550-600°C. При обжиге объем урансодержащей золы уменьшается в 40-50 раз с содержанием в ней урана 7-8% или 70-80 кг/т. Урансодержащие огарки выщелачивают серной кислотой с добавлением окислителей (азотной кислоты и трехвалентного

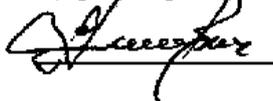
железа). После выщелачивания массу фильтруют, получая фильтрат сульфата урана. Далее уран из раствора осаждают аммиачной водой, получают желтый кек урана который прокачивают при температуре 700-850°C в вакууме. Выход продукта 91-92 %. Составы полученного уранового химического концентрата содержание металла - 83,91 %.

Использование разработанной технологии позволяет очищать 35 040 м³ воды в год до одной тонны урана. Стоимость 1 кг урана 170 долларов США. Ожидаемый экономический эффект при добыче одной тонны урана составляет 100 тыс. долларов США.

Таким образом, внедряемые разработки технологии извлечения урана из шахтных вод позволяют использовать доступную природную скорлупу урюка для выделения ценного продукта U₃O₈ и тем самым предотвращают загрязнение водного бассейна данной местности радионуклидами.

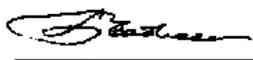
От ГП «Востокредмет»

Директор ГМЗ ГП «Востокредмет»

 Шарипов А.Ш.

Заведующая лабораторией ГМЗ

ГП «Востокредмет»

 Бабошина О.В.

От ФАЯРБ АН РТ

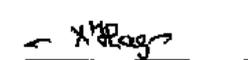


Директор ФАЯРБ АН РТ

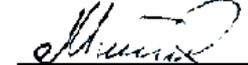
 Хакимов Н.

Главный научный сотрудник

ФАЯРБ АН РТ

 Назаров Х.М.

Соискатель АЯРБ АН РТ

 Мирсаидов И.У.