

На правах рукописи



БОБОЁРОВ МЕХРОВАР ДИЛОВАРОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
УРАНСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА
СЕРНОКИСЛОТНЫМИ МЕТОДАМИ**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Душанбе – 2022

Работа выполнена в научно-исследовательском отделе Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана (НАНТ).

Научный руководитель: кандидат технических наук, заведующей лабораторией технических услуг Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАНТ
Баротов Бахтиёр Бурхонович

Научный консультант: доктор химических наук, профессор, академик НАНТ, главный научный сотрудник лаборатории комплексной переработки минерального сырья и промышленных отходов ГНУ «Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана»
Мирсаидов Ульмас

Официальные оппоненты: **Шарифов Абдумумин** - доктор технических наук, профессор кафедры «Сельское строительство и дизайн городов» Дангаринского государственного университета

Курбонов Амиршо Сохибназарович - кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия» Бохтарского государственного университета им. Носира Хусрава

Ведущая организация: Кафедра прикладной химии Таджикского национального университета

Защита состоится «27» февраля 2023 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета **73.1.002.03** при ГНУ «Институт химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: 734063, Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана» www.chemistry.tj

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук**

Норова М.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В сложившейся на современном этапе экономической ситуации суверенной Республики Таджикистан, в то время, как государственная политика направлена на создание развитых, ориентированных на социальные требования рыночных отношений, как составной части мировой экономики, введение в экономику местного сырья для нужд и перспектив развития различных отраслей народно-хозяйственного комплекса страны является актуальной задачей.

В нынешних условиях гидрометаллургический завод не функционирует из-за трудностей, связанных с отсутствием перспективных урановых месторождений и сложностями по перевозке первичного сырья. Необходимо указать, что функционирование гидрометаллургического завода «Таджикредмет» могло обеспечить экономический рост Таджикистана, а продукция завода также могла иметь высокий процент в национальной экономике. Исходя из вышеизложенного, разработка физико-химических основ, направленных на переработку урановых руд, представляется важной проблемой в нынешних условиях.

Выделение урана из руд различными методами с применением местных сорбционных материалов является важной исследовательской задачей.

Степень разработанности темы исследования. В Агентстве по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАН Таджикистана исследуются вопросы, направленные на изучение физико-химических основ переработки урансодержащих руд различных месторождений Таджикистана, а также из отходов урановой промышленности, супесчаных урансодержащих почв, шахтных и дренажных вод с получением U_3O_8 . Для переработки урансодержащих руд разработаны различные методы – перспективными среди которых можно назвать сернокислотные методы с использованием окислителей и сорбционные, данные методы имеют много преимуществ, однако имеют и некоторые недостатки.

Сернокислотный метод разложения урансодержащих руд с использованием различных окислителей позволяет получить уран из месторождений Таджикистана. Раскрыт механизм кислотного разложения руд из урановых месторождений “Центральный Таджикистан” и “Западный Таджикистан”. Использовался термически обработанный уголь в качестве сорбции урана из растворов.

Использование сорбента на основе углей месторождения Фан-Ягноб является перспективным, так как уголь является местным

материалом. Показано, что сорбент активно действует для технических урансодержащих руд и для растворов при серноокислотном разложении руды.

Сырьевая база для нужд уранодобывающей и ураноперерабатывающей промышленности Таджикистана является достаточно обширной и предложен гидрометаллургический метод переработки сырья, так как подземное и кучное выщелачивание из-за горной местности трудно применяется.

Урансодержащие руды месторождений Таджикистана являются перспективными для получения из них урановых концентратов и для их переработки разработаны обобщённые технологические схемы с целью получения урановых соединений с использованием местных сырьевых материалов.

Целью исследования является разработка физико-химических основ переработки руд месторождений «Центральный Таджикистан» и «Западный Таджикистан».

Объекты исследования являются руды из урановых месторождений “Центральный Таджикистан” и “Западный Таджикистан”, которые требуют всестороннего изучения химико-минералогического состава, изучения исходных веществ, полупродуктов и конечного продукта (U_3O_8).

Предмет исследования – это изучение физико-химических и технологических основ по извлечению уранового концентрата из руд.

Основными задачами исследования являются:

- определение химического и минералогического составов месторождений “Центральный Таджикистан” и “Западный Таджикистан”;
- установление изотопного состава урановых руд;
- изучение возможности разложения руд кислотным методом;
- определение для процесса разложения урансодержащих руд энергетических и кинетических характеристик;
- изучение сорбционных характеристик термически обработанного угля;
- разработка технологических схем по переработке урансодержащих руд месторождений “Центральный Таджикистан” и “Западный Таджикистан”.

При достижении цели работы решались следующие **задачи**:

1. Анализ выполненных работ по переработке урановых отходов, извлечению урановых концентратов из дренажных и шахтных вод и получению урана из руд северного Таджикистана (по результатам литературных источников и патентных исследований).

2. Изучение физико-химических свойств урановых руд Таджикистана различными методами (рентгеноспектральным методом, флуоресцентным, альфа- и гамма-спектрометрическими методами, дифференциально термический анализ (ДТА) и рентгенофазовый анализ (РФА).). Также для анализа образцов уран содержащих руд использовали метод масс-спектрометрии.

3. Изучение физико-химических характеристик процессов выделения урана из урансодержащих руд Республики Таджикистан сернокислотным методом с добавлением пероксида водорода.

4. Физико-химические исследования сорбционных характеристик применяемого сорбента для сорбции урана.

5. Разработка технологических схем, направленных на переработку урансодержащих руд.

Методы исследования. Современные физико-химические методы исследования урановых руд Таджикистана (ДТА, РФА, альфа- и гамма-спектрометрический, рентгеноспектральный, флуоресцентный). Кроме того, проведение масс-спектрометрического анализа образцов урановых руд.

Отрасль исследования относится к задачам комплексной переработки урансодержащих руд Республики Таджикистан.

Этапы исследования включают изучение имеющихся источников литературы различных авторов по следующим темам: физико-химические основы переработки урансодержащих руд Таджикистана сернокислотными методами, разработка методов анализа, постановка эксперимента по переработке урановых руд кислотными методами. Разработка основных технологических схем по переработке урановых руд Республики Таджикистан.

Основная информационная и экспериментальная база включает поиск в информационных международных системах научных журналов, в которых опубликованы близкие к нашей диссертационной теме исследовательские работы. Особое внимание уделялось использованию сети Интернет и научным материалам в электронных форматах. Результаты диссертационной работы получены в основном в исследовательской лаборатории технических услуг Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАН Таджикистана. В лаборатории имеются все необходимые приборы и установки, применяемые в ходе исследования.

Достоверность полученных выводов и рекомендаций основаны на результатах, полученных на аттестованном и сертифицированном лабораторном оборудовании с использованием

различных физико-химических методов исследований – спектральных, масс-спектрологии, α - и γ -спектрологии, методов ДТА и РФА. Теоретическая часть диссертации опирается на законы физической химии.

Научная новизна работы. Показано, что сернокислотным разложением урансодержащих руд с использованием различных окислителей возможно получить уран из месторождений Таджикистана. Раскрыт механизм кислотного разложения руд из урановых месторождений “Центральный Таджикистан” и “Западный Таджикистан”. Использовался термически обработанный уголь в качестве сорбента урана из растворов.

Теоретическая ценность исследования заключается в нахождении оптимальных параметров процесса разложения урановых руд из месторождений “Центральный Таджикистан” и “Западный Таджикистан”.

Установлен механизм разложения руд, проведена и представлена термодинамическая оценка разложения руды серной кислотой.

Практическая ценность работы заключается в разработке основных технологических схем по выделению концентратов урана, которые могут применяться на гидрометаллургических заводах по получению урановых концентратов.

Положения, выносимые на защиту:

- минералогический и химический анализ урановых руд, а также физико-химические свойства руд, определяемые методами РФА, ДТА, масс-спектрологии и альфа- и гамма-спектрологии;
- изучение процесса разложения руд урансодержащих месторождений “Центральный Таджикистан” и “Западный Таджикистан” и установление оптимальных параметров процесса;
- установление энергетических и кинетических характеристик для процессов разложения урансодержащих руд серной кислотой;
- определение для сорбента - термически обработанного угля его сорбционных свойств;
- разработка основных технологических схем по переработке урансодержащих руд месторождений “Центральный Таджикистан” и “Западный Таджикистан”.

Личный вклад соискателя заключается в установлении исследовательских методов для решения сформулированных задач, использовании методов расчёта и эксперимента для достижения намеченных целей, обработке, анализе и обобщении полученных расчётных и экспериментальных результатов работы, их

опубликование в печати. Также в формулировании и обобщении основных положений и выводов диссертационного исследования.

Апробация и реализация результатов диссертации. Основные положения диссертации представлены и обсуждены на: Междунар. науч.-практич. конф. “Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан”, посвящ. Дню химика и 70-летию д.х.н., проф., академика АН Республики Таджикистан И.Н. Ганиева (Душанбе, 2018); Республ. науч.-практич. конф. “Роль молодых учёных в развитии науки, инновации и технологий” (Душанбе, 2018); XIV Междунар. науч.-технич. конф. “Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология - 2018)” (Уфа, 2018); Сахаровских чтениях 2018 года “Экологические проблемы XXI века” (Минск, Республика Беларусь, 2018); XV Нумановских чтениях “Академик И.У. Нуманов и развитие химической науки в Таджикистане” (Душанбе, 2019), IV Междунар. науч. конф. “Вопросы физической и координационной химии”, посвящ. памяти докторов химических наук, профессоров З.Н. Юсуфова и Х.М. Якубова (Душанбе, 2019); Республ. науч.-теоретич. конф. “Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан”, посвящ. 60-летию химического факультета и памяти д.х.н. И.У. Нуманова (Душанбе, 2020).

Опубликование результатов диссертации. По результатам исследований опубликовано 21 работ, в том числе 8 статей в журналах, рекомендуемых ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации, 11 тезисов докладов в материалах международных и республиканских конференций, и получены 2 Малых патента Республики Таджикистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 128 страницах компьютерного набора, содержит введение, обзор литературы, результаты исследований и их обсуждение, заключение, список цитируемой литературы, включающий 143 наименований библиографических ссылок и приложения. Работа иллюстрирована 37 рисунками и 25 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* отражена актуальность проблем отрасли и практическая значимость выбранной темы исследования. Сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отражены её научная и практическая значимость.

В *первой главе* диссертации приводится краткий литературный обзор по сырьевой базе урановой промышленности Таджикистана, состояние вопроса, получение урановых концентратов из: супесчаных почв; шахтных и дренажных вод; рапы озера Сасык-Куль Таджикистана, а также получение урановых концентратов из некоторых руд Таджикистана. В литературном обзоре также отражены методы переработки урановых руд, получения урановых концентратов с предварительной активацией и сорбционные методы извлечения урана.

Во *второй главе* дана характеристика объектов исследования, приведены физико-химические свойства урановых руд месторождений «Центральный Таджикистан» и «Западный Таджикистан», методы проведения экспериментов, методы физико-химического анализа и спектрометрические методы. В этой главе показана эффективность действия пероксида водорода, как окислителя диоксида урана и термодинамический анализ протекающих процессов при серноокислотном разложении урановых руд.

В *третьей главе* исследованы физико-химические особенности извлечения урана из руд месторождений «Центральный Таджикистан» и «Западный Таджикистан» серноокислотным выщелачиванием. Приводятся результаты сорбции урана из растворов термически обработанным углём. Кинетика процесса выщелачивания урановых руд.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ РУД

Физико-химические свойства урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Пробоотбор. Образцы проб для лабораторного исследования отбирались из короткометражных шурфов и скважин месторождения, с различных точек и высот. Из каждого шурфа или скважины из нескольких проб формировалась усреднённая проба. После окончания отбора проб проводилась засыпка нейтральным грунтом пробоотборных шурфов и скважин.

Определение минералогического состава проб. Определение минералогического состава отобранных проб производили с применением портативного ИК-Фурье-спектрометра NazMat ID System (производство USA).

Рентгенофазовый анализ проб выполнен при использовании многофункционального рентгеновского дифрактометра “ДРОН-1.5” (излучение медное, K_{α}). Как показали результаты, на дифрактограммах проявились фазовые линии различной интенсивности.

Гамма-съёмка проведена пешеходными маршрутами, между точками измерений проводилось непрерывное прослушивание. Расстояние на профиле выбиралось согласно схеме: точка измерения – профиль. Учитывалась площадь хвостохранилища, на котором проводился отбор проб, а также расположенность хвостохранилища по отношению к населённым пунктам. Измерения гамма-фона по точкам хвостохранилища проведены цифровым портативным анализатором-спектрометром “InSpector 1000” (Canberra Industries, Inc., США).

Оборудование для гамма-съёмки: рН-метр “multi-parameter analyser Eijkelkamp” 18.28, стеклянный электрод; весы аналитические “Sartorius LA 230P”; рН-метр, буферные растворы “Mettler Toledo” для его калибровки.

Таблица 1

Результаты флуоресцентного рентгеноспектрального анализ урансодержащей руды месторождения “Центральный Таджикистан”

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

Альфа-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан» приводится в таблице 2.

Таблица 2

Результаты α -спектрометрических исследований образцов урансодержащей руды месторождения “Центральный Таджикистан”

Наименования проб	Удельная активность, Бк/г			$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
	^{238}U	^{235}U	^{234}U	
К-629	1.65±0.49	0.08±0.02	1.40±0.45	0.85
К-635	6.91±1.61	0.29±0.07	6.78±1.63	0.98
К-647	7.69±1.72	0.32±0.07	7.00±1.64	0.91
К-649	2.76±0.74	0.12±0.03	2.66±0.71	0.96
К-659	52.11±15.63	2.17±0.65	51.86±15.56	0.99
К-660	50.26±15.08	2.05±0.62	49.24±14.77	0.98

Гамма-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан»

Для измерения удельной активности урана и его изотопов урана в образцах руды были использованы γ -спектрометры с высоким разрешением, в составе γ -спектрометра находятся детекторы из высокочистого германия коаксиального типа “Canberra” и “Baltic Scientific Instruments” (НПЦ “Технология”), диапазон γ -спектрометра является широким. На γ -спектрометре “Canberra” величины эффективности и энергии калибровались стандартным образцом из смеси радионуклидов Am-241 и Eu-152, которые выбраны в качестве стандарта в связи с их излучающей способностью в диапазоне энергий 10-2730 кэВ. Результаты приводятся в таблице 3.

Таблица 3

Результаты γ -спектрометрических исследований образцов ураносодержащей руды месторождения “Центральный Таджикистан” (γ -спектрометр “Canberra”)

Наименование проб	Удельная активность, Бк/кг	
	^{235}U	^{238}U
К-629	61.44±6.85	-
К-635	1494.16±156.49	63865±8498.5
К-647	211.20±13.86	22914.56±7284.06
К-649	225.9±8.23	49296.68±4647.18
К-659	2553.14±78.81	496035.8±41104.74
К-660	4221.07±125.24	792335.1±62259.54

Масс-спектрометрическое исследование проб месторождения «Центральный Таджикистан»

Изотопный состав и изотопное соотношение изотопов урана U-238/U-235 был исследован в Юлихском исследовательском центре (Германия) в отделе радиационной безопасности и защиты. Исследование образцов проводили с помощью многоколлекторного масс-спектрометра (плазма “Neptune” связанная индуктивно; коллекторы Фарадея – 9 штук; усилители электрометрические, в диапазонах динамическое напряжение 50 В). Анализировались шесть проб, отобранных из различных точек тела месторождения “Центральный Таджикистан”, а также в качестве контрольных проб анализировались 2 образца проб, полученных из МАГАТЭ. Все пробы были высушены в течение 1 суток при $t=60^\circ\text{C}$.

Физико-химические свойства урансодержащей руды месторождения “Западный Таджикистан”

Химический состав руды месторождения «Западный Таджикистан» приводится в таблице 4, минералогический состав - на рисунке 1, из которого видно, что основными минералами руды являются кварц, альбит, мусковит, пирит, уранинит, урановая слюда.

Таблица 4

Химический состав руды месторождения «Западный Таджикистан»

Компонент	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	TiO ₂	Pb	U	As	Cr	V	Zn
%	13,7	69,4	8,13	0,08	0,53	0,10	0,11	0,07	0,01	0,05	0,027

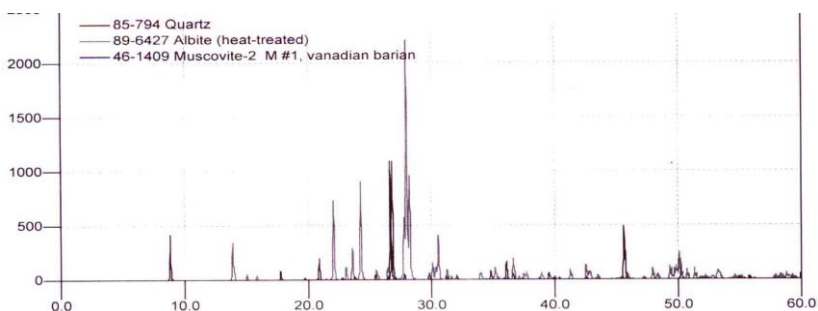


Рисунок 1. Рентгенограмма урансодержащей руды из месторождения “Западный Таджикистан” до её обработки выщелачиванием.

Термодинамический анализ протекающих процессов при сернокислотном разложении руд месторождений “Западный Таджикистан” и “Центральный Таджикистан”

Дана термодинамическая оценка разложения урановых руд месторождений “Центральный Таджикистан” и “Западный Таджикистан” серной кислотой. Установлена вероятность протекания процессов в направлении получения урановых концентратов.

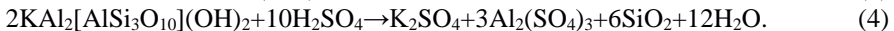
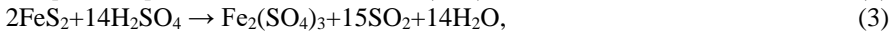
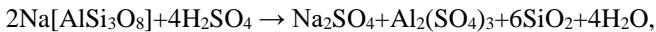
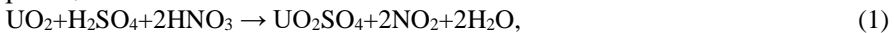
Руды месторождений “Западный Таджикистан” и “Центральный Таджикистан” имеют сложный состав. Рентгенофазовым анализом установлено, что в состав этих руд входят следующие минералы (таблица 5).

Таблица 5

Минералы состава урансодержащих руд месторождений
“Западный Таджикистан” и “Центральный Таджикистан”

№	Месторождение “Западный Таджикистан”	№	Месторождение “Центральный Таджикистан”
1	Уранинит (UO ₂)	1	Уранофан (CaUO ₂ SiO ₃ (OH) ₂ ·5H ₂ O)
2	Альбит (Na[AlSi ₃ O ₈])	2	Каолинит (Al ₂ Si ₂ O ₇ ·2H ₂ O)
3	Пирит (FeS ₂)	3	Доломит (CaCO ₃ ·MgCO ₃)
4	Мусковит KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	4	Сфен (CaTiSiO ₄)
5	Коффинит (U,Th)SiO ₄ (OH) ₄		

При взаимодействии серной кислоты с минералами месторождения “Западный Таджикистан” возможны следующие реакции:



В результате взаимодействия серной кислоты с минералами месторождения “Центральный Таджикистан” возможны следующие реакции:

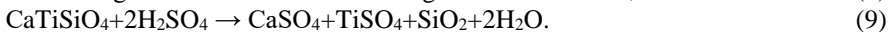
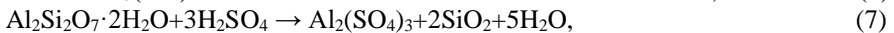
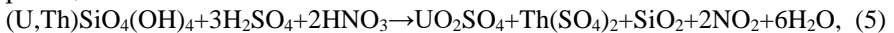


Таблица 6

Расчёт термодинамических характеристик реакций при взаимодействии минералов руды месторождений “Западный Таджикистан” и “Центральный Таджикистан” с серной кислотой

№ схемы реакции	ΔH^{0}_{298} , кДж/моль	ΔS^{0}_{298} , Дж/моль·К	ΔG^{0}_{298} , кДж/моль
1	-190,62	0,006	-192,41
2	-662,7	-0,924	-387,35
3	482,63	1,84	-65,7
7	-502,11	0,79	-737,53
8	-262,28	-0,057	-245,3
9	-309,1	0,1705	-359,91

Величины термодинамических характеристик энтальпии и энтропии возможных реакций (1)-(9) при разложении указанных руд серной кислотой, которые приведены в таблице 6 свидетельствуют о том, что процессы взаимодействия минералов руды с кислотой происходят в стандартных условиях. Согласно данным рисунка 2, можно констатировать, что реакции (1)-(9) значительно ускоряются во времени при увеличении температуры разложения руды. Для реакций (4)-(6) не найдены значения энергии Гиббса, так как для минералов мусковит, коффинит и уранофан в литературе отсутствуют термодинамические характеристики.

Таким образом, показана перспективность сернокислотного разложения урансодержащих руд месторождений “Западный Таджикистан” и “Центральный Таджикистан” при температурах от 298 до 373 К, в котором показано максимальное извлечение, как урана, так и других наименований продуктов.

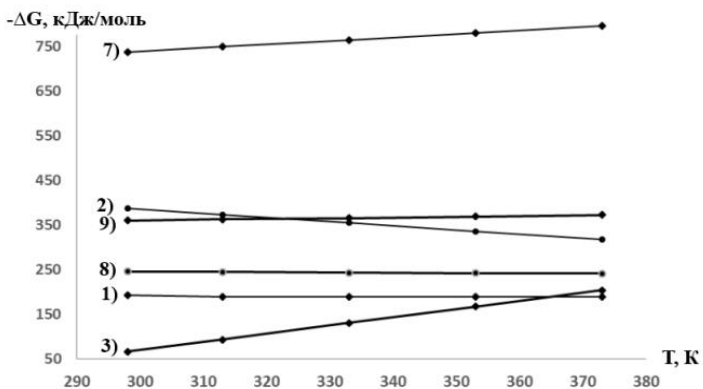


Рисунок 2. Зависимость изменения ΔG от температуры разложения минералов, содержащихся в рудах месторождений “Западный Таджикистан” и “Центральный Таджикистан”: 1) уранинит, 2) альбит, 3) пирит, 7) каолинит, 8) доломит, 9) сфен.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ “ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ТАДЖИКИСТАН” И “ЗАПАДНЫЙ ТАДЖИКИСТАН”

Извлечение урана из руд месторождения “Центральный Таджикистан” серной кислотой

Как видно из результатов минералогического исследования состава руды месторождения “Центральный Таджикистан”, в рудах данного месторождения уран находится в составе минералов

уранофана и коффинита, являющихся экзогенными минералами, обладающих миграционной способностью. Поскольку содержащийся в уранофане и коффините уран является четырёх и шестивалентным, указанные ураносодержащие руды можно подвергать, как карбонатному выщелачиванию, так и кислотному разложению. Соответственно, при использовании кислотного разложения руд извлечение урана является более высоким по сравнению с карбонатным выщелачиванием. При кислотном разложении чаще всего руду разлагают серной кислотой, как наиболее дешёвым растворителем.

Поэтому мы поставили задачу изучить разложение ураносодержащей руды месторождения “Центральный Таджикистан” сернокислотным методом с включением в процесс разложения окислителя – пероксида водорода.

Максимальное извлечение урана из руды достигается при количестве серной кислоты, взятой из расчёта 150 кг/т. При увеличении концентрации кислоты выше 150 кг/т мы не получили значительного увеличения извлечения урана, то есть нет необходимости увеличивать расход кислоты при переработке данной руды. Для процесса извлечения урана из ураносодержащей руды были опытным путём определены условия сернокислотного разложения, при котором извлечение урана достигает максимального значения – 96%. Условия разложения: руду обрабатывали в течение 4-х часов в растворе серной кислоты, взятой в количестве 150 кг/т, в раствор в качестве окислителя добавляли H_2O_2 в количестве 25 мл/л, в течение 4-х часов реакции разложения в руде протекали достаточно интенсивно, затем после 5-6 часов обработки реакции замедлялись, то есть все возможные компоненты руды уже прореагировали друг с другом и дальнейшее разложение не представляется целесообразным.

Таким образом, нами показана возможность извлечения урана из руды месторождения “Центральный Таджикистан” сернокислотным методом с высокой эффективностью за счёт введения в процесс окислителя – пероксида водорода. Для переработки данной руды расходы серной кислоты на разложение являются незначительными, что связано с содержанием в ней 34,5% минерала кварца. Также показано, что 96% извлечения является максимальным и оно достигается при следующих параметрах процесса: $t=60^{\circ}C$; $\tau=4$ часа; $C_{H_2O_2}=25$ мл/л; $C_{H_2SO_4}=150$ кг/т; $T:Ж=1:2-5$.

График сравнения эффективности пероксида водорода по отношению к другим окислителям (пиролюзит, азотная кислота) в сернокислой среде показан на рисунке 3.

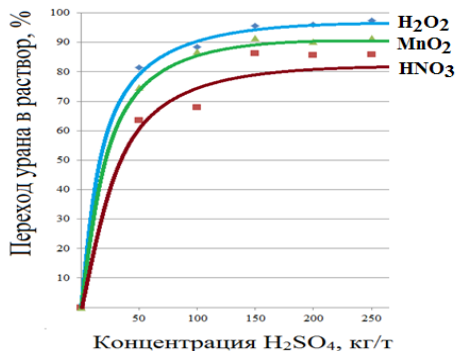


Рисунок 3. Влияние содержания H_2SO_4 на извлечения урана из руды при $t=60^{\circ}C$, $T:Ж=1:2-5$, $\tau=4$ часа, $C_{H_2O_2}=25$ мл/л, $C_{MnO_2}=50$ кг/т и $C_{HNO_3}=25$ мл/л

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

Таким образом, результаты разложения урансодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан» показывают, что оптимальными параметрами выщелачивания являются: концентрация кислоты $C_{H_2SO_4}$ - 150 кг/т, $T:Ж=1:2-5$, температура – $60^{\circ}C$, расход окислителя (25% H_2O_2) – 25 мл/л. При этих условиях степень извлечения урана составляет 95.6%.

Сорбция урана из растворов термически обработанным углем

Учитывая доступность углей Фан-Ягнобского месторождения, нами получен сорбент без доступа воздуха, путём термообработки. Сорбент на основе углей нами изучен сначала для урансодержащих шахтных вод.

Сущность метода сорбции заключается в том, что необходимое количество термообработанного угля месторождения Фан-Ягноб (3-5 граммов) измельчают до 0,25 мм и помещают в сорбционную колонку. После этого в колонку добавляют шахтную воду и выдерживают 4 часа. Далее через сорбционные колонки постоянно пропускают определённый объём (10 мл/мин), шахтной воды, содержащей до 44-51 мг/л урана. После протекания сорбционной стадии, в которой извлечение урана в раствор составляло от 3.9 до 6.3 мг/л, жидкая и твёрдая фаза разделялись, жидкая фаза отделялась, а сорбент - термообработанный уголь, насыщенный ураном, подвергался обжигу в

печи при $t=200-350^{\circ}\text{C}$ до полного разложения угля. После обжига урансодержащая зола разлагалась серной кислотой в присутствии окислителей (Fe (III) и HNO_3). Следующей стадией являлась фильтрация полученного сернокислого раствора, с получением уранил-сульфата. Затем на следующей стадии аммиачной водой осаждали из сернокислого раствора уран традиционным методом с получением U_3O_8 , высушивали при $t=100-150^{\circ}\text{C}$ в вакууме. Выход продукта 90-95%. Содержание основного вещества 90-95%.

Физико-химические основы переработки урансодержащих руд месторождения «Западный Таджикистан»

Урансодержащая руда данного месторождения содержит значительные содержания кремния, является силикатной, исходя из чего для её переработки был выбран сернокислотный метод, а окислителем в процессе разложения этой руды была использована азотная кислота, данный метод является оптимальным для разложения силикатных урансодержащих руд.

Для определения степени извлечения урана при кислотном разложении руды, пробу предварительно измельчали на лабораторной шаровой мельнице до размера частиц $0.1\div 0.16$ мм. Далее пробу подвергали сернокислотной обработке.

Соответственно, определены и предложены для дальнейшего использования оптимальные параметры сернокислотного разложения, при которых достигается максимальное извлечение урана из урансодержащей руды – 88.2%. Данный результат достигается при следующих условиях: температура сернокислотного разложения - 80°C , время - 60 мин, концентрации серной кислоты - 30%.

Для извлечения урана из руды месторождения “Западный Таджикистан” изучены кинетические параметры, кинетика исследовалась при температурах от 293 до 363 К, время извлечения варьировали в пределах от 15 мин до 1.5 ч.

После получения результатов по кинетике данного разложения руды были построены кинетические кривые для данного процесса, как это видно на рисунке 4.

Максимум извлечения приходится на 60 мин, что видно из графика – линии резко возрастают, после 60 мин разложения линии приобретают горизонтальный вид, то есть дальнейшего извлечения урана не происходит, что было проверено ещё на протяжении 30 мин после максимума.

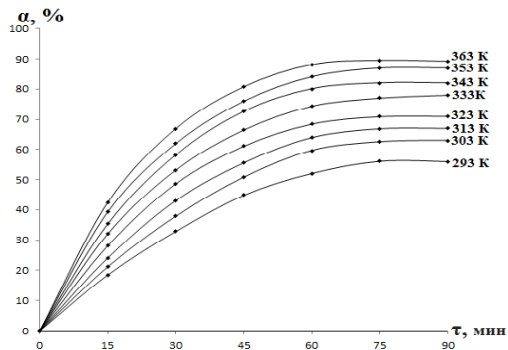


Рисунок 4. Влияние времени разложения руды на извлечение урана при температуре в пределах 293-363 К.

После построения кинетических кривых разложения урансодержащей руды был построен график, характеризующий зависимость извлечения от $\lg 1/1-\alpha$ и продолжительности разложения руды (рисунок 5).

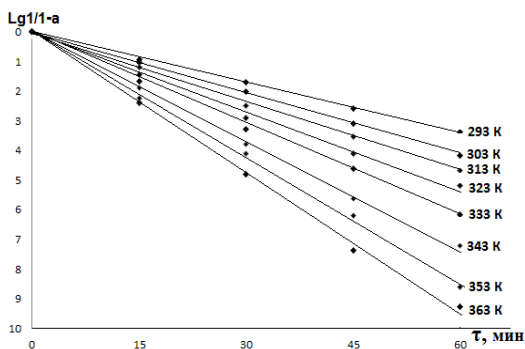


Рисунок 5. Зависимость извлечения урана из руды от $\lg 1/1-\alpha$ и продолжительности разложения руды.

На графике, отражающем зависимость извлечения урана из руды от $\lg 1/1-\alpha$ и продолжительности разложения руды (рисунок 5) прямые линии располагаются сверху вниз, а их отрицательный наклон составляет значение $K/2,303$. Для данного процесса извлечения урана графически были определены значения энергии активации (E), а также величина предэкспоненциального множителя (K_0), согласно уравнения Аррениуса.

Величину энергии активации для данного процесса разложения и понимания, в какой области протекает разложение руды (кинетической или диффузионной), затем был построен график, на

котором отражена зависимость логарифма усреднённых величин констант скоростей реакции от обратной абсолютной T , полученный график является прямой линией. По тангенсу угла наклона данной зависимости было вычислено значение величины энергии активации для разложения урансодержащей руды (рисунок 6).

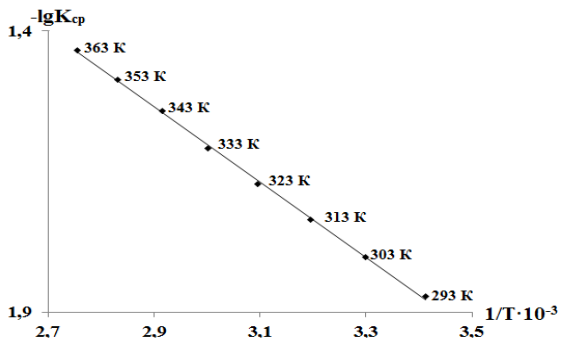


Рисунок 6. Влияние обратной температуры на величину $\lg K$ для процесса разложения урансодержащей руды.

На рисунке 6 наглядно видно, что экспериментальные точки составляют практически прямую линию, по её наклону было вычислено значение величины энергии активации для разложения урансодержащей руды $E=14.1$ кДж/моль. Данная величина E соответствует прохождению процесса разложения руды в диффузионно контролируемой области значений данного процесса.

Таким образом, определение оптимальных параметров прохождения процесса разложения руды, вычисление величины энергии активации и определение области прохождения процесса (в нашем случае диффузионной) позволили выбрать оптимальный режим разложения урансодержащей руды с выделением урана.

В настоящей работе проведено изучение физико-химических основ, характеризующих переработку урансодержащих руд различных месторождений Таджикистана.

Для урансодержащей руды месторождения “Северный Таджикистан” после проведения физико-химических исследований определены следующие оптимальные характеристики для процесса разложения: температура разложения 75°C в течение 6 ч, количество серной кислоты 600 кг/т, при этих параметрах из руды извлекается 93,27% урана. Для процесса извлечения урана из урансодержащей руды месторождения “Северный Таджикистан” экспериментально рассчитана величина энергии активации (E), $E=3.4-5.6$ кДж/моль, то есть процесс извлечения урана проходит в диффузионно

контролируемой области. Кроме того, согласно полученному расчётному значению величины E можно утверждать, что извлечение урана не зависит от скорости перемешивания пульпы.

Определено, что при содовом выщелачивании оптимальными являются следующие условия: $t = 80^{\circ}\text{C}$, содовое выщелачивание в течение 6 ч, расход соды 200 кг/т, при этих условиях извлекается из руды 72% урана.

Для переработки урансодержащей руды месторождения “Северный Таджикистан” разработана обобщённая технологическая схема. Показано, что для переработки этих руд в традиционную схему переработки необходимо внести некоторые изменения и дополнения, в частности, перед стадией осаждения диураната аммония из десорбата необходимо добавить определённое количество известняка, чтобы нейтрализовать избыток кислоты, таким образом, разработанная нами схема является более экономичной по сравнению с традиционной, при её применении в производстве в несколько раз происходит экономия аммиачной воды, а извлечение урана соответствует 99%.

Для урансодержащих руд месторождения “Центральный Таджикистан” в данном исследовании определены химико-минералогические составы, а для руды месторождения “Северный Таджикистан” определён изотопный состав.

Исследовано сернокислотное извлечение урана из урансодержащих растворов различными окислителями – H_2O_2 , MnO_2 (пирролюзит), HNO_3 . Показана более высокая эффективность окислителя H_2O_2 по сравнению с другими для извлечения урана, а также зависимости извлечения урана от pH среды с сернокислых урансодержащих растворах.

Изучена кинетика и построены кривые линии извлечения урана в диапазоне температур 293-313-333-353 К и широком интервале времени извлечения от 1 до 6 ч. Для процессов извлечения урана с применением различных окислителей рассчитаны величины энергии активации, которые для процесса с пероксидом водорода в качестве окислителя равны 2,5 кДж/моль, с диоксидом марганца (пирролюзитом) – 4,8 кДж/моль, с окислителем азотной кислотой 5,7 кДж/моль, в зависимости от концентрации сернокислотного раствора. Значения энергии активации (E) свидетельствует о прохождении процесса извлечения урана из руды в диффузионно контролируемой области.

Для урансодержащей руды месторождения “Центральный Таджикистан” определены механизмы её разложения серной кислотой различной концентрации, а также оптимальные условия разложения

данной руды. Согласно исследованиям, из руды извлекается 96% урана при следующих оптимальных условиях: $t=60^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ часа, $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}=50$ л/т; $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} - 150$ кг/т, $\text{T:Ж}=1:2$.

Изучены сорбционные свойства термически обработанного угля месторождения Фан-Ягноб для сорбции урана из растворов.

Для урансодержащей руды месторождения “Центральный Таджикистан” проведена разработка обобщённой технологической схемы переработки этой руды с целью извлечения из неё урана. Обобщённая схема включает следующие стадии: рудоподготовка – дробления, отмывка водой, разложение серной кислотой с применением окислителей, фильтрация, сорбция урана, десорбция, нейтрализация, осаждение диураната, фильтрация и получение U_3O_8 , как целевого конечного продукта.

Для урансодержащей руды месторождения “Западный Таджикистан” также исследован химико-минералогический состав и изучены кинетики процесса разложения этих руд серной кислотой. Анализ показал, что руда является ураносиликатной с содержанием оксида кремния более 37%. Поэтому разложение руды проводилось кислотным методом с использованием серной кислоты. Изучены кинетические параметры данного разложения при изменении в широком диапазоне таких основных параметров, как температура процесса, время разложения, концентрация H_2SO_4 . Для процесса рассчитано значение энергии активации (E), составившее величину $E=14.1$ кДж/моль. Найдены оптимальные параметры процесса разложения руды: концентрация серной кислоты 30%, температура 80°C и продолжительность 60 минут. Для урансодержащей руды месторождения “Западный Таджикистан” на основе оптимальных параметров процесса разложения разработана обобщённая технологическая схема переработки данной руды.

После проведения экспериментов и получения объективных результатов была проведена разработка обобщённой технологической схемы для извлечения урана в виде U_3O_8 из урансодержащей руды месторождения “Западный Таджикистан”. Схема включает основные стадии - предварительная подготовка руды, непосредственно разложение, фильтрация продуктивных растворов, сорбция на сорбент - термообработанный уголь, обжиг насыщенного ураном сорбента, растворение огарков, фильтрация, осаждение, сушка и прокалка готового продукта U_3O_8 (рисунок 7).

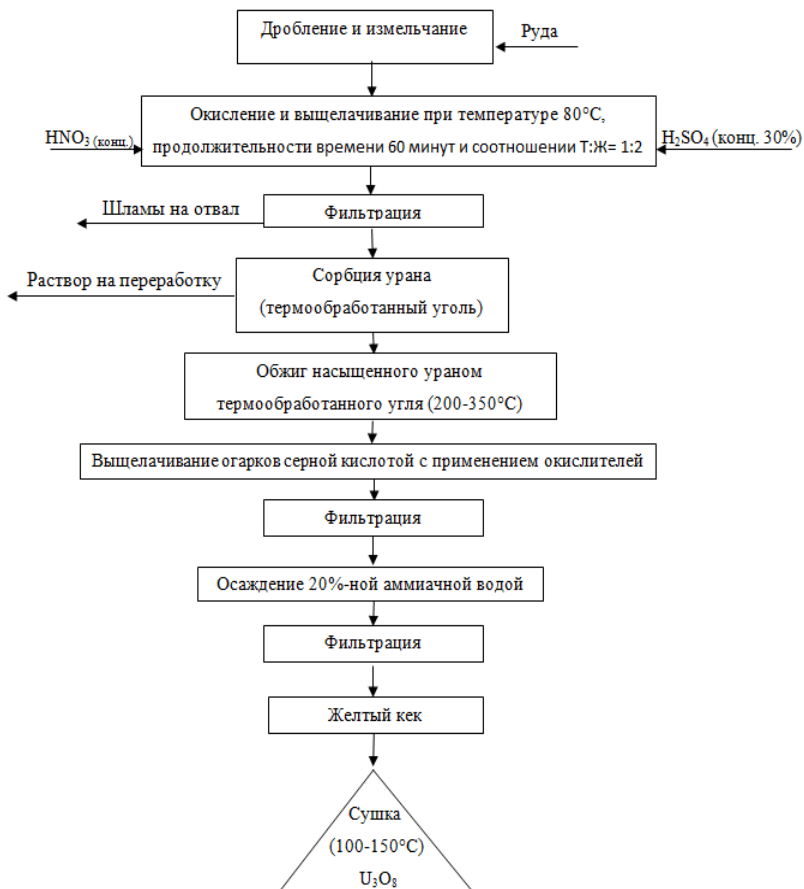


Рисунок 7. Обобщённая технологическая схема для сернокислотного извлечения урана из руды месторождения “Западный Таджикистан”.

Таким образом, урансодержащие руды Таджикистана, имеющие аналогичные химические и минералогические характеристики, могут быть переработаны по идентичной технологической схеме.

На рисунке 8 приведена диаграмма извлечения урана из урансодержащих руд месторождений Таджикистана. Согласно рисунка 8, извлечение из руды урана составляет свыше 90%, и наиболее эффективной является руда месторождения “Западный Таджикистан”.

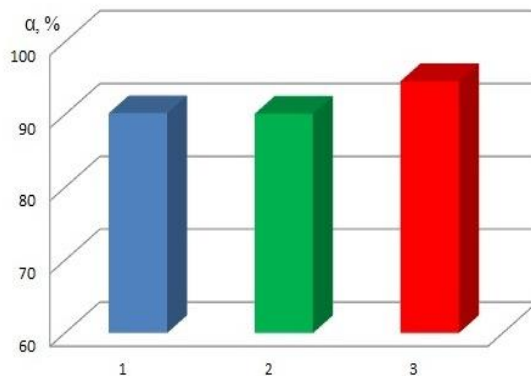


Рисунок 8. Сравнительная оценка степени извлечения урана из руды различных месторождений Таджикистана:

- 1 - месторождение “Северный Таджикистан”;
- 2 - месторождение “Центральный Таджикистан”;
- 3 - месторождение “Западный Таджикистан”.

На рисунках 9-11 приведены результаты зависимости извлечения урана из руд от концентрации серной кислоты, от температуры и длительности процесса. По характеру кривые мало отличаются друг от друга, что подтверждает утверждение, что минералогический состав урановых руд Таджикистана является близким.

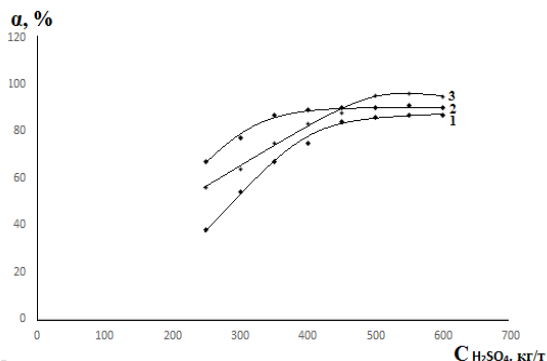


Рисунок 9. Сравнительная оценка степени выделения урана из различных руд урановых месторождений Таджикистана в зависимости от концентрации серной кислоты:

- 1 - месторождение “Северный Таджикистан”;
- 2 - месторождение “Центральный Таджикистан”;
- 3 - месторождение “Западный Таджикистан”.

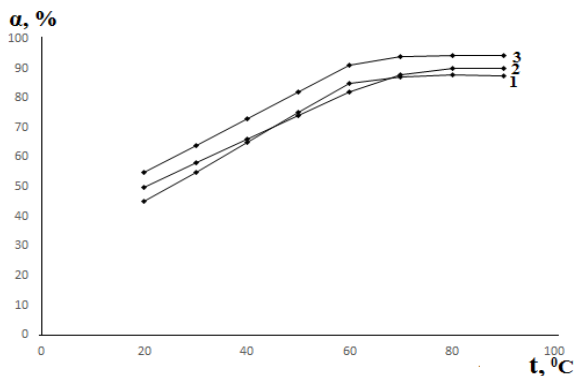


Рисунок 10. Сравнительная оценка степени извлечения урана из ураносодержащих руд Таджикистана в зависимости от температуры:

- 1 - месторождение «Северный Таджикистан»;
- 2 - месторождение «Центральный Таджикистан»;
- 3 - месторождение «Западный Таджикистан».

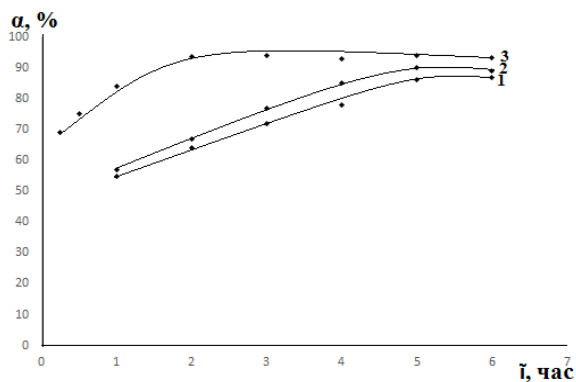


Рисунок 11. Сравнительная оценка выделения урана из руд урановых месторождений Таджикистана в зависимости от продолжительности процесса разложения:

- 1 - месторождение «Северный Таджикистан»;
- 2 - месторождение «Центральный Таджикистан»;
- 3 - месторождение «Западный Таджикистан».

Таким образом, после проведения исследовательских работ по изучению физико-химических основ переработки кислотными методами ураносодержащих руд различных месторождений

Таджикистана позволили нам для получения из указанных руд урана рекомендовать местные сырьевые ресурсы.

Соответственно, в диссертационном исследовании излагаются физико-химические и технологические основы, направленные на решение важной проблемы по переработке урансодержащих руд месторождений Республики Таджикистан, а также разработаны обобщённые технологические схемы их переработки с получением U_3O_8 .

Использование сорбента на основе углей месторождения Фан-Ягноб является перспективным, так как уголь является местным материалом. Показано, что сорбент активно действует для технических урансодержащих вод и для растворов при сернокислотном разложении руды. В перспективе сорбент может быть использован для извлечения урана из гидроминерального и техногенного сырья.

Техническая новизна работы подтверждается Малым патентом Республики Таджикистан.

В диссертации использованы современные методы физико-химических оценок с применением инновационных подходов. Основные результаты диссертации обсуждены на различных конференциях и опубликованы в открытой печати.

Особое значение при разложении урановых руд имеет применение окислителя, который значительно увеличивает извлечение урана в сернокислых средах в зависимости от их pH.

ВЫВОДЫ

1. Изучен химический и минералогический составы урансодержащих руд месторождений “Центральный Таджикистан” и “Западный Таджикистан” рентгеноспектрально-флуоресцентными, альфа- и гамма-спектрометрическими, дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами анализа.

2. Установлена эффективность действия пероксида водорода в зависимости от pH среды. Пероксид водорода в кислой среде в отношении урана обладает высокой окислительной способностью.

3. Исследовано сернокислотное разложение урансодержащих руд месторождений “Западный Таджикистан” и “Центральный Таджикистан”. Найдены оптимальные параметры процесса разложения руды с применением окислителей.

4. Разработан метод сорбции урана на основе углей Фан-Ягнобского месторождения путём термообработки, который испытан

для сорбции шахтных урансодержащих вод и сорбции серноокислотных растворов урансодержащих руд.

5. Показана эффективность сорбента термообработанного угля по сравнению с другими местными сырьевыми растительными сорбентами.

6. Исследованы кинетические кривые извлечения урана при температурах 293-363 К. Вычислена энергия ($E_{ак}$) активации процесса и выявлена зависимость извлечения урана от температуры и продолжительности процесса, $E_{ак}=14.11$ кДж/моль, что указывает на прохождение разложения урансодержащей руды в диффузионно контролируемой области.

7. Проведена разработка обобщённых технологических схем для извлечения урана из урансодержащих руд месторождений Республики Таджикистан, которые включают следующие основные стадии: дробление (измельчение) руды, разложение пульпы азотной и серной кислотами, фильтрация, сорбция, десорбция, процесс осаждения и получения концентрата U_3O_8 .

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

**Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных
ВАК Министерства науки и высшего образования Российской
Федерации**

1. Mirsaidov, I.U. Phisico-Chemical basics of processing of uranium-containing ores of the «Western Tajikistan» deposit / I.U. Mirsaidov, B.B. Barotov, **M.D. Boboyorov**, U.M. Mirsaidov // Applied Solid State Chemistry. -2019. -№1. -P.53-56.
2. **Boboyorov, M.D.** Sorption properties of thermal processed coal for extraction of uranium from solutions / M.D. Boboyorov, F.A Khamidov, B.B. Barotov, U.M. Mirsaidov // Applied Solid state Chemistry. -2019. - №4. -P.51-56.
3. Ходжиев, С.К. Серноокислотное выщелачивание урана из руд месторождения «Центральный Таджикистан» / С.К. Ходжиев, Х.М. Назаров, Б.Б. Баротов, **М.Д. Бобоёров**, У.М. Мирсаидов // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2017. -№4(169). -С.71-75.
4. Ходжиев, С.К. Физико-химические свойства урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан» / С.К. Ходжиев, Х.М. Назаров, **М.Д. Бобоёров**, У.М. Мирсаидов // ДАН Республики Таджикистан. – 2018. – Т.61. -№2. –С.185-189.

5. Ходжиев, С.К. Эффективность действия пероксида водорода, как окислителя диоксида урана, в зависимости от рН среды / С.К. Ходжиев, Х.М. Назаров, К.А. Эрматов, У.М. Мирсаидов, **М.Д. Бобоёров** // ДАН Республики Таджикистан. – 2018. – Т.61. -№3 - С.281-285.
6. **Бобоёров, М.Д.** Термодинамический анализ протекающих процессов при сернокислотном выщелачивании руд месторождений «Западный Таджикистан» и «Центральный Таджикистан» / М.Д. Бобоёров, Б.Б. Баротов, Ф.А. Хамидов, Ш.Р. Муродов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2020. -№1(178). -С.84-88.
7. К.О. Бобоев, **М.Д. Бобоёров**, Дж.Н. Эшов, Ш.Р. Б.Б. Баротов, У.М. Мирсаидов / Термодинамический анализ протекающих процессов при разложении урансодержащих руд // Изв. НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2022. -№1(186). -С.88-92.
8. **М.Д. Бобоёров** Кинетика разложения урансодержащих руд Таджикистана // ДНАН Таджикистана. – 2022. – Т.65. -№3-4. – С.228-232.

Изобретения по теме диссертации:

9. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1044. Способ извлечения урана из шахтных вод / **М.Д. Бобоёров**, Б.Б. Баротов, И.У. Мирсаидов, Ф.А. Хамидов, М.Д. Давлатназарова, С.В. Муминов, М.Д. Исобоев. -05.07.2019.
10. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1223. Способ извлечения урана из шахтных вод / **М.Д. Бобоёров**, И. Мирсаидзода, Дж.Х. Халиков, Д.С. Мухиддинов, Б.Б. Баротов, Ф.А. Хамидов, К.О.Бобоев. -21.10.2020.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

11. Мирсаидов, И.У. Физико-химические и технологические основы кислотной переработки урансодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан» / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, С.К. Ходжиев, **М.Д. Бобоёров**, У.М. Мирсаидов // Сахаровские чтения 2018 года: экологические проблемы XXI века. -Минск, Республика Беларусь. –Ч.». –С.225-226.
12. **Бобоёров, М.Д.** Отходы урановой промышленности Таджикистана – перспективное сырьё для получения уранового концентрата / М.Д. Бобоёров, С.М. Бахронов, С.В. Муминов, Б.Б. Баротов, И.У. Мирсаидов // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии,

- в промышленности республики Таджикистан», посвященная Дню химика и 70-летию доктора химических наук, профессора, академика АН республики Таджикистан Ганиева Изатулло Наврузовича: Сборник материалов. – Душанбе, 2018. – С.230-231.
13. Эрматов, К.А. Миграция радионуклидов в некоторых районах Таджикистана / К.А. Эрматов, С.М. Бахронов, **М.Д. Бобоёров** // Республиканская научно-практическая конференция «Роль молодых ученых в развитии науки, инновации и технологий». - Душанбе, 2018. – С.29-30.
14. Хамидов, Ф.А. Отходы урановой промышленности Таджикистана – ценное сырьё для получения урана / Ф.А. Хамидов, **М.Д. Бобоёров**, Б.Б. Баротов, М.З. Ахмедов // Там же. – С.30-32.
15. **Бобоёров, М.Д.** Вторичная переработка отходов урановой промышленности Таджикистана / М.Д. Бобоёров, С.А.М. Бахронов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, У.М. Мирсаидов // XIV Международная научно-техническая конференция «Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2018)»: Сборник научных статей. – Уфа, 2018. –Т.1. – С.14-17.
16. Мирсаидов, И.У. Физико-химические основы переработки урансодержащих руд Таджикистана / И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов, **М.Д. Бобоёров**, С.К. Ходжиев, У.М. Мирсаидов // XV Нумановские чтения ««Академик И.У. Нуманов и развитие химической науки в Таджикистане». – Душанбе, 2019. – С.155-156.
17. **Бобоёров, М.Д.** Кинетика процесса разложения урановых руд месторождения «Западный Таджикистан» / М.Д. Бобоёров, Б.Б. Баротов, И.У. Мирсаидов, С.М. Бахронов, Ш.Р. Муродов // Там же. – С.165-167.
18. Муминов, С.В. Радионуклиды в строительных материалах Таджикистана / С.В. Муминов, Б.Б. Баротов, Ф.А. Хамидов, **М.Д. Бобоёров**, У.М. Мирсаидов // Там же. – С.167-169.
19. Баротов, Б.Б. Кинетика разложения урансодержащих руд месторождения «Рафикон» / Б.Б. Баротов, **М.Д. Бобоёров**, И.У. Мирсаидов, Ш.Р. Муродов, У.М. Мирсаидов // IV Международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химии», посвященная памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Хамида Мухсиновича и Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича: Материалы конференции. – Душанбе, 2019. – С.37-140.
20. Мирсаидов, И.У. Физико-химические основы переработки урансодержащих руд месторождения «Рафикон» / И.У. Мирсаидов,

Б.Б. Баротов, **М.Д. Бобоёров**, С.М. Бахронов, У.М. Мирсаидов // Там же. –С.140-144.

21. **Бобоёров, М.Д.** Эффективность действия окислителя при окисления урана в зависимости от рН среды / М.Д. Бобоёров, С.К. Ходжиев, Б.Б. Баротов, И.У. Мирсаидов // Республиканская научно-теоретическая конференция «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященная 60-летию химического факультета и памяти д.х.н. Нуманова Ишанкула Усмановича: Сборник статей. -Душанбе, 2020. -С.91-94.