

На правах рукописи

Рахматов Нусратулло Нематуллоевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УРАНОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ СУПЕСЧАНЫХ ПОЧВ И ШАХТНЫХ
ВОД**

02.00.04 – физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Душанбе – 2016

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

Научные руководители: **Назаров Холмурод Марипович** - доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан
Мирсаидов Илхом Ульмасович
доктор технических наук

Официальные оппоненты: **Норматов Ином Шерович** – член-корр. АН Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой метеорологии и климатологии физического факультета Таджикского национального университета.
Курбонов Амиршо Сохибназарович - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории комплексной переработки сырья и отходов Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Ведущая организация: Институт водных проблем, гидроэнергетики и экологии АН Республики Таджикистан.

Защита состоится «22» февраля 2017 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул.Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан [www. chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор

Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Радионуклиды в окружающей среде, их содержание и изменение определяются условиями их образования и переноса, как в рамках отдельного природного геохимического комплекса (литосферы, гидросферы, атмосферы), так и между различными природными комплексами. Эти процессы можно объяснить только с учётом ядерно-физических, химических, геохимических свойств радионуклидов и закономерностей процессов переноса их в различных средах.

Подвижность и связанная с ней скорость миграции радионуклидов в почве в природных условиях зависит от следующих факторов, которые можно разделить на три типа (природно-климатические условия миграции, свойства почвы и свойства самого радионуклида).

Свойства радионуклидов зависят от способности к адсорбции на твёрдой фазе почвы, к комплексообразованию, к гидролизу, от их знака и величины заряда ионов, от их химических форм существования. Содержание тяжелых металлов в техногенных стоках иногда значительно превосходит санитарные нормы.

Истощение минеральных ресурсов, экологические проблемы и появление новых, более совершенных технологий определяют необходимость при разработке месторождений привлечения нетрадиционных видов сырья. Многие исследователи разных стран занимаются поиском эффективных сорбционных технологий для извлечения из производственных растворов ионов тяжелых металлов и техногенных образований. Извлечение уранового концентрата из супесчаных почв представляется экономически и экологически оправданным и является актуальной задачей.

Кроме того, косточки различных плодовых деревьев (абрикоса, персика, сливы, вишни) и скорлупа различных орехов, которые в настоящее время являются отходами производства, в качестве сорбента ещё не нашли широкого применения в промышленности. Такие сорбенты имеют способность сорбировать ионы металлов по механизму ионного обмена. Применение сорбентов на основе местных сырьевых ресурсов для очистки урансодержащих вод также является актуальной задачей.

Вместе с тем, на отдельных территориях северного Таджикистана имеются природные и природно-техногенные высококонцентрированные растворы, которые могли бы быть использованы в качестве химических реагентов при специальных

технологических методах переработки минерального сырья. Особенностью таких растворов, по сравнению с реактивными кислотами, является значительно более низкая стоимость. Кроме того, утилизация природных и техногенных выбросов позволяет существенно уменьшить экологическую опасность данных объектов.

Цель работы заключается в изучении физико-химических основ получения уранового концентрата из супесчаных почв и шахтных вод.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

- исследование состава урановых руд месторождения Киик-Тал;
- выявление причин образования супесчаных почв на территории урановых рудников;
- выявление основных физико-химических факторов, которые влияют на очистку шахтных вод от урана;
- исследование сорбционных свойств скорлупы грецкого ореха, шишек арчи, сосны и установление механизма сорбции ионов урана на сорбенте;
- разработка принципиальной схемы технологической очистки урансодержащих вод и выделение уранового концентрата из супесчаных почв.

Научная новизна. Впервые комплексно исследованы физико-химические основы образования супесчаных почв на территории уранового рудника. Определена роль отдельных почвообразующих минералов в иммобилизации урана. Установлены закономерности распределения урана по геохимическим фракциям в почве и донных отложениях. Показано, что уран (VI) имеет высокую мигрирующую способность в наземных экосистемах.

Изучены кинетика, равновесия и механизмы сорбции урана скорлупой грецкого ореха, шишками арчи и сосны. Выявлено, что скорость сорбции урана определяется внешне-диффузионной стадией. Рассчитаны коэффициенты диффузии и энергия активации процесса.

На основе проведённых исследований разработана принципиальная технологическая схема очистки урансодержащих шахтных вод месторождения Киик-Тал от урана и извлечения урана из супесчаных почв.

Практическая значимость работы заключается в однозначной оценке содержания урана в различных почвенных минералах и оценке его миграционной способности в речных экосистемах Таджикистана. Кроме того, эти сведения существенно дополняют сведения о физико-химическом поведении природных изотопов. Полученные данные

могут быть использованы при оценке степени загрязнения ураном почв и донных отложений, расположенных в районах добычи и переработки урановой руды, а также при определении генезиса привнесённого урана и прогнозировании дальнейших путей миграции.

Полученные сведения об уровнях содержания природных радионуклидов являются базовой информацией для принятия мер по снижению радиационных рисков населения. Результаты по формам нахождения радионуклидов уранового ряда в почвах и природных водах могут быть использованы при разработке мероприятий по реабилитации загрязненных территорий.

Положения, выносимые на защиту:

-результаты изучения состава урановой руды месторождения Киик-Тал;

-характеристика шахтных вод отходов урановой промышленности;

-исследование сорбционных свойств скорлупы грецкого ореха;

-разработка принципиальной технологической схемы извлечения урана из шахтных вод отходов урановой промышленности и супесчаных почв.

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на международном семинаре «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения» (Душанбе, Таджикистан, 2012); Международной научно-практической конференции «Найновите постижения на европейската наука» (София, Болгария, 2014); VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикистан, 2014); XII Нумановских чтениях «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (Душанбе, Таджикистан, 2015); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в машиностроении республики Таджикистан» (Душанбе, Таджикистан, 2016).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе: 1 патент на изобретение и 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав, содержащих результаты проведенных исследований и их обсуждение, выводов, списка литературы и приложений. Содержание работы изложено на 97 страницах компьютерного набора, иллюстрировано 21 рисунками и 13 таблицами, список литературы содержит 96 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе диссертации приводится анализ литературных данных по особенностям образования почвы и миграции урана на экосистемах, а также сведения о важнейших химических соединениях урана. Изучению поведения урана в природных водах, роли последних в формировании инфильтрационных месторождений урана посвящено достаточно много работ, как отечественных, так и зарубежных учёных. В работах этих авторов показаны масштабы накопления урана в водах в условиях окислительных и восстановительных обстановок, определены формы его миграции, установлено, что уран химически активен и вступает во взаимодействие со многими неорганическими и органическими соединениями, показано, что в водах уран встречается главным образом в четырех- и шестивалентной форме, причем в окислительных условиях он лучше мигрирует в шестивалентной форме в виде иона уранила, чрезвычайно склонного к комплексообразованию, а в восстановительных – в четырехвалентной форме. Смена окислительных условий восстановительными приводит к резкому уменьшению миграционной способности урана и его выведению из раствора в виде вторичных минералов, причем четко подчеркивается, что для урана основным геохимическим барьером выступает восстановительный.

Всесторонний анализ литературных данных показал, что исследования причин образования супесчаных почв на территории урановых рудников на предмет содержания радионуклидов ранее не проводились. В связи этим были поставлены задачи:

- изучение состава урановых руд месторождения Киик-Гал;
- выявление причин образования супесчаных почв на территории уранового рудника;
- установление основных физико-химических факторов, влияющих на зависимость очистки шахтных вод от урана;
- изучение сорбционных свойств биомассы (скорлупы грецкого ореха, шишек арчи и сосны) и установление механизма сорбции ионов урана в сорбенте;
- разработка технологии очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана.

Вторая глава посвящена изучению физико-химического состояния урана в шахтных и дренажных урансодержащих водах и в супесчаных почвах. В ходе экспериментов применяли аналитические весы SartoriusLA 230P и рН-метр multi-parameter analyser Eijkelkamp 18.28 со стеклянным электродом. Калибровка рН-метра проводилась при помощи буферных растворов MettlerToledo.

В работе использовали следующие методы анализа:

-атомно-абсорбционный анализ для определения качества воды с использованием спектрометра AAnalyst 800;

-рентгенофазовый анализ для контроля фазового состава. Съёмку образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение);

-ИК-спектры поглощения образцов записывали на спектрометре Spectrum 65 FT-IR Spectrometer (Germany);

-рентгеноспектральный анализ для определения элементного состава образцов с использованием спектрометра «СПЕКТРОСКАНМАКС-GF2E»;

-объёмный анализ для определения урана.

Радиометрическая съёмка. Измерение радиационного фона осуществлялось приборами: МКС, ДКС-96, ДКС-1123АТ.

Радоновая съёмка. Определение радона Rn-222 и его дочерних продуктов распада основано на определении количества радона-222, накопленного в пробоотборнике или в камере Радиометра радона - РРА-01М в течение фиксированного времени за счет поступления с поверхности почвы известной площади.

Физико-химическое состояние урана в супесчаных почвах

Согласно имеющимся данным, сорбция урана в почвах зависит от химических свойств, физико-химического состояния и концентрации элементов, гранулометрического и минералогического состава почв, содержания органических веществ, присутствия в растворе некоторых ионов, миграционно способных коллоидов, комплексообразователей и т.д.

Не менее важным фактором, определяющим механизм процесса, является ионное состояние элемента в растворе. Шахтные воды являются чисто сульфатными системами, из анионов возможно присутствие также хлорид иона на уровне 70-130 мг/л. Начало осаждения Fe^{3+} сдвинуто в более щелочную область из-за присутствия сульфат-ионов.

В системах типа сульфатных шахтных вод отсутствуют такие сильные комплексообразователи, как хлор- и фтор-ион.

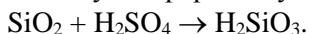
В нейтральных и щелочных средах уран находится в гидролизных формах. Для $UO_2(OH)_2$ растворимость составляет $3.5 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Константа диссоциации равна $2 \cdot 10^{-22}$. В нейтральной среде концентрация ионов уранила равна 10^{-8} моль/л, и только в кислых растворах (рН = 4) она повышается 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

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 3Å, 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. 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 рН=7.0-7.5 с содержанием урана 20-25 мг/л, объемом 5-6 м³/час.

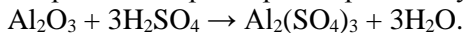
Кинетика процесса выщелачивания супесчаных урансодержащих почв

Белая окраска проб, отобранных из донного отложения отстойника, обусловлена значительным содержанием кремнезема (SiO_2), извести ($CaCO_3$), каолинита ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$) 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.

В процессе разложения супесчаных почв примерно 1% кремнезёма вскрывается серной кислотой с образованием труднофильтрующейся кремневой кислоты, что в значительной степени затрудняет дальнейшую переработку пульпы и растворов:



Глинозём в количестве 3-5% от исходного количества переходит в раствор в виде хорошо растворимого сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:



Скорость химической реакции в большинстве случаев больше, чем скорость диффузионных процессов. Результаты разложения супесчаных почв отобранных из седиментационных отстойников, обобщены в таблице 1.

Таблица 1 - Выщелачивание супесчаных почв месторождения Киик-Тал (содержание урана в исходном материале 1.04%, $t=40^\circ\text{C}$)

№ опыта	Выщелачивание		Фильтрат после выщелачивания			Отмывка с водой						Остаток в твёрдом виде, %	Степень извлечения U, %
	Расход кислоты, кг/т	Отношение Т:Ж	Объём, мл	рН	Содержание U, г/л	I			II				
						Объём, мл	рН	Содержание U, г/л	Объём, мл	рН	Содержание U, г/л		
Обработка с водой													
1	-	1:2	32	7.9	0.102	20	7.7	0.062	20	7.8	0.046	0.53	49
2	-	1:3	53	7.8	0.082	20	7.7	0.054	20	7.8	0.026	0.63	39.4
3	-	1:5	92	7.6	0.071	20	7.5	0.042	20	7.6	0.018	0.69	34.1
Азотнокислотное разложение													
4	1820	1:10	510	1.2	0.680	303	2.3	0.062	325	6.6	0.001	0.19	90
Сернокислотное разложение													
5	720	1:7.5	188	1.5	0.53	403	2.5	0.032	-	-	-	0.5	46.1
6	688	1:4	133	1.6	1.00	118	4.7	0.34	230	6.9	0.013	0.4	61.5
Содовое выщелачивание													
7	500	1:8	172	10.7	0.66	145	10.2	0.035	383	9.1	0.001	0.49	52.4
8	1000	1:8	140	9.7	1.04	152	10.0	0.082	131	9.5	0.005	0.28	72.6
9	1000	1:12	245	9.8	0.59	126	10.1	0.021	167	9.4	0.0005	0.36	64.9

Анализ результатов показал, что супесчаные почвы хорошо растворяются, как в водных, так и в кислотных средах. Высокое извлечение урана наблюдается в кислых средах, и доходят 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.

Значительно больший интерес представляет кинетика выщелачивания. Различные условия выщелачивания неодинаково влияют на скорость и степень выщелачивания урана за определённый промежуток времени.

Кинетические кривые выщелачивания урана при различных концентрациях и продолжительности процесса представлены на рисунке 1.

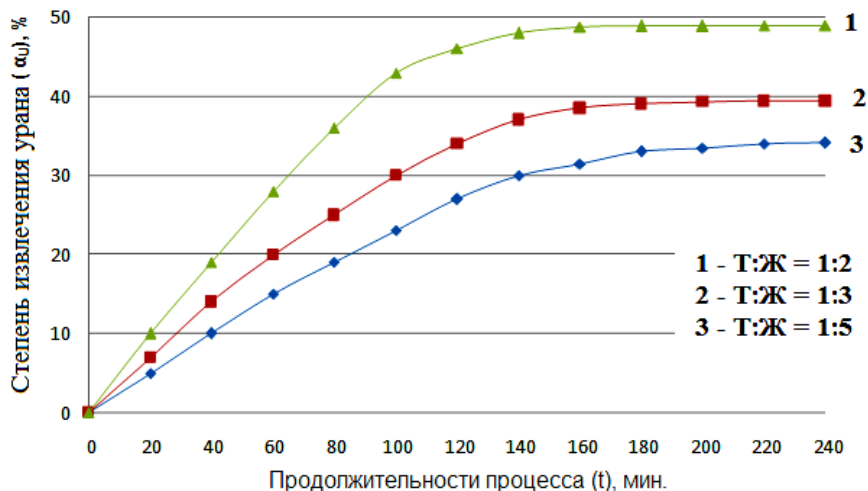


Рисунок 1 - Зависимость степени водная обработка урана от продолжительности процесса при различных соотношении твердый к жидкому (t=40°C).

Из рисунка 1 видно, что бурное растворение урана в воде наблюдается в течение двух часов. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса водной обработки вызывает замедление процесса растворения урана. Уменьшение степени извлечения урана отмечается также при разбавлении пульпы (например, при соотношении Т:Ж = 1:2 степень извлечения равна 49%, а при соотношении Т:Ж = 1:5 степень извлечения составляет 34,1%).

Кинетические кривые водная обработка урансодержащих супесчаных почв месторождения Киик-Тал Таджикистана при различных продолжительностях процесса и в различных интервалах температур приведены на рисунке 2.

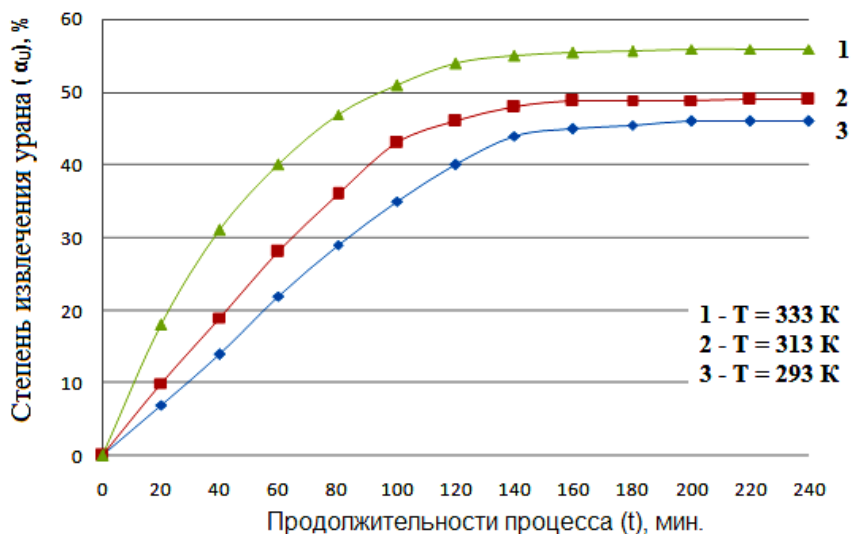


Рисунок 2 - Зависимость степени извлечения урана от продолжительности процесса при различных температурах растворов (Т:Ж=1:2).

Из рисунка 2 видно, что процесс извлечения урана значительно ускоряется при увеличении температуры. Степень извлечения урана в исследуемом интервале температур (293, 313 и 333 К) возрастает от 46 до 56%.

Кинетические кривые процесса водной обработки урансодержащих супесчаных почв хорошо описываются уравнением первого порядка:

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

где: k - константа скорости степень извлечения урана, мин^{-1} ;

α - степень перехода урана в раствор, %;

τ - продолжительности процесса, мин.

Как видно из графика зависимости логарифма констант скоростей от обратной абсолютной температуры в координатах $\lg k - 1/T$ (рисунок 3), почти все экспериментально найденные точки расположены на прямой линии, то есть эта зависимость может быть описана уравнением Аррениуса.

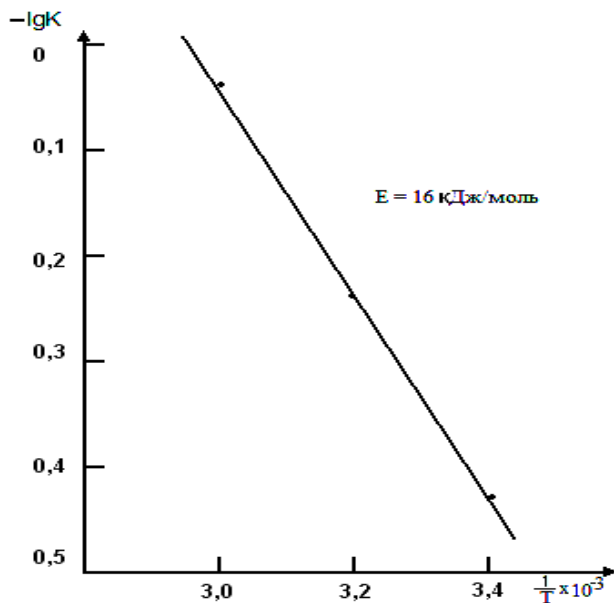


Рисунок 3 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры.

По тангенсу угла наклона прямой линии рассчитаны величины энергии активации по следующей формуле:

$$E = \frac{2,3RT_2T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1},$$

которые незначительно различаются (таблица 2).

На основании обработки кинетических кривых была рассчитана кажущаяся энергия активации, величина которой составила ($E = 16$ кДж/моль), которая свидетельствует, что процесс водная обработки протекает в диффузионной области.

Таблица 2 - Кинетические и энергетические параметры процесса водная обработки урансодержащих супесчаных почв месторождения Киик-Тал Таджикистана

Температура раствора (Т), К	Истинная скорость растворения урана при водная обработки, %/мин	Кажущаяся энергия активации (Е), кДж/моль
293	0.36	16
313	0.59	
333	0.9	

Извлечение урана из сернокислотных растворов супесчаных почв с промышленным сорбентом АМ(п)

Фильтрат после выщелачивания урана из супесчаных почв подвергался сорбционному способу извлечения урана с применением промышленного сорбента АМ(п). Классический метод извлечения урана из растворов заключается в подкислении их серной кислотой до $pH=2.0-2.5$ 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 (т.к. температура раствора в летнее время может достигать 35-40°C). Схема извлечения урана с применением сорбента АМ(п) представлена на рисунке 4.

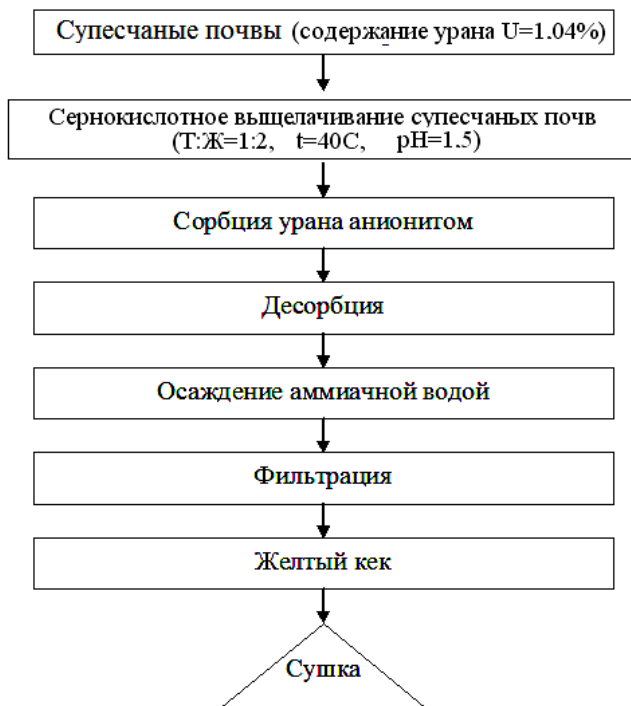
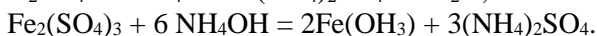
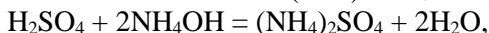
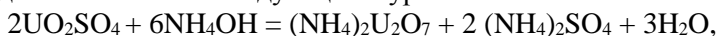


Рисунок 4 - Принципиальная технологическая схема извлечения урана из супесчаных почв.

Таким образом, предлагаем данную принципиальную технологическую схему извлечения урана из супесчаных почв месторождения Киик-Тал Таджикистана, состоящую из процессов: выщелачивания, фильтрации, сорбции, десорбции и сушки. Предлагаемая технология используется, как для добычи урана, так и для очистки шахтных вод от нежелательных загрязнений.

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, pH 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 приборами, являются: температура раствора; pH раствора; время выдержки pH раствора на каждой стадии.

В третьей главе представлены и обсуждены результаты экспериментов, проведенных в ходе выполнения диссертационной работы по изучению физико-химических основ очистки шахтных и дренажных вод природными сорбентами.

Физико-химические основы получения урановых концентратов из шахтных вод природными сорбентами

Для изучения сорбционных свойств скорлупы грецкого ореха была выбрана шахтная вода с содержанием урана 23 мг/л и pH=7.5.

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 грецкого ореха.

При этом крупно измельченная скорлупа насыщается быстрее, чем мелко измельченная скорлупа. По-видимому, это связано с увеличением 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. Далее насыщенный сорбент подвергали обжигу при 600°C в течение 1 часа. Результаты рентгеноспектрального анализа скорлупы грецкого ореха обобщены в таблице 3.

Таблица 3 - Химический состав продукта обжига

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 обжига	0.834	0.868	5.833	0.127	0.183	0.030	14.5

Брались навески по 20 г скорлупы грецкого ореха размером 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 5).

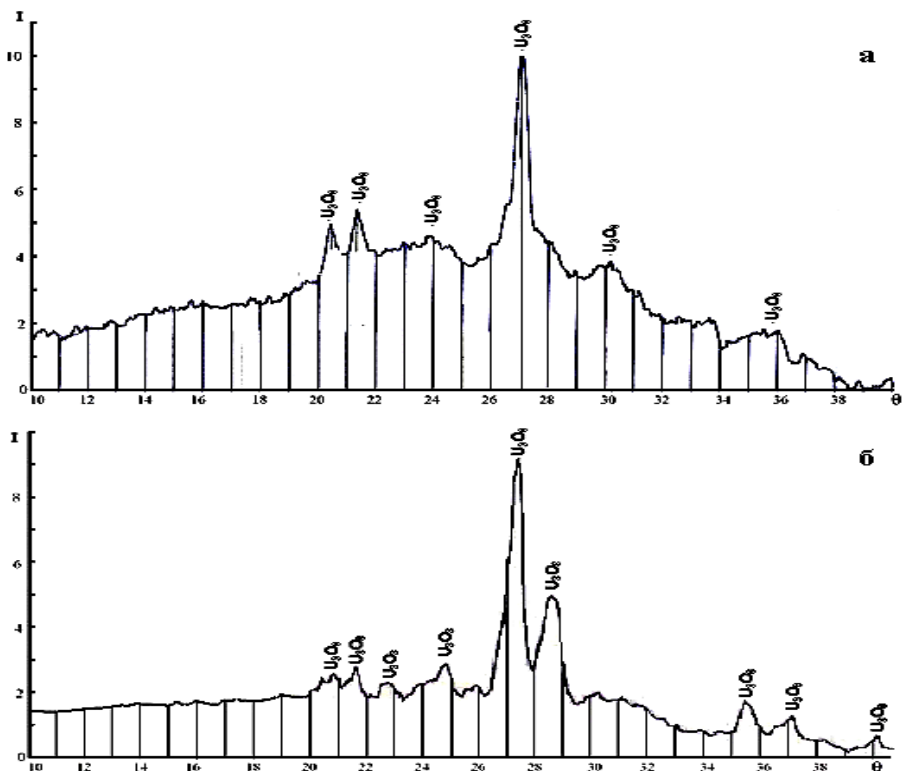
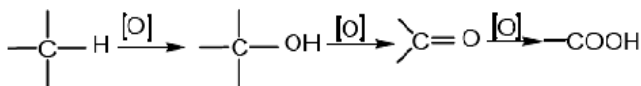


Рисунок 5 - Рентгенограмма скорлупы грецкого ореха, насыщенной ураном: а – до обжига; б - продукта обжига.

В ИК-спектрах присутствуют характеристические 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 ($\text{C=O } 1019.5\text{ см}^{-1}$). Полоса пропускания в области 3384.2 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ОН-группы.

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

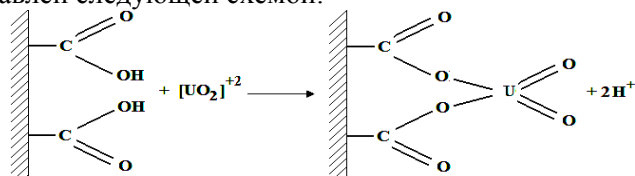


Если для термообработанной скорлупы, не прошедшей дополнительное окисление реагентами, равновесие адсорбции устанавливалось за 22 часа, то у скорлупы, окисленной пероксидом водорода, оно было равно 15 ч.

Кинетические закономерности сорбции ионов урана природными сорбентами

Во всех экспериментах исходная концентрация урана составляла 23 мг/л. Известно, что ионообменный процесс чаще всего лимитируется либо диффузией извлекаемых частиц в растворе – внешнедиффузионный режим, либо в зерне сорбента – гелевая или внутридиффузионная кинетика. В случае пленочной кинетики скорость процесса уменьшается с увеличением размера частиц и зависит от перемешивания.

Размер частиц сорбента влияет на скорость протекания процесса, что позволяет однозначно предположить диффузионный тип кинетики. В процессе сорбции величина pH раствора достоверно снижалась (pH шахтных вод до сорбции равно 7.5, а после сорбции увеличилось до 7.1). 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:



Экспериментально доказано, что окисленный сорбент способен сорбировать ионы урана по ионообменному механизму. Определены емкости биосорбентов из растительного сырья и время их насыщения (таблица 4).

Из таблицы 4 видно, что время насыщения сорбента из шишек арчи (90 дней) намного больше, чем сорбента из шишек арчи и скорлупы грецкого ореха. Анализ данных показал, что шишки сосны за один тот же период времени (90 дней) превосходят перечисленные выше природные сорбенты.

Таблица 4 - Сравнительная характеристика природных сорбентов

Наименование сорбентов	Сорбционная ёмкость материала, кг/тн	Время насыщения ураном, сутки	Объём урана при 90 дневном насыщении, кг
Шишки арчи	10	90	10.0
Шишки сосны	6.5	50	11.7
Скорлупа грецкого ореха	3.2	25	11.5

Очистки шахтных вод месторождения Киик-Тал от урана

Полученные на модельных растворах результаты подтверждены на реальном объекте. Исходную шахтную воду (с содержанием урана 23 мг/л и рН=7.5) очищали от механических взвесей отстаиванием на седиментационных отстойниках и пропускали через сорбционные колонны (диаметр 420 мм, высота 2500 мм), загруженные скорлупой грецкого ореха с крупностью $d = 1$ мм. В течение около месяца через сорбент пропускали урансодержащие шахтные воды. Ход очистки воды от урана контролировался химическими методами.

Далее насыщенную скорлупу грецкого ореха с содержанием урана 3.2 кг/т обжигали в специальной обжиговой печи при температуре 550-600°C. При обжиге объем урансодержащей золы уменьшился в 40-50 раз, а содержание в ней урана увеличилось до 14.52% или 145.2 кг/т. Полученную урансодержащую золу растворяли серной кислотой при температуре 50°C и нейтрализовали природным известняком до рН=2.4-2.6. Нейтрализованную массу фильтровали и кек после отмывки чистой водой отправляли в хвостохранилище. Регенерат осаждали 20% аммиачной водой до полного осаждения урана из раствора. После завершения процесса осаждения весь объем фильтровали с получением желтого кека. Маточники после фильтрации направляли также в хвостохранилище. Во втором эксперименте в качестве сорбента урана выбран анионит АМ(п). Для того, чтобы смола не загрязнялась механическими примесями, вытекающие шахтные воды собирали в отстойник. После отстаивания отфильтровали. Твердую часть продукта отправляли на переработку, а фильтрат подкисляли серной кислотой до рН 2.5-3. В этой среде максимальное извлечение урана достигает 98.2%.

Таким образом, показана возможность использования наряду с промышленными сорбентами также местных материалов – скорлупу грецкого ореха, шишки арчи и сосны в качестве сорбентов для очистки шахтных и дренажных вод горнодобывающих предприятий от урана.

ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические основы образования супесчаных почв на территории урановых рудников Таджикистана. Определена роль отдельных почвообразующих минералов в иммобилизации урана. Установлены закономерности распределения урана по геохимическим фракциям в почве и донных отложениях. Показано, что уран (VI) имеет высокую мигрирующую способность в наземных экосистемах.
2. Выявлено, что шахтные воды месторождения Киик-Тал представляют собой чисто сульфатные системы, анионы, а также хлорид-ионами в количестве 70-130 мг/л. Установлено, что урансодержащие супесчаные почвы хорошо растворяются, как в водных, так и в кислотных средах. Определено высокая степень извлечения 90% урана в кислых средах.
3. Изучена кинетика выщелачивания урана. На основании обработки кинетических кривых была рассчитана кажущаяся энергия активации, величина которой (E) равна 16 кДж/моль, свидетельствующая о протекании процесса выщелачивания в диффузионной области.
4. Показано, что окисление поверхности термически обработанной скорлупы грецких орехов пероксидом водорода позволяет получить мезо-макропористый бифункциональный сорбент, одновременно проявляющий свойства адсорбента и катионита (по отношению к ионам урана). Определены емкости сорбента по урану, оптимальная емкость составляет 3.2 кг/г.
5. Доказано, что окисленный сорбент способен сорбировать ионы металлов по ионообменному механизму. Установлено, что сорбция катионов металлов по ионообменному механизму контролируется внешней диффузией сорбата.
6. На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема извлечения урана из супесчаных почв. Результаты всех испытаний подтверждены актом полупромышленного испытания и Малым патентом Республики Таджикистан.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

1. Бобоев Б.Д. Уровень загрязнения радоном воздуха г.Истиклола Республики Таджикистан / Б.Д. Бобоев, Н. Хакимов, **Н.Н. Рахматов**, Х.М. Назаров // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№4. -С.334-337.
2. Мирсаидов И.У. Физико-химические характеристики бифункционального сорбента из растительного сырья / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, **Н.Н. Рахматов**, Ф.Дж. Саломов, Ш.Б. Назаров // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№8. -С.634-638.
3. Мирсаидов И.У. Физико-химическое состояние урана в шахтных урансодержащих водах и в супесчаных почвах / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Ф.Дж. Саломов, **Н.Н. Рахматов**, Ш.Б. Назаров // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№9. -С.725-729.
4. **Рахматов Н.Н.** Сорбция ионов урана из шахтных и дренажных вод с помощью шишек арчи в динамическом режиме / Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, М. Хикматов, У. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. -2014. -№3 (156). -С.64-69.
5. **Рахматов Н.Н.** Радиационный мониторинг хвостохранилища «Дигмай» / Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров, Дж.А. Саломов, Н. Хакимов, Ф.Дж. Саломов // Известия АН Республики Таджикистан. -2015. -№2 (159). -С.78-82.
6. **Рахматов Н.Н.** Экологические аспекты реабилитации урановых хвостохранилищ г.Истиклола Республики Таджикистан / Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров, Дж.А. Саломов, Н. Хакимов, К.А. Эрматов // Известия АН Республики Таджикистан. -2015. -№2 (159). -С.87-92.

Публикации в материалах научных конференций и патенты на изобретение

7. **Рахматов Н.Н.** Выщелачивание хвостов из «Фабрики бедных руд» / Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов // Материалы Международного семинара «Урановое наследие Советского

- Союза в Центральной Азии: проблемы и решения». –Душанбе, 2012. -С.73-75.
8. **Рахматов Н.Н.** Временная динамика концентрации радона в жилых помещениях / Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров, К.А. Эрматов, Б.Д. Бобоев // Материалы X Международной научно-практической конференции «Найновите постижения на европейската наука», 2014. -Т.18. Биология. Экология. Здания и архитектура. –София: «Бял ГРАД-БГ» ООД. -С.82-85.
 9. Назаров Х.М. Сезонная динамика МЭД на территории хвостохранилища «Дигмай» / Х.М. Назаров, Б.Д. Бобоев, **Н.Н. Рахматов** // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, 2014. -С.266-268.
 10. **Рахматов Н.Н.** Сорбционные свойства скорлупы грецкого ореха / Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров, А.В. Аксёнов, О.Б. Рахмонов, М.М. Солихов, Н.А. Харитоновна // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». – Иркутск, 2015. - С.155-159.
 11. **Рахматов Н.Н.** Природные сорбенты для очистки урансодержащих вод / Н.Н. Рахматов, И.У. Мирсаидов, Ф.Дж. Саломов, Ж.А. Мисратов // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. –Душанбе, 2015. -С.74-75.
 12. **Рахматов Н.Н.** Кинетика процесса выщелачивания супесчаных урансодержащих почв / Н.Н. Рахматов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. – С.80-83.
 13. **Рахматов Н.Н.** Извлечение урана из сернокислотных растворов супесчаных почв с промышленным сорбентом АМ(п) / Н.Н. Рахматов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов // Материалы XII Нумановских чтений. –Душанбе, 2015. – С.83-84.
 14. **Рахматов Н.Н.** Физико-химическое состояние урана в супесчаных почвах / Н.Н. Рахматов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. – С.84-86.
 15. Назаров Х.М. Сорбция на синтетический сорбент урана дренажными и урансодержащими водами / Х.М. Назаров, В.

Миряхъяев, **Н.Н. Рахматов** // Материалы республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в машиностроении Республики Таджикистан». – Душанбе, 2016. –С.233-235.

16. Назаров Х.М. Способ очистки шахтных и дренажных вод от урана / Х.М.Назаров, И.У.Мирсаидов, М.З.Ахмедов, **Н.Н.Рахматов** // Малый патент на изобретение № ТЖ 678. РТ. - Душанбе. 2015.

Разрешено к печати 14.12.2016. Подписано в печать

16.12.2016. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16

Гарнитура литературная. Печать офсетная.

Усл.печ.л.1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 75

Отпечатано в типографии ООО «Мавлави».

734016, г. Душанбе, ул. С. Шерози 16