

На правах рукописи



ХОДЖИЕВ САИДМУКБИЛ КОСИМОВИЧ

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

Специальность: 02.00.04 – физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2018 г.

Работа выполнена в научно-исследовательском отделе Агентства по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан.

Научный руководитель:

Мирсаидов Ульмас Мирсаидович - доктор химических наук, профессор, академик Академии наук РТ

Официальные оппоненты:

Розыков Зафар Абдукахорович - доктор технических наук, профессор кафедры экологии Горно-металлургического института Таджикистана

Курбонов Амиршо Сохибназарович - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии им. В.И. Никитина Академии наук РТ

Ведущая организация:

Кафедра общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени академика М. Осими

Защита состоится **«31» октября 2018** года в **13⁰⁰** часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovets@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



С.Р. Усманова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

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

Перспективы на будущее включают выщелачивание урана с последующей его сорбцией сорбентом из раствора, десорбции урана и получения товарной закиси-оксида урана. Проводимые во всем мире научные

исследования направлены на разработку таких технологий, которые удовлетворяли бы как экономическим, так и экологическим требованиям.

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

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

- исследованы химический и минералогический состав руд месторождения «Центральный Таджикистан»;

- установлен изотопный состав урановых руд;

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

- показана зависимость степени извлечения урана из урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан» в серноокислой среде от pH растворов с добавлением вышеуказанных окислителей;

- изучены физико-химические основы переработки урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»;

- определены кинетические и энергетические параметры процесса выщелачивания урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»;

- разработана принципиальная технологическая схема переработки урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан».

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

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

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

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

Методы исследования и использованная аппаратура:

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

Основные положения, выносимые на защиту:

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

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

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

Публикации. По теме диссертации опубликованы 11 работ, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации – «Доклады АН Республики Таджикистан», «Известия АН Республики Таджикистан» и 5 публикаций в материалах международных,

республиканских конференций, а также других изданиях. Получен один малый патент Республики Таджикистан на изобретение.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая ее значимость.

В первой главе диссертации приводится анализ литературных данных по физико-химическим основам получения урановых концентратов. При выборе технологии переработки руд большое значение имеет состав пустой породы. Если в руде присутствуют кальцит, доломит или магнезит, кислотное выщелачивание потребует большего количества реагентов. В противном же случае, при извлечении урана из руд или уранорудных концентратов с высоким содержанием двуокиси кремния, следует применять кислотное выщелачивание, так как оно практически инертно по отношению к кислотам. Глава завершается постановкой задач.

Во второй главе изложены и обсуждены результаты исследования минералогических, химических, рентгенофлуоресцентных, термогравиметрических, альфа-, гамма-спектрометрических и масс-спектрометрических анализов урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан».

В третьей главе обсуждены результаты исследования физико-химических особенностей извлечения урановых концентратов из урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан» и приведены разработанные технологические схемы по получению желтого кека с применением пероксида водорода, диоксида марганца и азотной кислоты в качестве окислителей.

Опробование и методика проведения экспериментов на ураносодержащих рудах месторождения «Центральный Таджикистан»

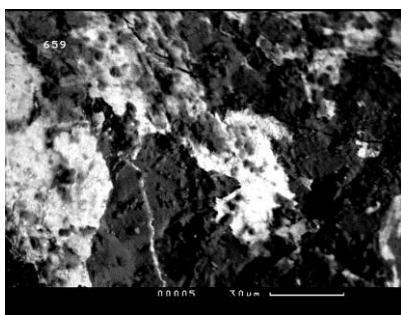
Минералогический состав проб. Пробы были взяты из разных канав и проанализированы в лаборатории Ведущего научно-исследовательского института химической технологии (ВНИИХТ) Российской Федерации. Анализы проводились на CamScan со спектрометром Link и анализатором AN 10000. Результаты энерго-дисперсионного анализа минерального состава пробы 659 приведены в таблице 1.

Как видно из табличных данных, основными минералами урана в пробе 659 являются коффинит и Са-титаносиликат урана. Основными

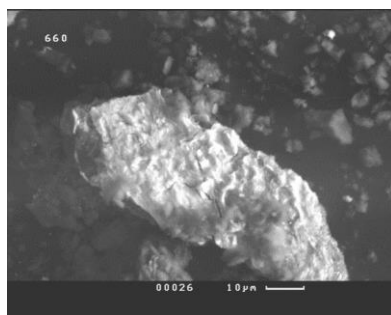
минералами урана в пробе 660 являются уранофан, коффинит, Са-титаносиликат урана, урановый циркон и оксид урана в смеси с FeS₂, CaTiSiO₄. На рисунке 1 отражены эти минералы в пробах.

Таблица 1 - Анализ минерального состава пробы 659, мас%

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



а)



б)

Рисунок 1 - Выделение коффинита (белый, снимок в отраженных электронах): а) в пробе 659; б) в пробе 660.

Химический состав руд месторождения «Центральный Таджикистан». Химический анализ методом титрования с целью определения содержания урана в пробах месторождения «Центральный Таджикистан» был выполнен в НПЦ «Технология» (подразделение ГУП «Таджредмет»). Результаты химического анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Химический состав руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Наим. проб	Состав, %				
	Fe	Mg	Ca	SiO ₂	U
K-629	3,0	0,25	5,4	53,1	0,027
K-635	3,6	0,48	3,85	51,7	0,038
K-647	3,3	0,51	1,8	53,8	0,047
K-649	3,3	0,33	0,4	57,2	0,023
K-659	3,1	0,8	1,1	57,7	0,298
K-660	3,5	0,66	1,55	56,2	0,310

Анализ данных таблицы 2 показывает, что наиболее высокие концентрации урана характерны для канав 659 и 660. Экспериментальные данные показывают, что по части содержания урана результаты всех видов анализа почти не различаются. Существующая разница находится в пределах погрешности. Это ещё раз подтверждает пригодность руд данного месторождения для сернокислотного выщелачивания.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) урановых руд. Определение концентрации породообразующих и микроэлементов в пробах было выполнено в Институте геологии рудных месторождений (ИГЕМ РАН), в лаборатории кристаллохимии минералов имени Н.В. Белова, методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) на вакуумном спектрометре последовательного действия (с дисперсией по длине волны), модель AxiosmAXAdvanced производства компании PANalytical (Нидерланды). Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh-анодом. Максимальное напряжение на трубке 60 кВ, максимальный анодный ток - 160 мА. При градуировке спектрометра использованы отраслевые и государственные стандартные образцы химического состава горных пород и минерального сырья. В качестве контрольных образцов использованы стандартные образцы геологической службы США (USGS).

Предварительно высушенные при 110°C пробы готовились к измерениям на спектрометре следующим образом.

Для анализа породообразующих элементов изготавливались стеклообразные диски путем индукционного плавления прокаленного материала проб с боратами лития при температуре 1200°C. Прокаленный материал проб получали после определения потерь при прокаливании (LOI) при температуре 1000°C. Для выполнения анализа микроэлементов препараты изготавливались методом холодного прессования сухого вещества пробы с добавлением пластикового наполнителя. Полученные таким образом результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Рентгеноспектральный - флуоресцентный анализ урановых руд 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	

Дифференциальный термический анализ (ДТА) образца 660. Анализ был проведён в Институте геологии рудных месторождений (ИГЕМ РАН). По термическим кривым (рисунок 2) идентифицируются следующие минералы: каолинит, кварц, слюда, доломит.

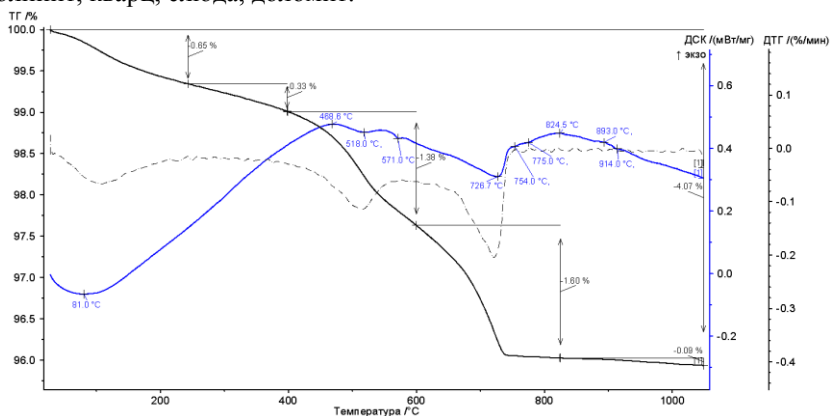


Рисунок 2 - Термические кривые образца 660.

Каолинит. Кривым ДТА каолинита свойственны три основных эффекта - два эндотермических (81 и 518°C) и экзотермический (893°C). Первый эндоэффект связан с несовершенством структуры минерала и отвечает за удаление адсорбированной на поверхности воды. Потеря массы при этом составляет 0,65%. Второй эндоэффект связан с дегидроксилизацией каолинита. Потеря массы в интервале температур 400-600°C составляет 1,38%, что соответствует 9,9% каолинита, присутствующего в пробе. Незначительный экзоэффект с максимумом при температуре 893°C говорит о дисперсности минерала и образовании шпинелевой фазы.

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

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

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

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

n – число молей (для доломита n=2);

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

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

Альфа-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан». Данный анализ был выполнен в Федеральном медицинском биофизическом центре (ФМБЦ) имени А. Буруназяна (Российская Федерация). Для него были представлены шесть проб озоленной почвы с шифрами К-629 (масса 201,33 г), К-635 (масса 205,29 г), К-647 (масса 202,31 г), К-649 (масса 183,26 г), К-659 (масса 201,6 г) и К-660 (масса 202,4 г).

Для анализа проб, содержащих изотопы урана, использовалась инструкция НСАМ №433-ЯФ, рег. номер №46-У-П/99-03 «Методика выполнения измерений удельной активности изотопов урана (234, 238) в горных породах на их основе альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой». Методика предназначена для количественного определения удельной активности изотопов урана (U-234, U-238) в пробах почв, грунтов, горных пород и строительных материалов на их основе. Диапазон измеряемой активности – от 5 до 10⁴ Бк/кг по каждому изотопу. Суммарная неопределенность результата измерений не более 30% (при P=0,95). Минимальное значение измеряемой удельной активности изотопов урана составляет 5 Бк/кг (при аналитической навеске пробы 0,005 кг). Измерения выполнены на двенадцатиканальном радиометре-спектрометре альфа-излучения Alpha Analyst (производство фирмы Канберра, США) с детекторами излучения Alpha PIPS, оснащённом программным обеспечением Genie 2000 Alpha Analyst. Использовались два детектора с площадью поверхности 1200 мм². Эффективность регистрации альфа-частиц для урановых проб месторождения составляла 32,2-33,7%.

Для калибровки спектрометра использовался эталонный источник альфа-излучения типа ОСАИ № У4У5У8-1, содержащий смесь альфа-излучающих радионуклидов урана: ²³⁴U, ²³⁵U и ²³⁸U в соотношении

0,99:1,00:1,03 суммарной активностью 45,5 Бк на 20 марта 2015 г. при погрешности 4% для доверительной вероятности 0,95.

В качестве метки для контроля химического выхода использовался образцовый радиоактивный раствор (ОРР) радионуклида ^{232}U . Результаты альфа-спектрометрических анализов проб приведены в таблице 4.

Гамма-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан». Гамма-спектрометрия относится к радиоактивным методам, как один из наиболее широко применяемых инструментальных аналитических методов качественного и количественного определения гамма-излучающих радионуклидов природного и техногенного происхождения.

Таблица 4 - Альфа-спектрометрический анализ урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан»

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

Для гамма-спектрометрического анализа по определению изотопов урана использовались гамма-спектрометры высокого разрешения с широкодиапазонным детектором на основе высокочистого германия коаксиального типа «Canberra» (ФМБЦ им. А. Бурназяна) и «Baltic Scientific Instruments» (НПЦ «Технология»). На «Canberra» калибровка по энергии и эффективности проводилась с использованием стандартного препарата, содержащего смесь радионуклидов ^{241}Am и ^{152}Eu , излучающих гамма-кванты в энергетическом диапазоне от 10 до 2730 кэВ.

Для анализа было взято шесть проб из разных канав месторождения, однако расчёт по результатам анализа был проведён только для изотопов урана. Результаты определения удельной активности изотопов урана (с указанием погрешностей измерения) представлены в таблице 5.

Данные таблицы 5 показывают, что удельная активность изотопов урана в пробах месторождения «Центральный Таджикистан» очень высока. Это позволяет говорить о целесообразности дальнейшей разработки месторождения.

Таблица 5 - Результаты измерения удельной активности изотопов урана на гамма-спектрометре Canberra

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

Масс-спектрометрический анализ проб месторождения «Центральный Таджикистан». Измерения изотопного отношения урана $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ проводились на многоколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Neptune, оснащённом 9 коллекторами Фарадея и электрометрическими усилителями с динамическим напряжением диапазонов в 50V в отделе радиационной безопасности и защиты Юлихского исследовательского центра (52425 Юлих, Германия). Шесть проб почвы и 2 стандартных образца МАГАТЭ были высушены при температуре 60°C в течение 24 часов. Приблизительно 0,2 г каждого образца были перемешаны с 3 мл HCl, 1 мл HNO₃ и 1 мл H₂O₂, затем помещены в микроволновую печь. Образцы были разбавлены в соотношении 1 к 100, затем помещены в масс-спектрометр. Из результатов измерений следует, что, ввиду высокой активности урана в данных образцах, руда из указанного месторождения потенциально может быть переработана в урановый концентрат при условии доработки существующих технологий.

Исследование физико-химических особенностей извлечения урановых концентратов из руд месторождения «Центральный Таджикистан»

Сернокислотное выщелачивание урана из руд месторождения «Центральный Таджикистан». Анализ минералогического состава руд месторождения «Центральный Таджикистан» показал, что в них входят (в %): кварц – 34,5; кальцит – 3,0; альбит – 30,7; плагиоклазы – 2,9; магнетит – 1,7; иллит – 21,0. Уран в рудах находится в виде коффинита и уранофана (экзогенные минералы), имеющих миграционную способность. Так как уран в них содержится четырех- и шестивалентный, руды могут подвергаться, как кислотному, так и карбонатному выщелачиванию. Кислотный способ выщелачивания даёт более высокую степень извлечения урана по сравнению

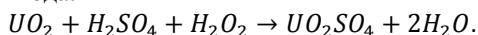
с карбонатным способом. В этом способе относительно дешевым растворителем является серная кислота.

Лабораторные исследования проведены в режиме агитации на навеске в 0,1 кг исходной руды на пробу с содержанием урана 0,27%. Гранулометрический состав руды обобщен в таблице 6.

Таблица 6 - Гранулометрический состав руды месторождения «Центральный Таджикистан»

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

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



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

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

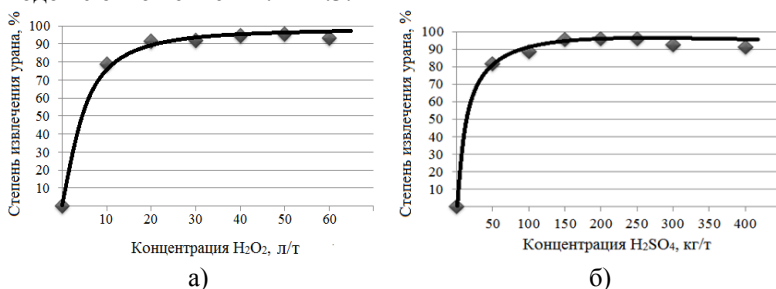


Рисунок 3 - Зависимость степени извлечения урана: а) от расхода окислителя (25% H_2O_2) при условиях: $T=60^\circ C$; $\tau=4$ часа; $C_{H_2SO_4}=150$ кг/т; $T:Ж=1:2$. б) от концентрации серной кислоты при условиях: $T=60^\circ C$; $C_{H_2O_2}=50$ л/т; $\tau=4$ часа; $T:Ж=1:2$.

Результаты изучения процесса выщелачивания урана в сернокислотной среде (рисунок 3б) показали, что растворимость урана достигает оптимального значения при концентрации 150 кг/т серной кислоты. Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты при выщелачивании не оказывает значительного влияния на процесс растворения. Наивысшая степень извлечения урана (96%) из руды достигается за 4 часа в сернокислом растворе с добавкой перекиси водорода. Затем процесс замедляется, после 5-6 часов продолжать выщелачивание нецелесообразно.

Для сравнения процесс выщелачивания был изучен с применением в качестве окислителя азотной кислоты (63%) вместо пероксида водорода при разных концентрациях серной кислоты в среде. Применённые объёмы азотной кислоты составляли 50 л/т, при этом максимальная степень извлечения урана достигла 86,3% (рисунок 4а).

Аналогичные опыты по сравнению эффективности окислителей были проведены в режиме агитации в сернокислой среде с добавками пиролюзита (65%). При расходе пиролюзита в 50 кг/т максимальная степень извлечения урана составила 91,5% (рисунок 4б).

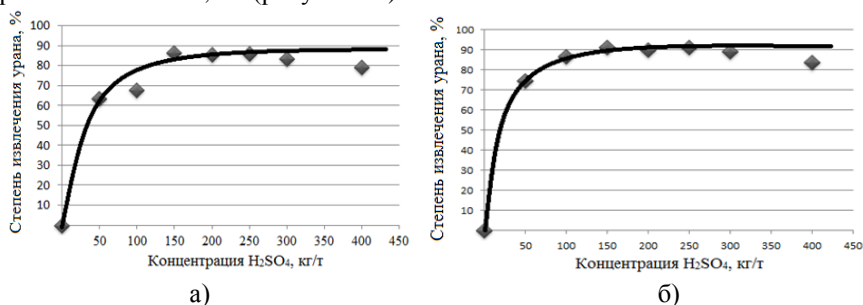


Рисунок 4 - Зависимость степени извлечения урана от концентрации серной кислоты: а) при T=60°C, T:Ж=1:2, τ=4 часа и C_{HNO₃}=50 л/т; б) при T=60°C, T:Ж=1:2, τ=4 часа и C_{MnO₂}=50 кг/т.

График сравнения эффективности пероксида водорода по отношению к другим окислителям (пиролюзит, азотная кислота) в сернокислой среде показан на рисунке 5.

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

Одним из важнейших параметров процесса выщелачивания является время. Процесс был изучен в интервале от 1 до 6 часов (рисунок 6). Согласно полученным результатам, с увеличением времени выщелачивания степень растворения урана также увеличивается, достигая оптимального значения при продолжительности 4 часа.

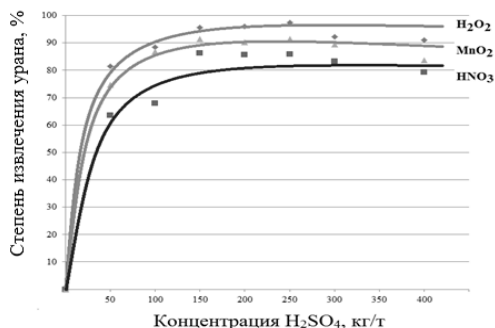


Рисунок 5 - Сравнительные графики степени извлечения урана по отношению к концентрации серной кислоты с различными окислителями при T=60°C, T:Ж=1:2, τ=4 часа, C_{H₂O₂}=50 л/т, C_{MnO₂}=50 кг/т и C_{HNO₃}=50 л/т.

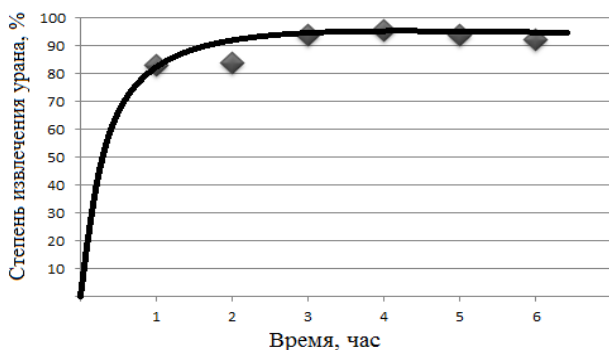


Рисунок 6 - Зависимость степени извлечения урана от времени при условиях: T=60°C; C_{H₂O₂}=50 л/т; C_{H₂SO₄}=150 кг/т; T:Ж=1:2.

Таким образом, исследование показало возможность эффективного сернокислотного выщелачивания урана из ураносодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан». Поскольку в руде содержится 34,5% кварца, расход серной кислоты остается минимальным. Установлено, что высокая степень извлечения урана (96%) достигается с применением пероксида водорода в качестве окислителя (C_{H₂O₂}=50 л/т) при условиях: T=60°C; τ=4 часа; C_{H₂SO₄}=150 кг/т; T:Ж=1:2.

Зависимость степени извлечения урана от pH растворов. В сернокислой среде заданные значения pH создавались путём варьирования концентрации серной кислоты: при исходной концентрации серной кислоты не менее 50 кг/т величина pH изменялась путём добавления небольших объёмов раствора серной кислоты в течение всего опыта. Эксперименты продолжительностью в 4 часа проводились со 100 г исходной руды при

температуре 60°C с использованием в качестве окислителей 50 л/т пероксида водорода, 50 кг/т пиrolюзита и 50 л/т азотной кислоты в отдельных опытах. Степень извлечения урана оценивалась посредством химического анализа раствора. Контроль pH растворов осуществлялся непрерывно.

В результате вышеописанных экспериментов по зависимости извлечения урана от pH раствора можно заключить, что наибольшая степень извлечения для всех трёх окислителей достигается в интервале pH от 0,9 до 1,2. Крайние границы pH, в которых изучался процесс, составили 0,6 и 2,25, соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты не оказало заметного воздействия на течение процесса. Полученные результаты представлены на рисунке 7.

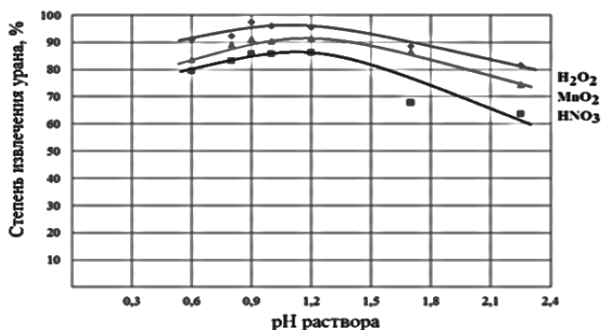


Рисунок 7 - Сравнительные графики степени извлечения урана от pH растворов при T=60°C, T:Ж=1:2, τ=4 часа, C_{H₂O₂}=50 л/т, C_{MnO₂}=50 кг/т и C_{HNO₃}=50 л/т.

Экспериментальные данные позволяют заключить, что окислительная активность пероксида водорода в сернокислой среде превосходит активность таких высокоактивных реагентов, как азотная кислота и пиrolюзит, независимо от pH раствора (см. рисунок 7).

Кинетика процесса выщелачивания ураносодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан». Кинетика процесса сернокислотного выщелачивания руд с добавкой пероксида водорода исследовалась при условиях: T:Ж=1:2; C_{H₂O₂}=50 л/т; C_{H₂SO₄}=150 кг/т в интервале температур 293-353 К в течение 6 часов. Как видно из рисунка 8, с увеличением температуры и времени выщелачивания степень извлечения урана возрастает. Особенно бурно уран растворяется на протяжении 1-2 часов с начала его выщелачивания. При увеличении времени выщелачивания до 4 часов и более степень извлечения остается почти постоянной, поэтому дальнейшее увеличение временного интервала считается нецелесообразным.

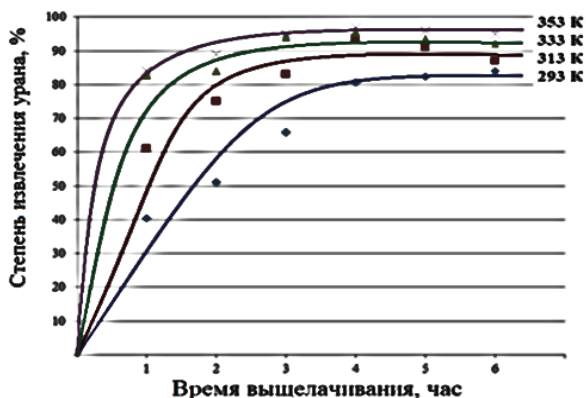


Рисунок 8 - Зависимость степени извлечения урана от времени при различных температурах.

Эти кривые хорошо описываются уравнением первого порядка: $da/dt=k(1-a)$.

После несложных преобразований это уравнение можно представить в виде: $\lg(1-a)=k \tau/2,303$. Затем из графика зависимости $\lg 1/(1-a)$ от τ (рисунок 9а) были найдены значения констант скоростей. Зависимость константы скорости реакции от температуры может быть описана уравнением Аррениуса в виде: $\lg k=\lg k_0-E/2,303 RT$.

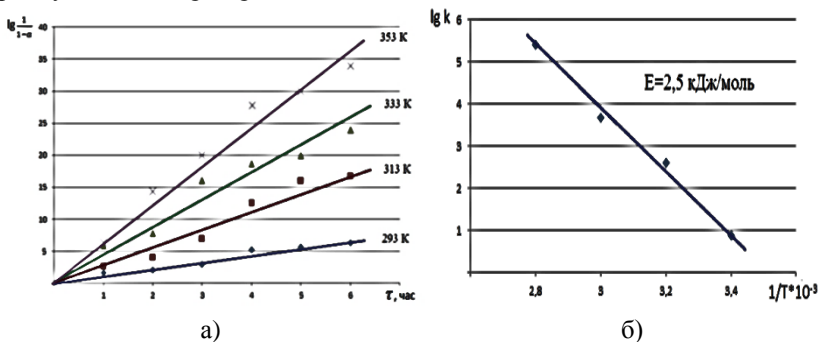


Рисунок 9 - Зависимость $\lg 1/(1-a)$ от времени (а); $\lg k$ от обратной абсолютной температуры (б).

Как видно из графика, зависимости константы скорости от температуры в координатах $\lg k-1/T$ (рисунок 9б), все экспериментальные точки хорошо укладываются в прямую линию. Из тангенса угла наклона прямой по формуле: $E=2,303 R \operatorname{tg} \alpha$ была определена экспериментальная энергия активации ($E=2,5$ кДж/моль), величина которой свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области (таблица 7).

Таблица 7 - Кинетические и энергетические параметры процесса разложения руды месторождения «Центральный Таджикистан» при условиях: $\tau_{\text{выщелач.}}=4$ часа; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=50$ л/т; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=150$ кг/т; Т:Ж=1:2

Температура разложения, К	Истинная скорость разложения, г/час	Экспериментальная энергия активации, кДж/моль
293	0,11	2,5
313	0,16	
333	0,22	
353	0,23	

Проведенные исследования раскрывают механизм серноокислотного разложения урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан». Значения кинетических характеристик дают возможность выбора рационального режима осуществления процесса серноокислотного разложения этих руд.

Сорбция урана из продуктивного раствора (с содержанием урана 0,515 г/л) с использованием сорбента типа АМ(п). Сорбцию проводили в динамических условиях. Все эксперименты проведены при комнатной температуре и атмосферном давлении. Процесс сорбции производился на колонке высотой 18 см и диаметром 2,4 см. 45 см³ сухого сорбента было уплотнено между двумя слоями медицинской ваты, продуктивный раствор пропускался через колонку в направлении снизу вверх со скоростью 30 мл/мин. По результатам опыта в данных условиях было сорбировано 47,6% урана. По результатам дальнейшей серии опытов была вычислена оптимальная объёмная скорость подачи раствора, составившая 12,3 мл/мин, при которой степень сорбции урана достигла 99%.

Десорбция урана с использованием аммиачной воды. Далее насыщенный сорбент подвергли десорбции. Для этого было взято 45 см³ насыщенного сорбента и 15% раствор серной кислоты. Десорбция проводилась при условиях: Т=50-60°С; рН=1; $\tau_{\text{десорб.}} = 6$ часов. При этом степень десорбции составила $\epsilon_{\text{десорб.}} = 99,4\%$.

Десорбат был нейтрализован в присутствии аммиачной воды до рН = 8.

Для получения крупного, хорошо фильтруемого осадка диураната аммония необходимо обеспечить оптимальные условия формирования структуры осадка в процессе добавления аммиачной воды к раствору. Осаждали уран раствором аммиака NH₄OH (по NH₃ – 18,5%) на протяжении $\tau = 6$ часов. Степень осаждения урана из раствора в жёлтый кек доходила до 97,8%. Для подготовки товарного продукта жёлтый кек подвергли прокалке при Т=700°С; $\tau_{\text{выдержки}}=1$ час и получили продукт, содержащий 74,7% U₃O₈.

По результатам ряда экспериментов была составлена принципиальная технологическая схема серноокислотного способа переработки урановой руды.

Оно состоит из следующих стадий: подготовка руды к переработке, выщелачивание, сорбция, десорбция и прокалка (рисунок 10).

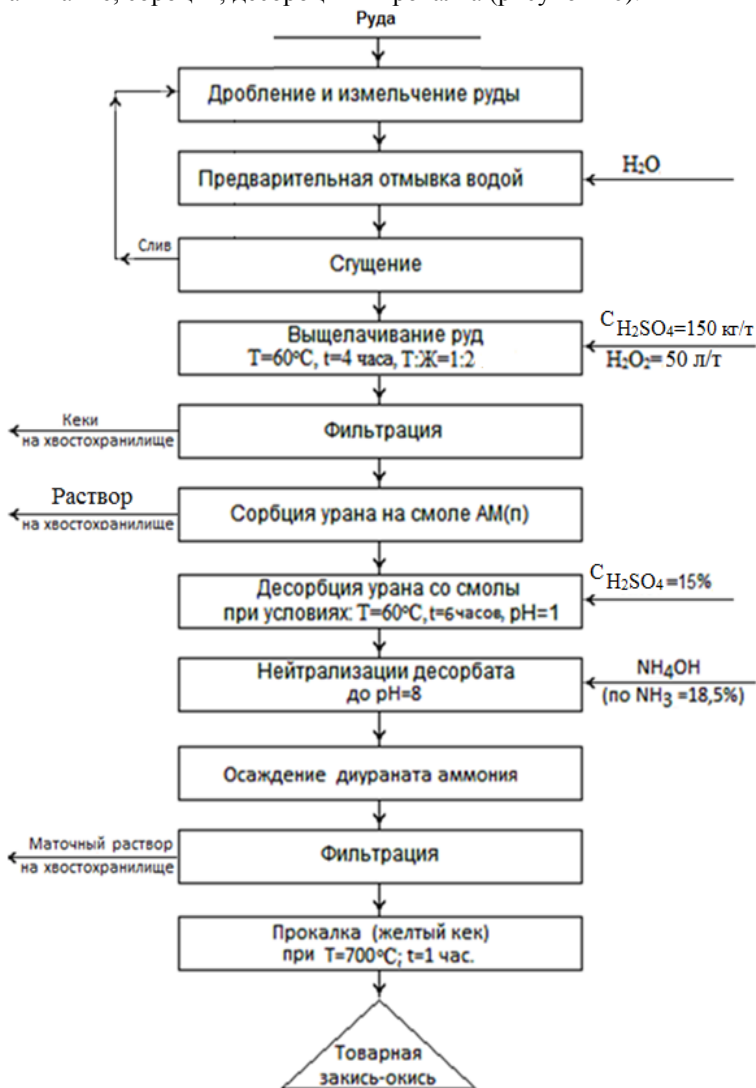


Рисунок 10 - Принципиальная технологическая схема сернокислотного способа переработки урановой руды месторождения «Центральный Таджикистан».

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

ВЫВОДЫ

1. Исследованы химический и минералогический составы урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан». Установлен изотопный состав урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан».
2. Изучен процесс выщелачивания урана в сернокислых растворах с применением пероксида водорода, азотной кислоты и диоксида марганца (пирролюзита) в качестве окислителей. Показана зависимость степени извлечения урана в сернокислой среде от pH растворов с применением вышеуказанных окислителей.
3. Изучены кинетические кривые извлечения урана при различных температурах (293, 313, 333 и 353 К) и продолжительностях процесса (1-6 часов). Определены значения экспериментальных энергий активации процесса выщелачивания, которые составляют 2,5, 5,7 и 4,8 кДж/моль для трёх вышеуказанных окислителей соответственно в зависимости от расхода кислоты. Величина энергии активации свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.
4. Раскрыт механизм сернокислотного разложения урановых руд месторождения «Центральный Таджикистан», установлены оптимальные параметры их вскрытия. Наиболее оптимальными параметрами извлечения урана (96%) по результатам опытов признаны следующие параметры: $T=60^{\circ}C$, $\tau=4$ часа, $C_{H_2O_2}=50$ л/т; $C_{H_2SO_4}=150$ кг/т, $T:Ж=1:2$.
5. Разработана принципиальная технологическая схема переработки ураносодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан»,

которая включает стадии дробления руды, отмывку водой, выщелачивание руды серной кислотой в присутствии окислителей, фильтрацию, сорбцию урана, десорбцию, нейтрализацию, осаждение диураната, фильтрацию и получение жёлтого кека.

Основные положения диссертации опубликованы в:

*- статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК
Министерства образования и науки Российской Федерации*

1. **Ходжиев, С.К.** Возможности переработки урансодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан» / С.К. Ходжиев, Х.М. Назаров, М.К. Хочиён, М.З. Ахмедов, Б.Б. Баротов, М.С. Пулатов, И.У. Мирсаидов // ДАН РТ. –2017. –Т.60. –№3-4. –С.168-172.
2. **Ходжиев, С.К.** Физико-химические основы переработки урановых руд сернокислотным разложением / С.К. Ходжиев, М.С. Пулатов, С.В. Муминов, С.М. Бахронов, М.З. Ахмедов, И.У. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2017. –Т.60. –№5-6. –С.247-250.
3. **Ходжиев, С.К.** Сернокислотное выщелачивание урана из руд месторождения «Центральный Таджикистан» / С.К. Ходжиев, Х.М. Назаров, Б.Б. Баротов, М.Д. Бобоёров, У.М. Мирсаидов // ИАН РТ. –2018. –№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 РТ. –2018. –Т.61. –№2. – С.183-189.
5. **Ходжиев, С.К.** Кинетика выщелачивания урансодержащих руд месторождения «Центральный Таджикистан» / С.К. Ходжиев, Х.М. Назаров, С.М. Бахронов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. –2018. –Т.61. –№3. – С.161-165.

- материалах научных конференций, симпозиумах и семинарах

6. **Ходжиев, С.К.** Оптимальный способ обработки трековых детекторов CR-39 аппаратом RADOBATH / С.К. Ходжиев, Х. Муртазаев, М. Хочиён // Материалы международного научного симпозиума «Возобновляемые источники энергии: проблемы и перспективы». -Худжанд, 2011. –С.199-202.
7. **Ходжиев, С.** Компьютеризованная аппаратура RADOSYS для расчетов радоновой нагрузки на население Согдийской области и окружающую среду / С. Ходжиев, Х. Муртазаев, Б. Файзуллоев, Г. Зязев // Материалы международного научного симпозиума «Возобновляемые источники энергии: проблемы и перспективы». -Худжанд, 2011. –С.206-208.
8. **Ходжиев, С.** Эманационный трековый метод анализа в посёлках Старый Табошар и Адрасман / С. Ходжиев, М. Хочиён, Б. Файзуллоев, Г. Зязев, М. Юнусов // Материалы V Международной научно-практической

конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан». -Чкаловск, 2014. –С.50-52.

9. **Ходжиев, С.К.** Гамма-спектрометрический анализ состава руд из месторождения «Центральный Таджикистан» / С.К. Ходжиев, Х.М. Назаров // Материалы международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». – Душанбе, Институт химии АН РТ, 2018. –С.240-241.
10. **Ходжиев, С.К.** Изотопный состав урана в пробах урансодержащих руд из месторождения «Центральный Таджикистан» / С.К. Ходжиев, Х.М. Назаров, М.К. Хочиён // Вестник ГМИТ, 2018. –С50-54.

- изобретения по теме диссертации

11. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 927, МПК С22В60/02. Способ выщелачивания урановых руд / Мирсаидов У., Назаров Х.М., **Ходжиев С.К.**, Хочиён М.К., Баротов Б.Б. // Бюл.139, 2018.