

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
АГЕНТСТВО ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

РАХМАТОВ НУСРАТУЛЛО НЕМАТУЛЛОЕВИЧ

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

02.00.04 - физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор технических наук, профессор
Назаров Холмурод Марипович,

доктор технических наук

Мирсаидов Илхом Ульмасович

Душанбе - 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	5
 ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ	 8
1.1.Состояние сырьевой базы урановых руд в Таджикистане	8
1.2.Отходы производств - потенциальные ресурсы урана	10
1.3.Технологические особенности переработки урановых руд	14
1.3.1.Кислотное выщелачивание	15
1.3.2.Карбонатное (содовое) выщелачивание	19
1.3.3.Шахтное выщелачивание урана из забалансовых руд месторождения Табошар	22
1.3.4.Общие закономерности выщелачивания урановых руд	23
1.4.Сорбционные материалы для извлечения урана из водных сред .	27
1.4.1.Полимерные ионообменные сорбенты	28
1.4.2.Комплексообразующие сорбенты	29
1.4.3.Неорганические ионообменники	29
1.4.4.Другие сорбционные материалы	30
1.5.Постановка задачи	31
 ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ УРАНА В СУПЕСЧАНЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЧВАХ И В ШАХТНЫХ ВОДАХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ	 34
2.1.Методы исследования загрязнения хвостохранилищ и прилегающих территорий	34
2.1.1.Методика отбора проб и анализа почвы	34
2.1.2.Методика отбора проб и анализа воды	36

2.1.3. Методы контроля радиоактивного загрязнения	38
2.2. Характеристика шахтных вод месторождения Киик-Тал Таджикистана	38
2.3. Анализ современного состояния урановых рудников месторождения Киик-Тал Таджикистана	41
2.4. Физико-химическое состояние урана в супесчаных почвах	43
2.5. Кинетика процесса выщелачивания супесчаных урансодержащих почв	49
2.6. Извлечение уранового концентрата из сернокислотных растворов супесчаных почв промышленным сорбентом АМ(п) ...	57
 ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ШАХТНЫХ ВОД ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ	
3.1. Исследование сорбционных свойств скорлупы грецкого ореха ..	61
3.2. Кинетика сорбции урана на сорбенте из скорлупы грецкого ореха	67
3.3. Исследование сорбционных свойств шишек арчи	69
3.4. Исследование сорбционных свойств шишек сосны	73
3.5. Кинетические закономерности сорбции ионов урана природными сорбентами	76
3.6. Очистка шахтных вод месторождения Киик-Тал от урана	77
3.6.1. Очистка шахтных вод с применением сорбента из скорлупы грецкого ореха	77
3.6.2. Очистка шахтных вод с применением промышленного сорбента АМ(п)	79
 ВЫВОДЫ.....	81
ЛИТЕРАТУРА.....	83
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	93

ВВЕДЕНИЕ

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 привлечения к разработке месторождений 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, которая в настоящее время является отходами производства в качестве сорбента ещё не нашло 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.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 загрязнённых 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 ссылок.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ

Постоянно растущие потребности человечества в металлах могут быть удовлетворены за счет повышения комплексности добычи и переработки полезных ископаемых, что может быть осуществлено при достижении максимально возможного уровня извлечения ценных компонентов, очистки сточных вод. Физико-химические свойства минерального сырья определяют совокупность технологических процессов его обогащения и переработки. При разработке богатых руд, содержащих те или иные ценные компоненты, вполне приемлемы традиционные технологические схемы, но в последние годы наметилась тенденция перехода перерабатывающей промышленности на бедное по содержанию компонентов минеральное сырье, особенностью которого является труднообогатимость за счет мелкой и тонкой вкрапленности ценных компонентов. Чаще всего эта проблема решается соответствующим измельчением сырья, что крайне дорого и не всегда эффективно [1-3]. Наряду с этим разработка любых месторождений и технологические процессы переработки сырья требуют решения многих экологических проблем.

1.1. Состояние сырьевой базы урановых руд в Таджикистане

Поиски промышленных урановых руд в Таджикистане начались в 1945 г., продолжались по 1975 г., в результате был открыт целый ряд урановых месторождений. Первым урановым месторождением считается месторождение Табошар, которое начало разрабатываться на севере республики с 1926 года, из руд Табошара периодически добывался радий. Начиная с 1940 года, из месторождения Адрасман, на котором с середины 1930-х годов добывался висмут, была начата промышленная добыча урана [4].

Присутствие в Табошарском и Адрасманском месторождениях урановых руд стало приоритетным по организации их промышленной добыче и переработке в северном Таджикистане. Для реализации этой задачи 15 мая 1945 года Государственным Комитетом Обороны СССР было принято Постановление о создании в районе г.Ленинабада специализированного Горно-химического комбината №6. Первоначально в комбинат №6 входило пять месторождений: Табошарское, Адрасманское (Таджикистан), Уйгурсайское (Узбекистан), Майлисайское и Тюмюкское (Кыргызистан). В конце 1949 года была организована геологоразведочная Приташкентская партия, в которой были сосредоточены основные объемы разведанных месторождений урана. В Ферганской долине в это же время были развернуты крупномасштабные поиски новых урановых месторождений, которые проводились Красногорской специализированной экспедицией (ранее имевшей название Ферганская экспедиция ВИМСа).

В период 1950-51 гг. данной экспедицией были выявлены, оценены и переданы Комбинату №6 урановые месторождения Каракат и Тарыэкан. Красногорская экспедиция была ликвидирована, и все функционирующие в районе организации, так или иначе вовлеченные в изучение недр в северном Таджикистане, проводили дальнейшие поиски урановых месторождений.

В 1953 году было открыто геологами Комбината №6 Октябрьское месторождение урана, в 1968 г. была начата разработка специалистами Канимансурской ГРЭ месторождения Киик-Тал, а в 1975 году геологами комбината выявлено месторождение Межгорное.

Таким образом, в северном Таджикистане - ураноносной провинции выделяются четыре территориально разобщённых урановорудных района: Табошарский, Центрально-Карамазарский, Самгарский и Моголтауский.

1.2. Отходы производств - потенциальные ресурсы урана

Истощение основных месторождений, рост цен на многие металлы ведет к необходимости вовлечения в переработку небольших, труднодоступных и нетрадиционных месторождений минерального сырья. Это определяет необходимость разработки новых технологических схем. Ухудшение экологической обстановки в районах металлургических заводов и горно-обогатительных комбинатов требует применения комплекса природоохранных мероприятий. Для районов с развитой промышленностью целесообразно рассмотреть вопрос использования отходов производств в качестве реагентов для гидрометаллургии.

Первые хвостохранилища в Табашаре, Адрасмане и Чкаловске появились непосредственно около заводов, и содержание остатков урана в них превышало 0.03-0.1%, так как извлечение урана на этих заводах не превышало 51-60% [5].

Развитие уранодобывающей промышленности в прошлом привело к накоплению большого количества отходов в основном уран-перерабатывающих предприятий, содержащих радионуклиды с высокими концентрациями (в основном уран-ториевого ряда) и других вредных веществ. В течение 45 лет в Северном Таджикистане образовалось 10 хвостохранилищ, из них Табашарские № 1 и 2, Адрасманское, Б.Гафуровское, после содового выщелачивания, остальные после кислотного выщелачивания. Общий объем всех хвостохранилищ в 6 районах Северного Таджикистана составляет 55 млн. тонн, занимаемая площадь составляет более 200 га (таблица 1.1).

Отвалы штолен бывшего Рудника №3 находятся в 4-5 км от жилого сектора г.Худжанда, расположенного на склоне предгорья гор Моголтау. Шахты эксплуатировались в период с 1976 по 1985 г. Общая площадь отвалов – около 6 га. Отвалы покрыты грунтовым слоем 0.5-0.7 м. МЭД по поверхности покрытия 30-60 мкР/час, что указывает на незначительное

радиационное влияние и достаточность покрытия.

Таблица 1.1 - Сведения о хвостохранилищах бывших урановых производств

№ п/п	Наименование места и название хвостохранилища		Период эксплуатации	Площадь, га	Количество хранящихся отходов, млн. тонн	Среднее содержание урана, %
1	Хвостохранилище	Дигмайская впадина,	с 1963г.	90.0	20.8	0.002
2	Хвостохранилище	г.Гафуров, 0.5 км	1945 - 1950 гг.	4.0	0.4	0.1
3	Хвостохранилище	2 км	1949 -	18.0	3.03	0.018
	Карты 1-9,	г.Чкаловск	1967 гг.			
4	Хвостохранилище (I-II очереди)	г.Табошар, 2 км	1945 - 1959 гг.	24.7	1.69	0.02
5	Хвостохранилище (III очереди)	г.Табошар, 0.5 км	1947 - 1963 гг.	11.06	1.8	0.01
6	Хвостохранилище (IV очереди)	г.Табошар, 1.0 км	1949 - 1965 гг.	18.76	4.13	0.006
7	Хвостохранилище цеха №3	г.Табошар, 3.0 км	1949 - 1965 гг.	2.86	1.17	-
8	Хранилище ФБР	г.Табошар, 4.0 км	1950 - 1965 гг.	3.35	2.03	0.008
9	Хвостохранилище №2	1 км от г.Адрасман	с 1991 г.	2.5	0.4	0.05
10	Рудник №3	2 км от г.Худжанда	1976 - 1985 гг.	5.9	3.5	-

Из штольни наблюдается выток шахтных вод с повышенным содержанием радионуклидов уран-ториевого ряда. Для очистки шахтных вод были созданы седиментационный отстойник, а также ионообменная колона,

которая была установлена в конце 90-х годов прошлого века. Данная система очистки дренажных вод с высокими концентрациями урана работала достаточно эффективно. Тем не менее, она практически не функционирует в течение последних лет по причине отсутствия анионообменных смол.

Шахтная вода, вытекающая из штольни, имеет рН 7.0-7.5 с содержанием урана 20-25 мг/л, объем 4.0-4.5 м³/час. Классический метод извлечения урана из шахтной воды заключается в подкислении ее серной кислотой до рН 2.0-2.5 и сорбции урана на аниониты АМ(п).

Серная кислота находится в ёмкости из нержавеющей стали в объёме 2-3 м³. Расход кислоты определяется по расходомеру на ёмкости серной кислоты. Температура раствора естественная (так как температура раствора в летнее время может достигать 298-303К). В зимнее время года обязательно необходимо произвести подогрев до температуры 298-303К раствора, идущего на сорбцию для ускорения процесса сорбции. Из-за дороговизны синтетических сорбентов АМ(п) - анионитов пористых и СГ-1 – катионитов, можно использовать для сорбции урана активированный уголь. Есть возможность вместо угля для сорбции урана использовать измельченные от +1 до +2 мм абрикосовые косточки, которые являются активным сорбентом. Нужное количество измельчённых косточек урюка размещают в сорбционную колонку и через неё постоянно пропускают определённый объём раствора [6].

После процесса сорбции, который контролируется содержанием урана от 1 до 3 мг/л, подача шахтной воды переводится в другие емкости с измельченными косточками, а насыщенные измельченные косточки обжигают до полного выгорания косточки при температуре 373-423К в специальных обжиговых печах. Шлаки (в оксиде урана) выщелачивают серной кислотой с добавлением окислителей. После разложения пульпу фильтруют, получая фильтрат сульфата урана. Далее уран из раствора осаждают аммиачной водой, получая жёлтый кек. Жёлтый кек прокаливают при температуре 873-1023К и получают закись-окись урана (рисунок 1.1).

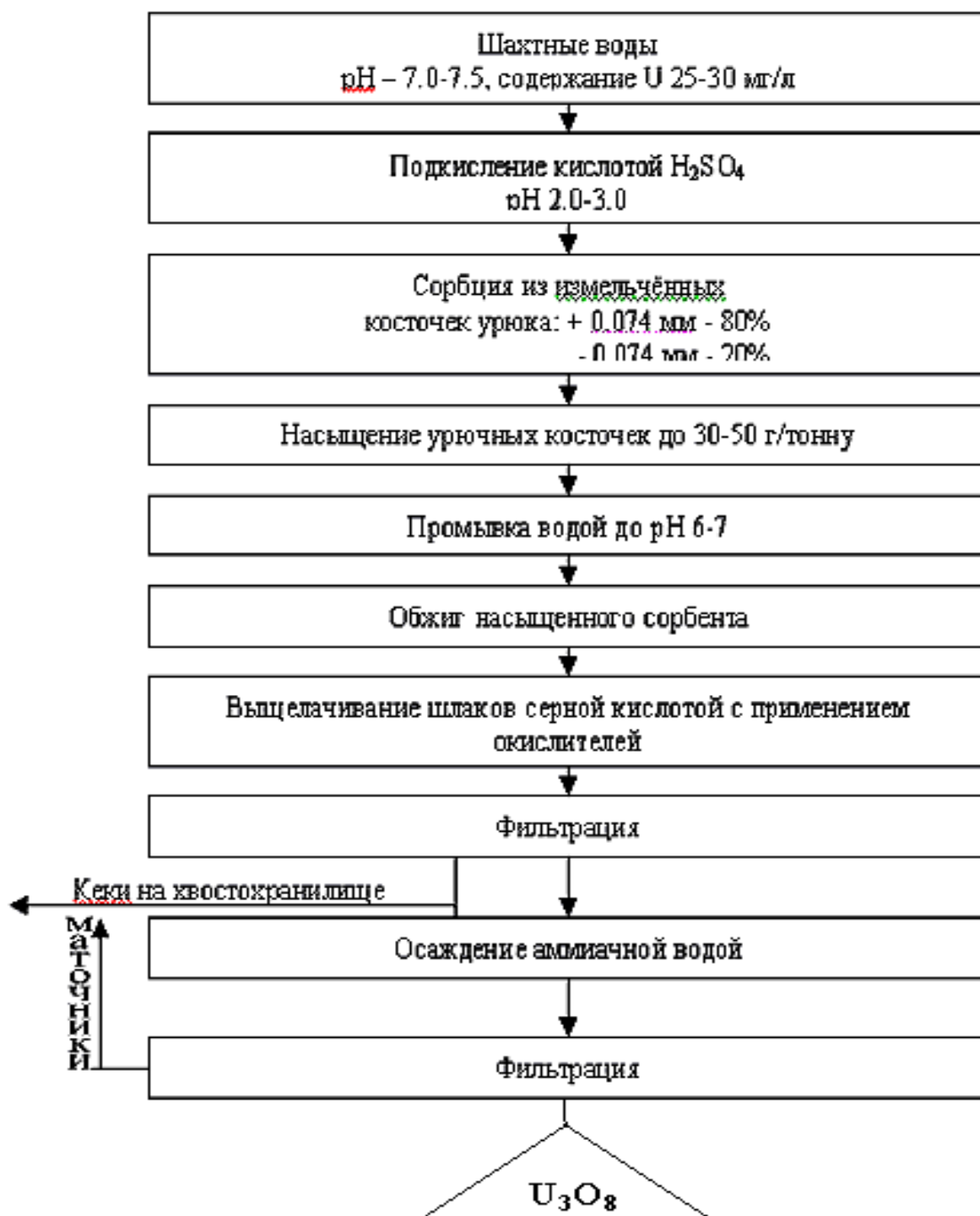


Рисунок 1.1 - Принципиальная технологическая схема извлечения урана из шахтных вод месторождения Киик-Тал.

Таким образом, сохраненный сорбционный узел рудника выполняет две функции: является дополнительным источником уранового сырья для ГМЗ и предотвращает загрязнение ураном прилегающие жилые районы бассейна реки Сырдарьи [7].

Как видно из характеристик шахтных и технических вод п.Табошар и Киик-Тала, выделение из них урана возможно (таблица 1.2).

Таблица 1.2 - Предварительные данные об урансодержащих водах, которые рентабельны к вторичной переработке

Наименование и местонахождение	Водообильность, м ³ /час	Содержание урана, мг/л
п.Табошар (шахтные воды)	40	10
г.Худжанд (шахтные воды)	5	25
Озеро Сасык-Куль (юг Таджикистана)	-	40

1.3. Технологические особенности переработки урановых руд

Переработка минерального сырья мелких и забалансовых месторождений подразумевает комплексное использование сырья и сохранность для переработки отвалов бедных руд и хвостов обогащения, содержащих в своем составе ценные компоненты, которые не поддаются переработке традиционными способами. На сегодня представляется перспективным гидрометаллургический способ. Для селективного растворения ценного компонента применяются различные реагенты: вода, растворы кислот, щелочей или любые другие растворители. Для успешного проведения технологического процесса важную роль играют геологический, гидрогеологический, химический факторы, которые тесно связаны между собой.

Уран встречается в разнообразном геологическом окружении, и для его добычи используются почти все существующие методы. Для удовлетворения специальных потребностей в этой отрасли промышленности разработаны также новые технологии. Разнообразие месторождений урановых руд отражается на технологии их последующей переработки.

В связи с быстрым ростом уранообрабатывающей промышленности, обмен информацией в области технологии переработки урана приобрёл особую важность. Значительную роль в таком обмене информацией играют Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ) и Организация Объединённых Наций (ООН). В результате организованных ООН международных конференций по использованию атомной энергии в мирных целях, которые проходили в Женеве, Швейцарии в 1955 и 1958 годах, появились первые важные публикации по переработке урановой руды [8-12].

После добычи урановой руды следующим этапом ядерного топливного цикла является извлечение из неё урана химическим способом и получение частично очищенного продукта, содержащего не менее 65% урана. Такой материал обычно называют желтый кек. Обработка руды основана главным образом на таких гидрометаллургических операциях, как выщелачивание, жидкостная экстракция и осаждение. Разделение, основанное на использовании физических свойств, например, удельного веса или магнитной восприимчивости, является нецелесообразным почти для всех урановых руд. Желтый кек отправляется на аффинажные заводы, где происходит его очистка для получения ядерно-чистых соединений урана.

1.3.1. Кислотное разложение

Состав урановых руд может значительно изменяться в зависимости от типа месторождения, и каждое обрабатывающее предприятие должно быть спроектировано таким образом, чтобы учитывать конкретные особенности обрабатываемой на нём руды. Однако, в целом процессы обработки аналогичны для многих руд: приведённая на рисунке 1.2 технологическая схема кислотного разложения была использована с некоторыми изменениями на более чем 20 обрабатывающих предприятиях.

Основными этапами этого процесса являются:

- дробление и измельчение;
- разложения;

- разделение твёрдой и жидкой фаз и промывка;
- жидкостная экстракция или ионный обмен;
- осаждение и высушивание жёлтого кека.

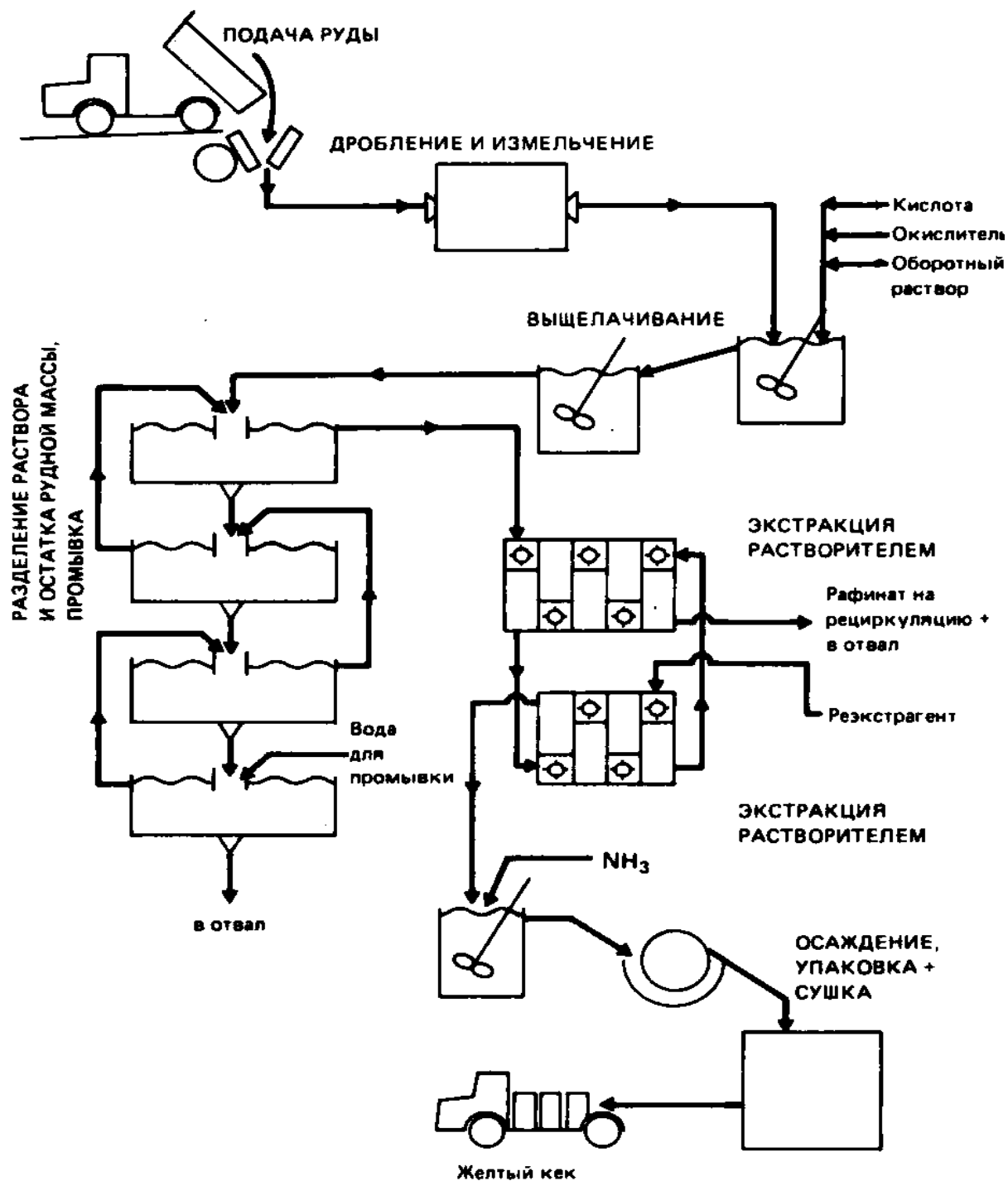


Рисунок 1.2 - Технологическая схема обработки урановой руды [13].

Извлечённую из шахты руду, куски которой в некоторых случаях могут иметь 25 или более сантиметров в диаметре, дробят и измельчают до мелкого песка. Поскольку большинство перерабатываемых в настоящее время руд содержит приблизительно 0.02-0.2% извлекаемого урана, для получения одного килограмма урана необходимо переработать от 500 до 5000 кг руды.

На большинстве уранообработывающих предприятий используется мокрое измельчение руды, и получаемая в результате пульпа поступает на разложение с применением серной кислоты.

Потребление кислоты не зависит от содержания урана в руде, а определяется её составом: очень часто основной расход кислоты приходится на карбонатные минералы. Общее потребление кислоты может изменяться от 10 кг H_2SO_4 на тонну руды до более чем 100 кг/т. Продолжительности процесса разложения может изменяться от нескольких часов до более 24 ч. Для некоторых руд продолжительности процесса разложения можно значительно сократить путём нагрева пульпы: на некоторых предприятиях применяется нагрев в диапазоне температур от 40 до 60°C. Для достижения удовлетворительной экстракции урана в процессе обработки многих руд приходится использовать окислители, такие, как диоксид марганца или хлорат натрия. Окислитель необходим в силу того, что многие руды содержат уран в восстановленном или четырёхвалентном состоянии. Восстановленный уран слабо растворяется в растворах, используемых для кислотного разложения; окислитель позволяет перевести такой уран в шестивалентное состояние, в котором он легко растворим. Количество урана, извлекаемого разложением, составляет от 85 до 95%, и получаемые в результате растворы представляют собой относительно разбавленные, сложные кислые сульфатные растворы, содержащие множество различных ионов. Обычно в растворах присутствуют ионы следующих металлов: урана, железа, алюминия, магния, ванадия, кальция, молибдена, меди и иногда селена. Концентрация урана обычно составляет 1-2 г/л; концентрации других ионов могут в значительной степени изменяться в зависимости от данного

состава обрабатываемой руды.

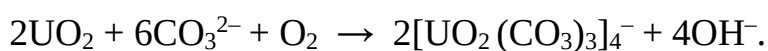
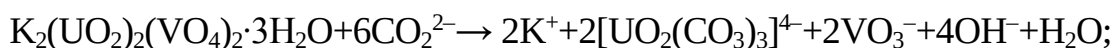
После разложения проводится разделение твёрдой и жидкой фаз, и далее твёрдые вещества промываются с целью отделения от них полезного компонента. На большинстве заводов промывочные операции проводятся в сгустителях противотоком. Разработанные для урановых заводов сгустительные устройства и флокулянты широко применяются в настоящее время и в других отраслях гидрометаллургической промышленности. Флокулянты представляют собой химические вещества, способные собирать взвешенные частицы в агрегации, которые осаждаются значительно быстрее, чем отдельные частицы. Поэтому использование флокулянтов обеспечивает уменьшение размеров сгустительных устройств, необходимых для промывки. Флокулянты также способствуют получению более чистого декантата.

Уран выделяется из растворов после кислотного разложения с помощью жидкостной экстракции или ионного обмена. Урановая промышленность явилась первой отраслью гидрометаллургии, в которой начали широко использовать эти две операции. В процессе жидкостной экстракции активным веществом обычно является растворённая в керосине органическая аминовая соль, которая может избирательно экстрагировать ионы урана с образованием органического комплекса, нерастворимого в воде. Органическая фаза отделяется от водной фазы путём непрерывного осаждения и декантации. Затем уран извлекается из органического комплекса путём добавления раствора неорганической соли, такой, как хлорид натрия или сульфат аммония. Жёлтый кек выделяется осаждением из экстракционного раствора, и получаемое в результате твёрдое вещество высушивается и упаковывается для отправки на аффинажный завод.

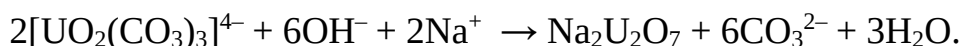
На практике используется множество модификаций данной принципиальной технологической схемы; выбор конкретного процесса зависит от комбинации таких факторов, как характеристики руды, экономичность технологии и охрана окружающей среды.

1.3.2. Карбонатное (содовое) выщелачивание

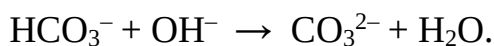
Данный способ выщелачивания является вторым по значению и распространению методом вскрытия урановых руд. При растворении урановой руды в карбонатных растворах образуются хорошо растворимые в растворах соды ионы уранилтрикарбоната. Образование этих ионов, например, при растворении карнотита, в котором уран находится в шестивалентном состоянии, или уранита, в котором уран находится в четырёхвалентном состоянии, происходит по следующим реакциям:



Из указанных реакций видно, что в процессе карбонатного выщелачивания в растворе накапливаются ионы гидроксила, что может привести к осаждению диураната натрия:



Поэтому для нейтрализации выделяющейся щёлочи растворение ведут в присутствии бикарбоната натрия:



В горячих растворах карбонатов устойчивым является комплекс, в котором уран находится в шестивалентном состоянии. Поэтому если в минералах уран находится в четырёхвалентном состоянии, растворение необходимо проводить в присутствии окислителя. В производственных условиях в качестве окислителя используют кислород. Окислителями также могут служить перманганат калия или гипохлорит натрия.

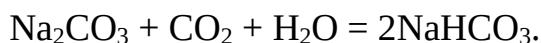
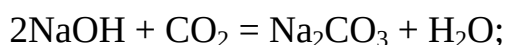
При карбонатном выщелачивании уран отделяется от большей части нежелательных примесей. В определённых условиях катионы редкоземельных элементов, меди, никеля, кобальта, кадмия и др., а также анионы, образованные фосфором, бором, мышьяком и др., не осаждаются при выделении урана из растворов.

При организации карбонатного выщелачивания следует учитывать, что, если в исходной руде содержится более 4% сульфидов, то применение

этого способа нерентабельно из-за больших безвозвратных потерь соды. Поэтому для таких руд, если нельзя из них предварительно удалить сульфиды, например, флотацией, следует использовать кислотное разложение.

В производственных условиях уран извлекают из карбонатных растворов осаждением гидроксидом натрия в виде диураната натрия. В ряде случаев уран из содовых растворов осаждают в виде диураната аммония. Наиболее полно диуранаты аммония и натрия осаждаются при $\text{pH} = 5 \div 6$. Практика аммиачного осаждения сводится к прогреванию раствора для удаления CO_2 для последующей лучшей коагуляции осадка. При $60 \div 80^\circ\text{C}$ в течение $1.5 \div 2.0$ ч при интенсивном перемешивании в исходный раствор постепенно добавляют водный раствор аммиака, содержащего до 25 мас% NH_3 . Процесс осаждения может быть осуществлён, как в периодическом, так и в непрерывном вариантах. Аналогичен процесс осаждения урана из растворов с применением натриевой щёлочи.

Маточные растворы после регенерации снова используют для выщелачивания новых порций руды. Регенерация происходит в результате пропускания через маточные растворы углекислого газа и образования в них карбоната и бикарбоната:



На рисунке 1.3 приведена типичная схема карбонатного выщелачивания урана из руд Биверлоджа (Канада). Условия осуществления данного процесса следующие.

Необходимо более тонко, чем по кислотной схеме, измельчить материал (примерно до крупности 80% класс -0.074 мм), так как активность растворителя в данном случае ниже. Само измельчение проводят обычно не в воде, а в 5% растворе соды. Содовые пульпы, как правило, сгущаются хуже кислых, поэтому на стадии разделения твёрдой и жидкой фаз желательно использовать флокулянты – вещества, ускоряющие осветление.

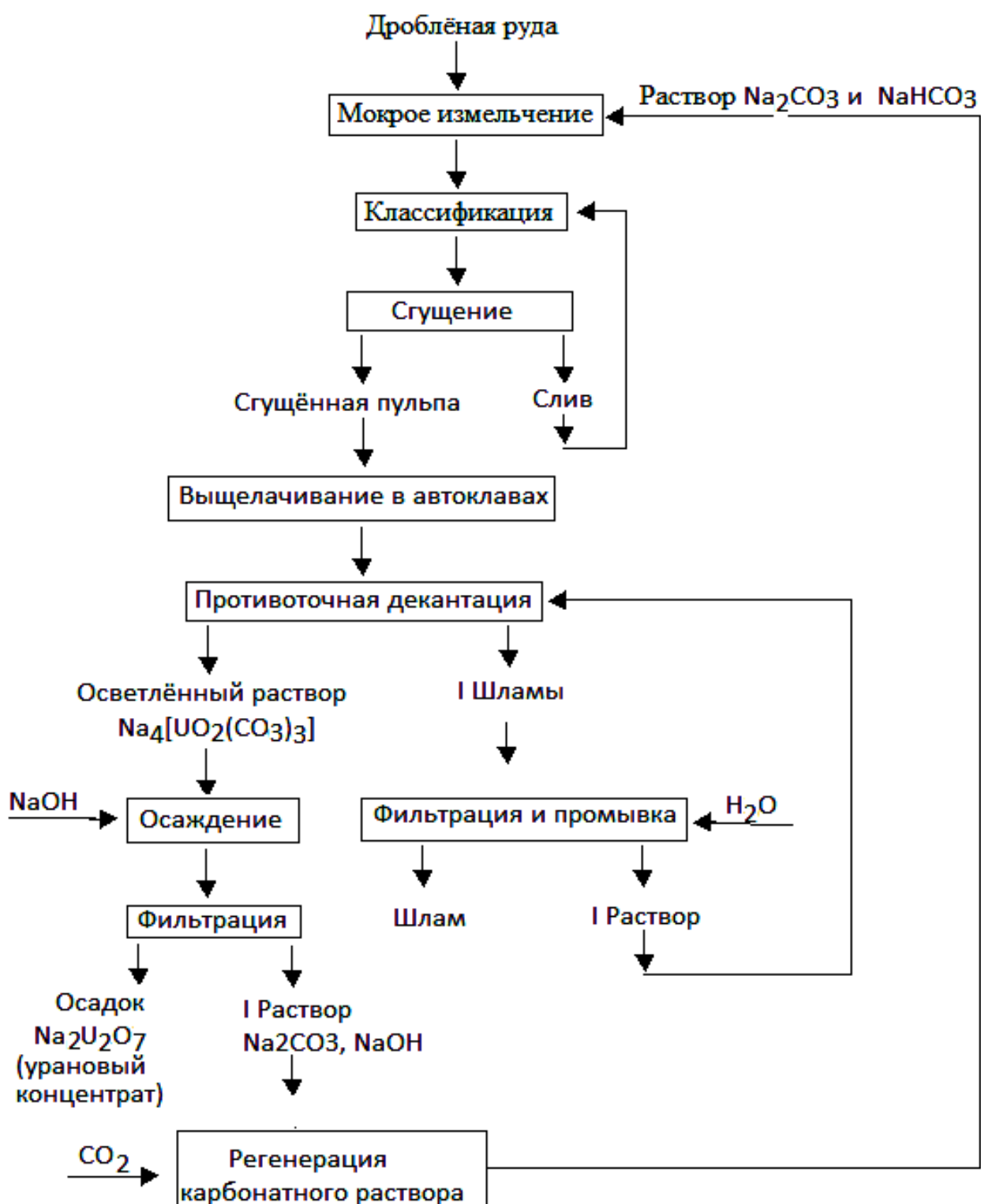


Рисунок 1.3 – Схема карбонатного выщелачивания урановых руд.

Концентрацию соды в выщелачивающих растворах поддерживают обычно на уровне 50 г/л при содержании 20 г/л бикарбоната, если выщелачивание ведут в пачуках, и 10 г/л при работе в автоклавах.

Выщелачивание урана из руд в пачуках при 75°C требует до 4 суток. При работе с такими же рудами в автоклавах при 100°C и подаче воздуха под давлением до 9.8 МПа необходимая продолжительность сокращается до 16 часов. Обычно извлечение урана по такой схеме составляет 89÷94%.

1.3.3. Шахтное выщелачивание урана из забалансовых руд месторождения Табошар

Сернокислотное шахтное выщелачивание урана из потерянных балансовых и забалансовых руд месторождения Табошар было начато в 1972 г. после горно-шахтной отработки в 1957 г. его балансовых руд, вскрытых штольной и стволом шахты №7 и последующей отработки широких ореолов забалансовых руд открытым (карьерным) способом до уровня третьего горизонта с их радиометрическим обогащением и кучным выщелачиванием.

Урановая минерализация руд представлена сравнительно легко растворимыми в сернокислой среде чернями и слюдками.

Первоначально выщелачивающие растворы с концентрацией серной кислоты 3-10 г/л закачивались в зону обрушения отработанных запасов руд через ствол шахты №7 и специально пробуренные скважины. По окончании добычи забалансовой руды открытым способом выщелачивающие растворы подавались непосредственно через днище карьера, который был заполнен ими на глубину 5-6 м. Общий объем залитых сернокислых растворов составлял около 4.5 млн.м³. Профильтрованные сквозь горнорудную массу продуктивные растворы, содержащие, как правило, 8-10 мг/л урана, улавливались в штольне, расположенной на 5-6 м ниже днища карьера, затем поступали в зумпф ствола шахты и откачивались на сорбционно-десорбционную установку извлечения урана. Стационарный процесс осуществлялся в режиме циркуляции растворов в количестве ~ 500 м³/ч с извлечением урана из продуктивных растворов путём сорбции анионитом АМ(п) при pH 2.0-2.5.

Десорбция урана с насыщенного анионита АМ(п) осуществлялась

5-10% растворами серной кислоты с добавкой 1-5 г/л азотной кислоты при температуре 20-25°C, с получением десорбата с концентрацией урана до 10 г/л. Из десорбата осаждали полиуранаты аммония, которые отфильтровывали, растворяли серной кислотой с получением товарного раствора с концентрацией урана не менее 100-150 г/л.

Товарный урансодержащий раствор доставлялся в специальных автоцистернах для экстракционной переработки с получением концентрата U_3O_8 на ГМЗ, расположенном в 45 км от сорбционно-десорбционной установки.

С 1972 по 1978 г. было переработано около 14.7 млн.м³ продуктивных урансодержащих растворов шахтного выщелачивания и произведено более 112 т урана при переработке балансовых руд на ГМЗ [14].

1.3.4. Общие закономерности выщелачивания урановых руд

Основной метод обогащения урановых руд и получения достаточно богатых и чистых урановых концентратов (обычно технической U_3O_8) – химическое концентрирование, заключающееся в селективном выщелачивании урана из рудного сырья с последующим сгущением, также соединений урана - так называемых урановых химических концентратов [15, 16].

Такая переработка урановых руд в целях получения урановых химических концентратов в настоящее время повсеместно производится гидрометаллургическим методом, являющимся по сравнению с обогащением и термической обработкой универсальным способом.

Несмотря на многообразие типов минералов и руд, содержащих уран, большая часть их растворяется в минеральных кислотах и горячих растворах карбонатов щелочных металлов. В соответствии с этим, существует два основных способа выщелачивания урановых руд: кислотное и карбонатное (содовое). При рассмотрении реакций растворения соединений урана выявляется чрезвычайно характерная его черта: большая склонность к

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

Природный уран имеет первичное или вторичное происхождение. В первичных рудах уран, как правило, находится в восстановленном (четырёхвалентном) состоянии и лишь в малой степени – в окисленном (шестивалентном), во вторичных рудах – преимущественно или полностью в окисленном состоянии. Первичные руды, содержащие уран, химически связанные с различными труднорастворимыми оксидами, требуют для вскрытия более концентрированных кислот. Эти руды в большинстве случаев не поддаются щелочному выщелачиванию. Для вскрытия первичных руд, содержащих уран в форме настурана, и всех вторичных руд используют и кислоты, и щелочи.

При выборе процесса большое значение имеет состав пустой породы. Если в руде присутствуют кальцит, доломит или магнезит, целесообразнее использовать карбонатное выщелачивание, так как в этом случае кислотное выщелачивание требует большего количества реагентов. Наоборот, при извлечении урана из руд или уранорудных концентратов с высоким содержанием диоксида кремния следует применять кислотное разложение, так как оно практически инертно по отношению к кислотам. Для кислотного разложения в принципе возможно использование и азотной, и соляной кислот, однако в основном применяют наиболее дешёвую серную кислоту.

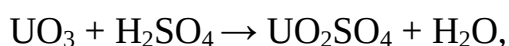
Из-за большого объема перерабатываемых руд на единицу извлекаемого урана расходы реагентов на разложение очень велики. Поэтому при выборе реагентов их стоимость имеет существенное значение.

Выбор реагентов для выщелачивания следует проводить, учитывая

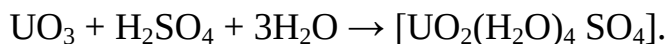
коррозионную активность их водных растворов. В гидрометаллургии урана используют аппараты большого размера, на изготовление которых требуется много конструкционных материалов. Следовательно, необходимо выбрать дешевые стойкие материалы.

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

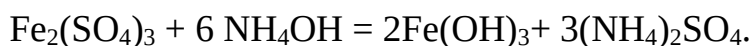
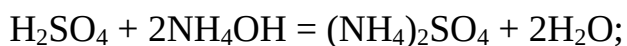
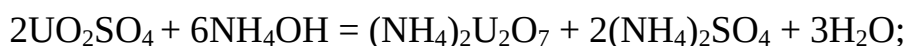
Разложение триоксида урана UO_3 в растворах серной кислоты протекает быстро и легко по реакции:



или с учётом существования аквакомплексов его можно выразить уравнением:



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



Для получения крупного, хорошо фильтруемого осадка диураната аммония (ДУ) 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 оказывают влияние множество факторов: температура раствора и характер её изменения в процессе осаждения, скорость перемешивания, наличие в растворе механических взвесей, концентрация компонентов, объём разового добавления аммиачной воды, скорость изменения 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 диурната аммония должно проводиться при постоянном контроле. Контроль осуществляется, как приборами, так и визуально.

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

При визуальном контроле существуют два легкоразличимых признака образования качественного осадка:

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

Температура раствора – 35-40°C. При снижении температуры раствора его подогревают паром. При добавлении аммиачной воды температура раствора будет увеличиваться и может достигать 70-80°C (в тёплый сезон года).

1.4. Сорбционные материалы для извлечения урана из водных сред

В связи с важностью радиозэкологических проблем, связанных с распространением и накоплением в окружающей среде радиоактивных загрязнений, для извлечения из водных растворов радионуклидов в настоящее время актуальна разработка эффективных сорбционных материалов [17-21].

При извлечении из водных растворов радионуклидов широко используются различные сорбционные материалы: композиционные, модифицированные, комплексообразующие сорбенты, синтетические и природные ионообменники, и другие сорбенты [22, 23]. Необходимо учитывать эффективность сорбентов в присутствии содержащихся в водных средах органических и неорганических компонентов.

Нашли широкое применение сорбенты на основе различных природных материалов, в частности, фосфорилированные фитосорбенты, хитин и хитозан, имеющие в своем составе фенольные, карбоксильные, ацетамидные и аминогруппы [24-26], проявляющие повышенную селективность по отношению к трансурановым элементам и, в частности, к урану [27, 28].

Функциональные группы и природа матрицы сорбента определяют в значительной мере селективные свойства сорбционных материалов. Для сорбционного извлечения необходимо учитывать концентрацию солей других элементов и их природу, а также состояние радионуклидов в водной среде. Известно, что в природных водных средах радионуклиды нептуния, плутония и урана находятся в виде комплексных соединений с гуминовыми кислотами и неорганическими ионами, а также в гидратированных коллоидных и ионных формах [29]. Поэтому для извлечения радионуклидов из водных сред сложного состава предлагается применять сорбционные материалы, которые сорбируют радионуклиды.

Для увеличения селективности и эффективности извлечения

радионуклидов в последнее время чаще стали использовать доступные и дешевые природные и технологические продукты, а также различные способы модифицирования синтетических и природных материалов [30-33].

В настоящем обзоре проведено обобщение данных, опубликованных за последние 15-20 лет по разработке новых сорбционных материалов – гибридных, композиционных, модифицированных и т.п., а также по применению различных видов традиционных сорбционных материалов для извлечения из водных сред радионуклидов.

1.4.1. Полимерные ионообменные сорбенты

В технологических процессах переработки радиоактивных материалов и при извлечении из водных сред радиоактивных элементов широко применяются винилпиридиновые ионообменники, а также катиониты с фосфорнокислотными, карбоксильными и сульфогруппами. В России в полупромышленном и промышленном масштабах выпускаются ионообменные смолы КБ-4П2, АНКБ-2, КУ-1, КУ-2 [34]. Однако, их низкая избирательность по отношению к радионуклидам, особенно при высоком содержании солей других элементов, снижает эффективность применения этих ионообменников. Отмечается, что для повышения избирательности сорбентов в аналитической практике принято использование различных приемов: варьирование рН среды, маскирование макрокомпонентов и др. [35].

Ионообменники на основе органических соединений применяются, как носители для получения селективных сорбентов с помощью их модификации разнообразными комплексообразующими реагентами. На основе различных носителей (например, силикагеля, модифицированного аминами и амидами) разработаны сорбционные материалы, проявляющие селективность по отношению к радионуклидам [36].

1.4.2. Комплексообразующие сорбенты

Для извлечения из нейтральных природных вод радионуклидов широко применяются различные комплексообразующие сорбенты, имеющие разные функциональные группы. Это сорбенты с фосфорнокислотными, амидоксимными, гидроксамовыми, иминодиацетатными и другими группами, способные сорбировать радионуклиды в нейтральных растворах в присутствии солей щелочноземельных и щелочных элементов за счёт их комплексообразования. Отмеченные сорбенты способны избирательно извлекать из природных водных сред радионуклиды, в том числе из сред с высоким содержанием солей [37].

Однако их широкое применение ограничивает высокая стоимость и сложность их синтеза. Самыми перспективными сорбентами с карбамоилметилфосфинатными и другими группами представляются сорбенты с закреплёнными на готовых полимерных матрицах комплексообразующими соединениями. При применении данного простого способа возможно использование готовых экстрагентов для синтеза в сравнительно малых количествах. Получаемые таким методом «твёрдофазные экстрагенты» - комплексообразующие сорбенты - характеризуются высокими сорбционными и кинетическими свойствами [38, 39].

1.4.3. Неорганические ионообменники

Сорбенты на основе неорганических соединений в основном имеют невысокую стоимость, обладают радиационной, химической и механической устойчивостью.

С каждым годом возрастает интерес к неорганическим сорбентам, их ассортимент расширяется. Наибольшее значение из природных сорбентов имеют оксиды (пирролюзит), апатиты, фосфориты, известняк, алюмосиликаты и т.д. Синтезированы также различные типы новых неорганических сорбентов. Однако, несмотря на большое количество неорганических

сорбентов, как синтетических, так и природных, которые проявляют по отношению к радионуклидам в определенных условиях достаточно высокую селективность, их использование ограничено множеством недостатков. Недостатки выражаются в сложности использования сорбентов в динамических условиях, в недостаточно высокой селективности и химической устойчивости и др. [40].

1.4.4. Другие сорбционные материалы

Ценные сорбционные характеристики в отношении радиоактивного цезия проявляют гибридные сорбенты, имеющие в своем составе иммобилизованные в волокно нерастворимые микрокристаллические ферроцианиды Fe, Си, Zn, и сорбенты на основе целлюлозных волокон. Их высокая селективность связана с химией поверхности сорбентов и особенностями их молекулярной структуры.

Исследования сорбции из модельных растворов шлейфовых вод озера Карачай и промышленных водоемов ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{90}Sr и урана различными фитосорбентами показывают, что названные сорбенты отличаются повышенной селективной активностью в отношении перечисленных радионуклидов. Лучшим фитосорбентом по селективности к стронцию и величине обменной ёмкости является фитосорбент ФС-728, который превосходит все исследованные авторами фитосорбенты [41].

Хитиновые сорбенты, полученные на основе грибов, обладают высокой эффективностью по отношению к Cm (III), Am (III), Pu (IV), U (VI), в связи с тем, что имеют волокнистую структуру. Максимальная ёмкость сорбентов отмечается при концентрации кислот 10^{-4} - 10^{-2} М, в интервале рН от 3 до 8, при этом коэффициенты распределения изменяются в интервале 10^3 - 10^5 мл/г. Отмечается, что сорбент Микото, являющийся хитинсодержащим сорбентом волокнистой структуры, на фоне 8 г/л NaNO_3 при рН=5.5 хорошо сорбирует уран ($K_d = 10^4$ мг/л) [42].

Авторами [43-46] изучена сорбция урана скорлупой урюка из шахтных и технических вод урановой промышленности. Скорлупа урюка является отходами консервного комбината на севере Таджикистана, представляет собой доступный и дешёвый материал, поскольку данные отходы составляют каждый год сотни тонн. Набухаемость скорлупы урюка равна 17%. При 10-12 сутках выдержки в растворе сорбента достигается максимальное извлечение урана. При этом в сорбенте содержание урана достигает 1.72 кг/т, что в абсолютных граммах = 0.0344 г. Отмечается, что величина энергии активации в процессе сорбции урана зависит от pH среды и увеличивается от 0.6 до 1.3 кДж/моль.

В ходе исследований авторами [47] было также установлено, что высокоплотная, наиболее окремненная фракция сорбента представлена материалом крупностью $-0.8+0.4$ мм. В связи с этим, реализованная в 2002 г. в рамках опытно-технологических работ на ГМЗ технология сорбционного извлечения урана из рудных пульп с избирательным обескремниванием анионита включала десиликатизацию только мелких фракций сорбента крупностью $-0.8(-1)$ мм. Разделение анионита по крупности осуществляли грохочением. В данную операцию направляли анионит после десорбции урана и удаления кислоты. Надрешетный (малоокремненный) продукт не подвергали щелочно-сульфатной обработке, что способствовало повышению его абразивной устойчивости. В результате, содержание SiO_2 в общей массе анионита, используемого в агитационной схеме, составляло 36-38%.

1.5. Постановка задачи

Достаточно много работ зарубежных и отечественных исследователей посвящено поведению урана в природных водах, роли природных вод при формировании месторождений, основанных на инфильтрации. Значительный вклад в данные исследования внесли ученые Е.М.Шмариович, А.В.Щербаков, А.Н.Токарев, А.А.Черников, М.Ф.Максимова,

А.И.Перельман, А.К.Лисицын, А.И.Германов, Н.П.Лаверов и др. [48-61]. Авторы в своих работах определили формы миграции урана; показали масштабы накопления урана в водах в условиях восстановительных и окислительных обстановок; установили, что уран является химически активным и вступает в химические реакции со многими органическими и неорганическими соединениями. Авторами отмечено также, что уран в водах встречается в основном в шести- и четырехвалентной формах, причем в шестивалентной форме в окислительных условиях он лучше мигрирует в виде уранил-иона, который проявляет высокие комплексообразовательные свойства, а в четырехвалентной форме уран активно участвует в восстановительных реакциях. При смене окислительных условий на восстановительные наблюдается резкое снижение миграционных способностей урана и его выведение из раствора в виде вторичных минералов, причём отдельно подчеркивается, что восстановительный барьер является главным геохимическим барьером для урана.

Несмотря на огромные объёмы поисково-разведочных работ [62], проведённых экспериментальных и лабораторных исследований, сравнительно детальную изученность поведения данного элемента, при исследованиях урана отмечается много неясностей [63], в частности, недостаточно изучен вопрос, может ли U^{6+} высаливаться из растворов в виде собственных соединений и достигать равновесных концентраций. Выяснение этого вопроса дало бы возможность более уверенно исследовать условия образования урановой минерализации и оценивать возможности её обнаружения, проводить интерпретацию гидрогеохимических данных.

В последние годы разработаны компьютерные методы моделирования физико-химических расчётов, которые позволяют учитывать изменения окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий, открылись принципиально новые возможности изучения поведения урана в подземных водах [64-66]. При помощи применения методов физико-химического моделирования созданы условия для оценки массообмена в системе «вода –

порода» в количественном эквиваленте, масштабов и состава получаемых равновесных продуктов, возможно из большого разнообразия вариантов моделей выбрать такие, которые наилучшим образом отражают реальные условия и природные процессы.

Детальное исследование полного радионуклидного состава почв и проверка выполнения условий радиоактивного равновесия в рядах ^{238}U и ^{232}Th трудоёмко и дорого. Таких исследований выполнено немного и в литературных обзорах мы не нашли каких-либо сведений об образовании супесчаных почв на территории урановых рудников. В связи с этим были поставлены задачи:

- изучение состава урановых руд месторождения Киик-Тал;
- выявление причин образования супесчаных почв на территории урановых рудников;
- выявление основных физико-химических факторов, которые оказывают влияние на зависимость очистки от урана шахтных вод;
- 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.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ УРАНА В СУПЕСЧАНЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЧВАХ И В ШАХТНЫХ ВОДАХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

2.1. Методы исследования загрязнения хвостохранилищ и прилегающих территорий

2.1.1. Методика отбора проб и анализа почвы

Методика отбора почвы. В пределах однородной части изучаемого участка следует выбрать фактическую пробную площадь, описание профиля на которой является представительным для всего участка. После удаления подстилки образец почвы берут по генетическим горизонтам или по фиксированным слоям. Если пробы делаются на фиксированной глубине, результаты приводятся по следующим уровням (в см):

Уровень I		Уровень II	
обязательный	рекомендованный	обязательный	рекомендованный
0-10	0-5	0-10	0-5
10-20	5-10	10-20	5-10
	10-20	20-40	10-20
		40-80	20-40
			40-80

В каждом исследуемом уровне или горизонте следует отобрать несколько отдельных или одну обобщенную, однородную для данного уровня, пробу; следует также указывать количество отдельных проб, составляющих обобщенную пробу, и дату её отбора. Рекомендуется собирать такое количество почвы, которого было бы достаточно для сохранения её части для возможного повторного анализа в будущем.

Методика спектрального анализа спектрометром «SPECTROSCANMAKS-GF2E». После отбора проб необходимо подготовить пробу для анализа на спектрометре «SPECTROSCANMAKS-

GF2E» (рентгеновская трубка: БХ-7, Ag. Параметры трубки: напряжение 40 кВ, ток 100 мкА. Детектор – напряжение 1586 В). Затем пробы высушивают естественным путём и тщательно перемешивают. Из полученного образца выделяют 6-8 г пробы и размельчают в ступке пестиком до размера 0.074 мм (-200 меш).

Измельченную массу пробы набирают в кюветки спектрометра (от 1 до 5 г в зависимости от объёма кюветок). При анализе поверхность пробы в кюветке тщательно разравнивают. Во избежание попадания пыли от проб в отсек анализа прибора, кюветки накрывают прозрачной пленкой.

Методика инфракрасного спектроскопического анализа. ИК-спектры поглощения образцов получали на спектрометре Spectrum 65 FT-IR Spectrometer (Germany) PerkinElmer в области 600-4000 см^{-1} . Образцы готовились в виде таблеток прессованием KBr [67].

Методика рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-2» (CuK_α - излучение) [68]. Съёмка проводилась в интервале углов от 5 до 50° со скоростью 2 град/мин. Полученные порошкообразные образцы наносились на стеклянные кюветы, смазанные вазелином. Фазовый состав исследуемых кристаллических веществ определяли способом сравнения найденных по интенсивностям соответствующих линий рентгенограммы I и по экспериментальным данным межплоскостных расстояний d, затем сравнивали их с табличными данными величин, сведенными в определители-справочники. При совпадении данных делали вывод о правильном определении исследуемых веществ и их кристаллических модификациях. Однако, из-за специфики исследуемых веществ и ошибок эксперимента, результаты, полученные при расчетах, могут отличаться от имеющихся в справочниках величин, что чаще всего наблюдается при определении I. Величины межплоскостных расстояний d, которые характерны для вещества определенного строения и состава, были вычислены по формуле Брегга-Вульфа для данной длины волны λ и измеренных углов θ : $\sin \theta = n \lambda / 2 d$.

2.1.2. Методика отбора проб и анализа воды

Методика отбора воды. В ёмкости, сделанные из полимерных материалов, которые являются нейтральными при контакте с водой или из химически стойкого стекла с плотно закрывающимися пробками, отбирают пробы воды. Для ёмкостей допускается использование полиэтиленовых или корковых пробок. Перед отборами проб воды ёмкости для отбора проб предварительно ополаскивают как минимум два раза подлежащей анализу водой и затем заполняют до верха ёмкости. Если пробы подлежат хранению, при отборе проб необходимо верхний слой воды слить перед закрытием ёмкости пробкой так, чтобы при транспортировке пробка не смачивалась водой, и под ней оставался слой воздуха. Анализ воды необходимо проводить в день отбора пробы. Если такой возможности нет, то отобранную пробу необходимо законсервировать и охладить. Требования к хранению и консервации проб должны соответствовать стандартам на метод определения конкретного показателя и нормам, установленным в ГОСТ Р 51592.

В нашем случае при составлении баланса по получению урана из шахтных вод определяли среднее содержание урана. Определение содержания урана в шахтных водах отходов урановой промышленности, выходящих из шахт, было выполнено классическим путём (рисунок 2.1).

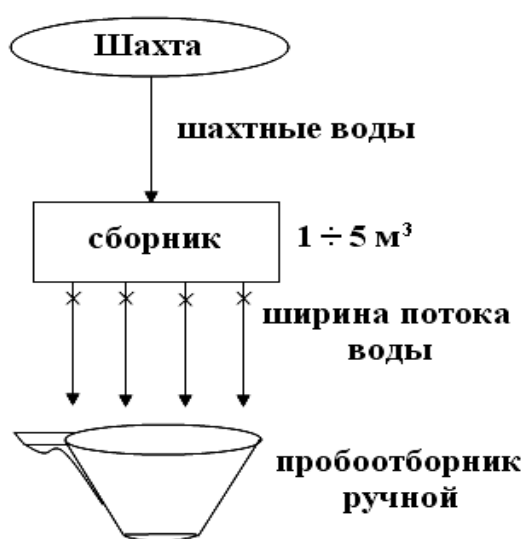


Рисунок 2.1 - Схема пробоотбора.

1) Определён объём воды при помощи её сбора в единицу определенного времени, $1 \div 4 \text{ м}^3$ в подготовленный сборник.

2) Из сборника расходные патрубки выводятся по высоте сборника на определённом расстоянии.

За фиксированное время с конца патрубка отбирают пробы воды при помощи специального ручного пробоотборника путём пересечения за определённое время высоты и толщины потока воды. При проведении исследования на содержание металлов необходимо общий объём отобранной пробы воды сократить до определённого количества.

Методика анализа воды. Для анализа проб воды использовали pH-метр multi-parameter analyser Eijkelkamp 18.28 со стеклянным электродом и аналитические весы Sartorius LA 230P. pH-метр калибровали буферными растворами Mettler Toledo.

Атомно-абсорбционный анализ для определения качества воды проводили с использованием спектрометра AAnalyst 800.

Определение урана объёмным методом. Пробы воды отбирались в количестве 0.1-10 мл в зависимости от содержания урана в воде. Если отобранная проба была меньше 10 мл, то до нужного объёма добавляли дистиллированную воду. Пробу подкисляли, затем в подкисленную пробу приливали по 1 капле 25% аммиака и 30% мочевины, 15 мл H_3PO_4 ($\rho=1.61$) и кипятили. Далее в раствор добавляли 5 мл 10% соли Мора и 2% KMnO_4 до установления устойчивой окраски. Полученный раствор охлаждали до 15-20°C. Затем проводили окисление раствора. В пробу приливали 5 мл 5% NaNO_2 , встряхивали до осветления окраски раствора и затем ещё 30 сек. Далее приливали 10 мл 30% мочевины и встряхивали до исчезновения пузырьков. Полученная проба отстаивалась в течение 5-10 мин и титровалась ванадатом аммония 0.001-0.003н с индикатором дифениламином полуокисленным (~3 капли) до смены окраски раствора с желтого на фиолетовый. Объём урана рассчитывался по формуле:
$$V = \frac{0,001 \cdot 1000}{\alpha(1-10)}, \text{ г/л.}$$

2.1.3. Методы контроля радиоактивного загрязнения

Контроль радиоактивного загрязнения составляет основу мониторинга влияния хвостохранилищ на окружающую среду. Он включает в себя комплекс методов определения загрязнения воздушной среды, загрязнения почвы, биологических объектов [69].

Моделирование атмосферного массопереноса радионуклидов является частью общей системы мониторинга [70, 71]. Модели миграции базируются на данных, полученных в процессе исследования объектов экосистемы «хвостохранилище – окружающая среда».

Радиометрическая съёмка. Радиационный фон измеряли приборами: ДКС-1123АТ, ДКС-96, МКС.

Радоновая съёмка. Определение радона Rn-222 и его дочерних продуктов распада основывается на расчёте количества радона-222, который накапливается в камере радиометра радона – РРА-01М или в пробоотборнике в течение определённого периода времени за счёт поступления с поверхности почвы известной площади.

2.2. Характеристика шахтных вод месторождения Киик-Тал Таджикистана

На данном месторождении проводились работы по разработке в период с 1973 по 1978 гг. Разработка месторождения проводилась методом подземного выщелачивания слабыми сернокислыми растворами без дробления скального массива. В этот период времени в скважины было закачено около 8.5 млн. м³ растворов, содержание серной кислоты в которых составляло в среднем 4.5 г/л; на сорбционных установках переработано продуктивных растворов - 11.5 млн. м³ и обогащённых ураном шахтных вод, содержащих в среднем 33 мг/л урана. Извлечение урана из рудника со средним содержанием от 0.013-0.015% составило 35.1% от общего разведанного количества урана в этом руднике.

В 1989 году в связи с нерентабельностью и экологической нецелесообразностью процессы подземного выщелачивания руд месторождения Киик-Тал были заморожены. Тем не менее, из тела месторождения продолжается выход урансодержащих шахтных вод. Для очистки шахтных вод от урана были построены седиментационные отстойники, а также в конце 90-х годов прошлого века установлена ионообменная колонна.

Проведение исследований показало, что в связи с остановкой работ на руднике №3 показатели pH растворов увеличились до 7.0-7.1, а объём растворов, поступивших на сорбционную колонну за период 1993-2014 гг., уменьшился с 12-16 до 5-6 м³/час, в настоящее время эти показатели соответствуют нормам на питьевую воду. При данных показателях среды концентрация урана должна снизиться до менее 0.5 мг/л и сорбирование урана на ионите должно прекратиться вследствие образования нерастворимого в воде гидроксида.

В результате проведённых исследований выявлено, что в шахтных водах содержание урана было стабилизировано на показателях 20-25 мг/л, а значения показателей сорбции существенно не изменились. Ёмкости ионитов составили около 120-150 кг/т, что в несколько раз превышает показатели, которые получали в ходе промышленной переработки. Эти результаты свидетельствуют, что в естественных природных водах находятся карбонат-ионы, которые уран не комплексуют и не определяются обычными методами химического анализа.

В течение более 20 лет уран, выходящий из штольни №1, сорбируется на смолу АМ(п). Сохраненный на руднике №3 сорбционный узел останавливает загрязнение ураном бассейна реки Сырдарьи и близкорасположенных жилых домов, одновременно являясь дополнительным источником уранового сырья для гидрометаллургического завода, то есть выполняет двоякую функцию.

В последние годы сорбционные свойства смолы снизились, в результате чего наблюдается накопление в седиментационных отстойниках супесчаных почв с повышенным содержанием урана. Это зависит от изменения среды pH вод, поскольку классический способ извлечения из шахтных вод урана заключается в их подкислении серной кислотой до уровня pH=2.0-2.5.

В таблице 2.1 обобщены результаты анализов проб воды месторождения Киик-Тал Таджикистана [72, 73].

Таблица 2.1 - Химический состав проб воды месторождения Киик-Тал Таджикистана

№	Наименование определений	Результаты определения		ПДК
		мг-экв/л	мг/л	
1	Жёсткость общая	16.8*		не более 7.0 мг-экв/л
2	Щёлочность		2.7	-
3	Мутность		0.4	1,5 мг/дм ³
4	Цветность, град.		5.0	20 градусов
5	pH		7.5	6.0-9.0
6	Хлориды		131.13	не более 350 мг/л
7	Сульфаты		780.0*	не более 500 мг/л
8	Кальций		228.0	30-140 мг/л
9	Магний		66.0	20-85 мг/л
10	Нитриты		следы	3 мг/л
11	Нитраты		8.13	не более 45.0 мг/л
12	Аммиак		следы	2,0 мг/дм ³
13	Железо		0.81*	не более 0.3 мг/л
14	Сухой остаток		1717.0	не более 1000 мг/л
15	Цинк		не обнар.	не более 5.0 мг/л

16	Медь		0.0012	не более 1.0 мг/л
17	Фтор		2.2*	1,5 мг/л
18	Фосфаты		0.41	3,5 мг/дм ³
19	Уран		23*	не более 1.8 мг/л
20	Марганец		0.0012	не более 0.1 мг/л
21	Молибден		не обнар.	не более 0.25 мг/л
22	Стронций		0,1	не более 7.0 мг/л
23	Бериллий		не обнар.	не более 0.0002 мг/л
* Превышения санитарно допустимой нормы.				

2.3. Анализ современного состояния урановых рудников месторождения Киик-Тал Таджикистана

Хвостохранилище Худжандское расположено на высоте 500 метров над уровнем моря в 1.5 км от г.Худжанда в горах Могол-Тау. Радиоактивные материалы представлены четырьмя отвалами, которые были образованы при проходке штолен над урановым месторождением Киик-Тал. Радиоактивные отвалы расположены на площади, равной 6 га. Общее количество отвалов составляет около 400 тысяч тонн. Отвалы расположены в лощине между горными хребтами Могол-Тау. Климат данного района относится к умеренному, ветры слабые. Температура среднегодовая равна +25°C. Среднегодовое количество выпавших осадков не более 500 мм. Отвалы представлены суглино-галечными горными породами. Содержание урана в отвалах составляет от 0.09 до 0.010%. Суммарная активность хвостохранилища составляет 11 Кюри. Мощность гамма-излучения – 0.4-0.8 мкЗв/час. Среднегодовой выброс радона с поверхности отвалов оценивается в 3.0-3.5 Кюри/год. Распределение долгоживущих радионуклидов Худжандского хвостохранилища представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Распределение содержания долгоживущих радионуклидов

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

Отвалы хвостохранилища для снижения выброса в атмосферу радона нуждаются в засыпке суглинком их поверхности.

Схема Худжандского хвостохранилища представлена на рисунке 2.2.

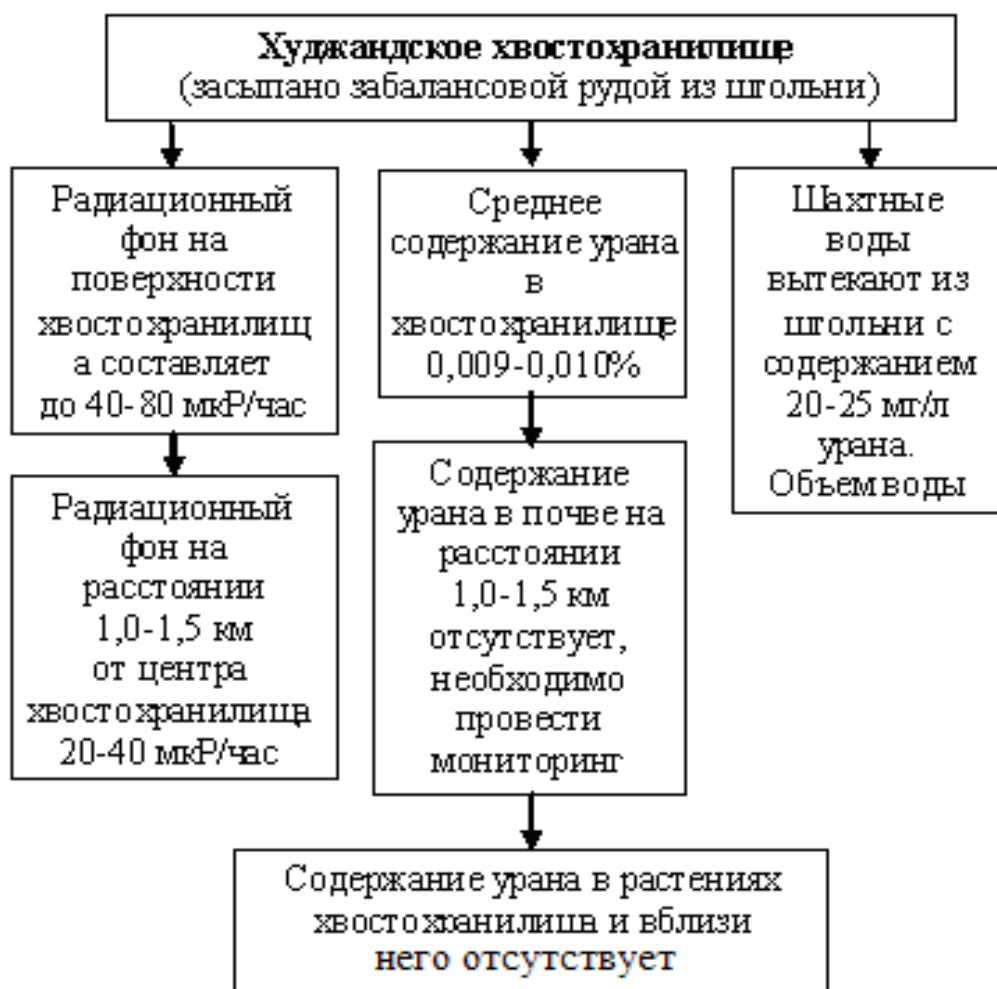


Рисунок 2.2 - Схема Худжандского хвостохранилища.

На основании мониторинговых работ была составлена радиоэкологическая карта месторождения Киик-Тал и прилегающих к нему территорий и установлено, что общий радиационный фон в населённых пунктах, расположенных в южной части территории, находится в пределах санитарно допустимых норм. По результатам исследования общего радиационного фона, согласно составленной радиологической карты окрестностей, Худжандское хвостохранилище можно разделить на три участка (рисунок 2.3). Первый участок имеет фон в пределах 0.2-0.25 мкЗв/час, второй участок - 0.25-0.30 мкЗв/час, третий участок - 0.30-0.40 мкЗв/час. В некоторых местах хвостохранилища имеются аномальные точки, в которых отмечаются повышенные значения радиационного фона. Такие аномалии повышенного радиационного фона, возможно, связаны с расположенными в горах Могол-Тау радиоактивно-рудными месторождениями. Радиационный фон в местах, связанных с переработкой или добычей руды, увеличивается до 4.0 мкЗв/час. Проведённые мониторинговые работы могут быть полезными для анализа радиоэкологической обстановки местности вблизи хвостохранилищ.

2.4. Физико-химическое состояние урана в супесчаных почвах

Известно, что сорбция урана в почвах находится в зависимости от минералогического и гранулометрического состава почв, химических свойств присутствующих в почвах элементов, их физико-химического состояния и концентрации, содержания органических веществ, наличия в растворах различных ионов, миграционно способных коллоидов, комплексообразователей и т.д.

Одним из важных факторов, которые определяют механизм процесса сорбции, считают ионное состояние в растворе химических элементов. В шахтных водах чаще всего присутствуют чисто сульфатные системы, из анионов присутствуют хлорид-ионы с концентрацией 70-130 мг/л.

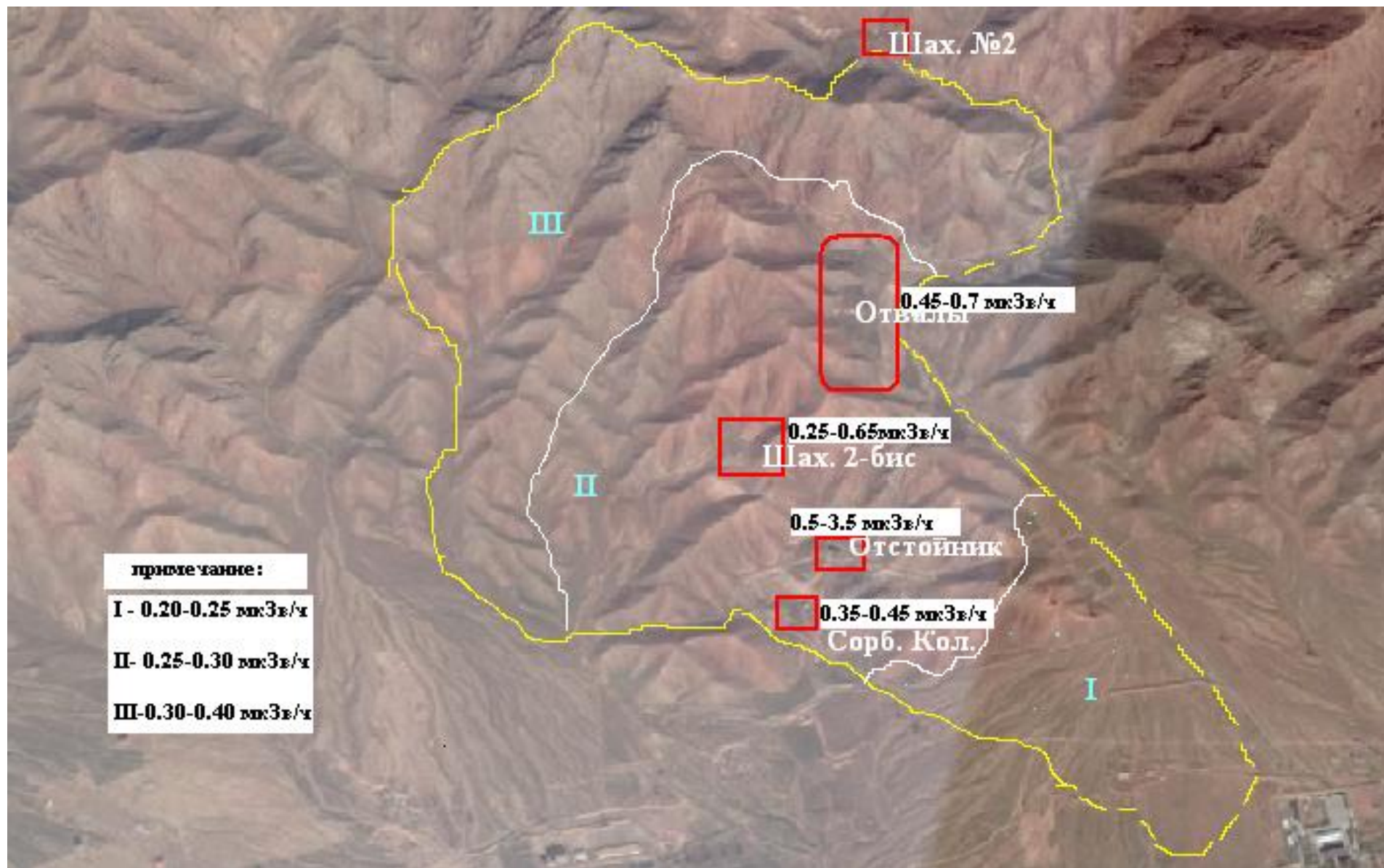
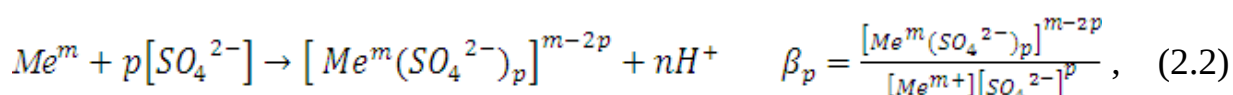
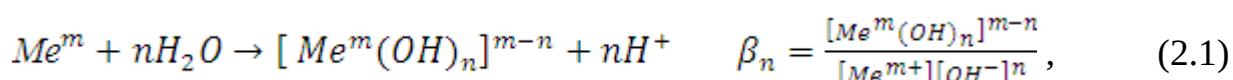


Рисунок 2.3 - Радиоэкологическая карта окрестностей месторождения Киик-Тал Таджикистана.

Начало осаждения Fe^{3+} из-за присутствия сульфат-ионов начинает сдвигаться в более щелочную область.

В системах шахтных вод сульфатного типа отсутствуют такие комплексообразователи в виде фтор- и хлор-ионов. Если не учитывать возможность возникновения сложных гидроксосульфатных комплексов состава $Me(OH)_n(SO_4)_m$ в растворах, то по следующим реакциям возможно оценить долю сульфатных и гидроксокомплексов:



где β - константа устойчивости соответствующего комплексного иона.

Комплексные ионы металлов и их концентрации в растворе можно рассчитать по следующим формулам:

$$[Me^m(OH)_n]^{m-n} = \beta_n [Me^{m+}][OH^-]^n, \quad (2.3)$$

$$[Me^m(SO_4)_p]^{m-2p} = \beta_p [Me^{m+}][SO_4^{2-}]^p. \quad (2.4)$$

Как видно из приведённых зависимостей, в растворе доля того или иного комплексного иона зависит от различных факторов: констант устойчивости образующихся ионов, концентрации лигандов, pH среды. Зная концентрации комплексных ионов образующихся в растворе, возможно вычислить долю всех конкретных ионов, используя формулу:

$$\varphi_m = [MeA_m] / C_{Me}.$$

Суммарная концентрация в растворе (C_{Me}) металла будет равна сумме катионов исходного металла $[Me^m]$, гидролизированных и прочих комплексных ионов:

$$\sum_{n=1}^{N_1} \beta_n [Me^{m+}][OH^-]^n, \quad (2.5)$$

$$\sum_{p=1}^{N_2} \beta_p [Me^{m+}][SO_4^{2-}]^p, \quad (2.6)$$

из формул (2.5) и (2.6) следует, что сумму всех ионных форм состояния можно записать следующим образом:

$$C_{Me} = [Me^{m+}] \left(1 + \sum_{n=1}^{N_1} \beta_n [OH^-]^n + \sum_{p=1}^{N_2} \beta_p [SO_4^{2-}]^p \right). \quad (2.7)$$

В растворе равновесие будет определяться, исходя из долей существующих комплексных ионов:

$$\varphi_{[Me^{n+}]} = \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^{N_1} \beta_n [OH^-]^n + \sum_{p=1}^{N_2} \beta_p [SO_4^{2-}]^p}, \quad (2.8)$$

$$\varphi_{[Me^m(SO_4^{2-})_p]^{m-2p}} = \frac{\beta_p [SO_4^{2-}]^p}{1 + \sum_{n=1}^{N_1} \beta_n [OH^-]^n + \sum_{p=1}^{N_2} \beta_p [SO_4^{2-}]^p}, \quad (2.9)$$

$$\varphi_{[Me^m(OH)_n]^{m-n}} = \frac{\beta_n [OH^-]^n}{1 + \sum_{n=1}^{N_1} \beta_n [OH^-]^n + \sum_{p=1}^{N_2} \beta_p [SO_4^{2-}]^p}. \quad (2.10)$$

Результаты расчета диаграмм, характеризующих распределение ионов в зависимости от содержания сульфат-ионов и от кислотности раствора, представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Распределение ионных форм металлов
в растворах $\text{MeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$

Ион	Доля ионов (%) при концентрации $[\text{SO}_4^{2-}]$, моль/дм ³						
	0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	1.0
Ca^{2+}	0.99	0.83	0.495	0.329	0.089	0.047	0.004
CaSO_4	0	0.17	0.505	0.671	0.911	0.953	0.99
CaOH^+	$2.88 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$1.43 \cdot 10^{-9}$	$9.5 \cdot 10^{-10}$	$2.6 \cdot 10^{-10}$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$
Fe^{3+}	0.11	$1.11 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$3.94 \cdot 10^{-5}$	$3.55 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$3.98 \cdot 10^{-8}$
FeOH^{2+}	0.784	0.082	$8.19 \cdot 10^{-3}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$	$2.63 \cdot 10^{-4}$	$9.31 \cdot 10^{-5}$	$2.95 \cdot 10^{-6}$
Fe(OH)_2^+	0.156	0.016	$1.63 \cdot 10^{-3}$	$5.83 \cdot 10^{-4}$	$5.25 \cdot 10^{-5}$	$1.86 \cdot 10^{-5}$	$5.89 \cdot 10^{-7}$
Fe(OH)_3	0.049	$5.17 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$1.84 \cdot 10^{-4}$	$1.66 \cdot 10^{-5}$	$5.88 \cdot 10^{-6}$	$1.86 \cdot 10^{-7}$
FeSO_4^+	0	0.017	$8.36 \cdot 10^{-3}$	$5.97 \cdot 10^{-3}$	$2.69 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-4}$	$6.02 \cdot 10^{-4}$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0	0.103	0.56	0.781	0.973	0.99	1

Полученные результаты определяют химию водных растворов сульфатов исследованных элементов. В отсутствие сильных комплексообразователей железо (III) начинает гидролизываться уже при $\text{pH}=3$. Таким образом, катионы в растворах являются основной ионной формой близких по химическому составу шахтным водам металлов.

В нейтральных и щелочных средах уран находится в гидролизных формах. Растворимость $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ равна $3.5 \cdot 10^{-9}$ моль/л, константа диссоциации составляет $2 \cdot 10^{-22}$. Концентрация ионов уранила в нейтральных средах составляет 10^{-8} моль/л, однако она повышается до 10^{-2} моль/л в кислых растворах при $\text{pH}=4$. Общая концентрация в нейтральной среде ионов урана не снижается ниже 10^{-6} моль/л, в связи с тем, что в растворе могут присутствовать, как ионы $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, так и продукты гидролиза [74, 75].

Катион UO_2^{2+} по структуре является линейным образованием, центральное место в котором занимает U^{4+} , а атомы кислорода расположены

на равно удаленных от него расстояниях. По результатам исследования ионных радиусов было выявлено, что атом урана и атомы кислорода связаны между собой ковалентными связями. Высокая прочность соединений с ковалентными связями атомов объясняется тем, что у них образуются общие электроны. Шестивалентный уран имеет низкую прочность соединений, что можно объяснить тем, что весь заряд сосредоточен не вокруг кислорода, а вокруг урана. Ионные радиусы таких катионов составляют $3\text{\AA}$, что является значительным препятствием изоморфного вхождения в структуру кристаллов минерала. Следовательно, шестивалентный уран образует самостоятельные минералы в основном с крупными анионами. Его накопление в мелкозернистых породах объясняется большими размерами катиона U^{+6} . В средах, насыщенных карбонатами магния и кальция, за счет осаждения $\text{Ca}_2(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$ и $\text{Ca,Mg}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$ может увеличиваться прочность поглощения [76].

В работе [77] отмечается, что рН зависящая адсорбция урана контролируется в поверхностных средах содержанием железа. Сорбентами урана, с одной стороны, служат оксидные формы металлов (бемит, гетит, гематит и др.), а с другой, значительно меняют их ионообменные свойства, адсорбируясь с образованием пленок на поверхности глинистых минералов. Уран может мигрировать в сорбированном виде на органических взвешях, глинистых частицах и гидроксидах железа. Уранил-ион образует на поверхности коллоидной формы SiO_2 прочное комплексное соединение.

Одновременно с шахтными водами выпавшие мелкодисперсные осадки попадают в сорбирующие смолы АМ(п) и уходят вместе с маточником в почву, не сорбируясь на них, в результате чего почвы загрязняются радионуклидами. В настоящее время шахтные воды, вытекающие из штольни, имеют $\text{pH}=7.0-7.5$ с содержанием урана $20-25\text{ мг/л}$, объемом $5-6\text{ м}^3/\text{час}$.

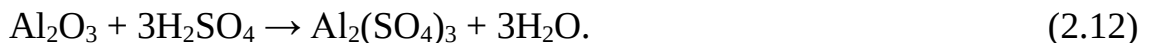
2.5. Кинетика процесса разложения супесчаных урансодержащих почв

Пробы, отобранные из донных отложений отстойника, имеют белую окраску, что обусловлено повышенным содержанием гидраргиллита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), извести (CaCO_3), каолинита ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) или кремнезема (SiO_2). Часто пробам белесоватую окраску могут придавать легкорастворимые соли и гипс. Почвы могут химически поглощать все растворимые минеральные соединения.

В процессе разложения супесчаных почв примерно 1% кремнезёма вскрывается серной кислотой с образованием трудно фильтрующейся 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. Поэтому скорость разложения может быть описана уравнением диффузии:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{DFdC}{dx}, \quad (2.13)$$

где: dN / dt – количество реагента, продиффундировавшего к реагирующей поверхности в единицу времени;

D – коэффициент диффузии;

F – величина поверхности соприкосновения фаз;

dC/dx – градиент концентраций.

В уравнении диффузии градиент концентраций dC/dx можно представить, как разницу концентраций выщелачивающего реагента на внешней и внутренней поверхностях диффузионного слоя, отнесённой к толщине слоя. Тогда:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{DF(C_1 - C_2)}{\delta}, \quad (2.14)$$

где C_1 – концентрация реагента на внешней поверхности диффузионного слоя;

C_2 – концентрация реагента на внутренней поверхности слоя;

δ – толщина диффузионного слоя.

Из уравнения (2.14) видно, что чем больше концентрация C_1 разлагателя в пульпе и чем меньше толщина диффузионного слоя, тем выше скорость разложения. С увеличением концентрации реагента в растворе увеличивается его расход. Оптимальное значение C_1 подбирается опытным путём, но оно должно быть таким, чтобы было невозможно гидролитическое расщепление выщелоченных соединений урана. Толщина диффузионного слоя уменьшается при перемешивании пульпы.

Важным фактором при разложении является температура. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{A}{R^2}, \quad (2.15)$$

где: R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

K – константа скорости реакции;

A – энергия активации.

Температура как таковая не входит в обобщённое уравнение диффузии, но коэффициент диффузии для частиц, близких по размерам к молекулам и ионам, зависит от неё прямо пропорционально:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{3\pi\mu d}, \quad (2.16)$$

где: N_A – число Авогадро;

μ – вязкость среды;

d – размер частиц.

При неизменных μ и d увеличение температуры процесса на 10°C увеличивает скорость реакции выщелачивания в 1.5-2.0 раза.

Результаты выщелачивания отобранных из седиментационных отстойников супесчаных почв обобщены в таблице 2.4.

Как показал анализ результатов, супесчаные почвы как кислых, так и в водных средах растворяются хорошо. В кислых средах наблюдается высокое извлечение урана, максимальное отмечено до 90%. Однако из-за больших расходов кислоты данное извлечение является нерентабельным. Отмечается, что перерасход кислоты обусловлен тем, что в составе супесчаных почв присутствуют соли карбонатов.

На степень выщелачивания урана и её скорость за определённый промежуток времени различные условия выщелачивания влияют неодинаково.

Кинетика процесса разложения урана из супесчаных почв также представляет большой интерес, в связи с чем были проведены исследования кинетики выщелачивания при различных параметрах.

Кинетические кривые водная обработка урана при разных концентрациях и продолжительностях процесса показаны на рисунке 2.4.

Таблица 2.4 - Выщелачивание супесчаных почв месторождения Киик-Тал
Таджикистана (содержание урана в исходном материале 1.04%, t=40°C)

№ опыта	Выщелачивание		Фильтрат после выщелачивание			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

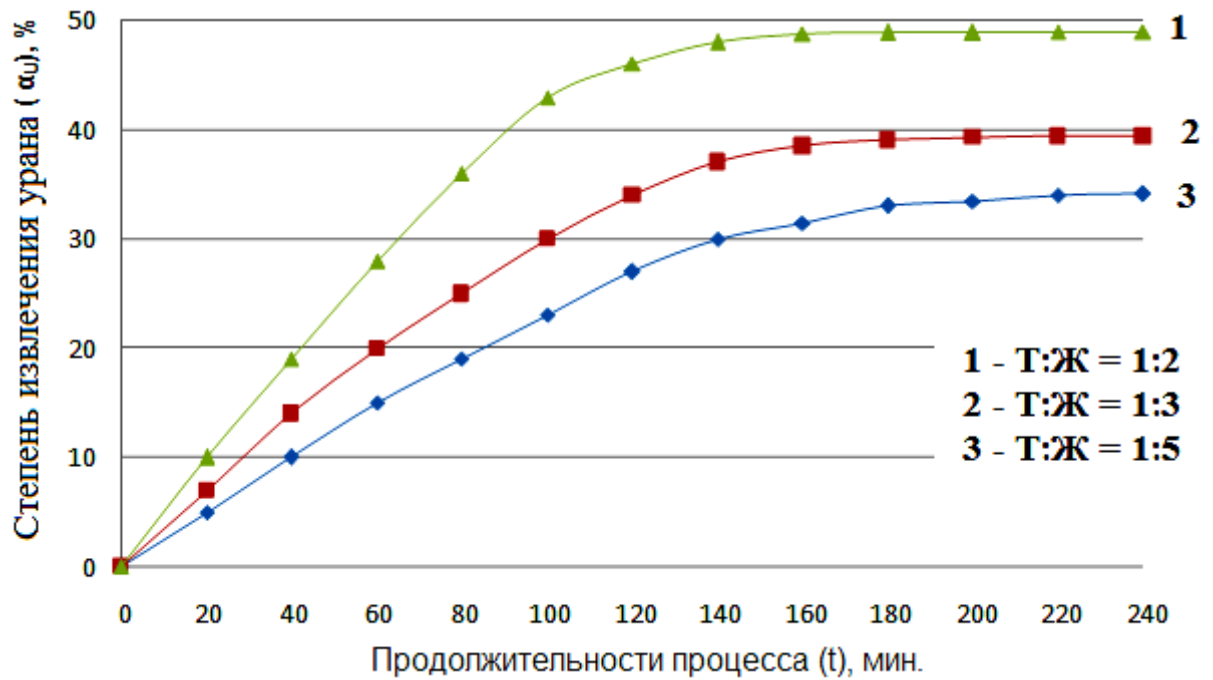


Рисунок 2.4 - Зависимость степени водная обработка урана от продолжительности процесса при различных соотношении твердый к жидкому ($t=40^{\circ}\text{C}$).

Из рисунка 2.4 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 2.5.

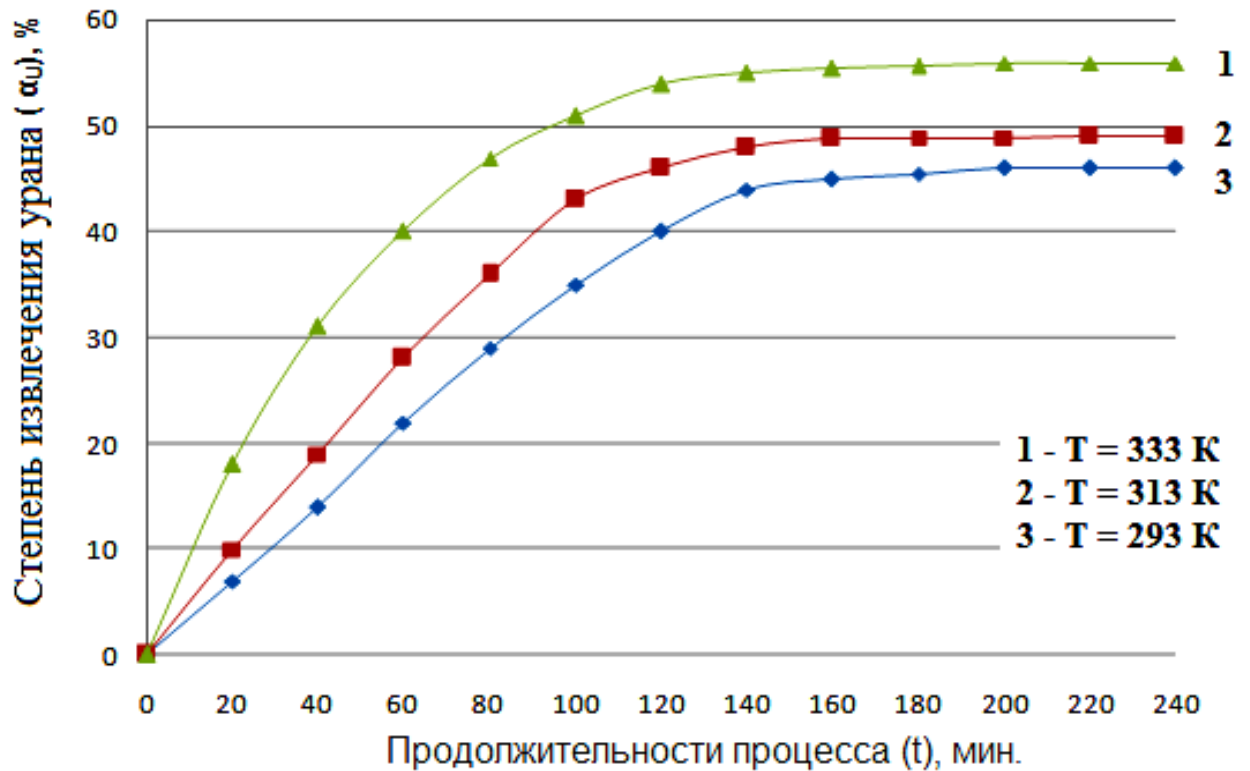


Рисунок 2.5 - Зависимость степени извлечения урана от продолжительности процесса при различных температурах растворов (Т:Ж=1:2).

Из рисунка 2.5 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:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1 - \alpha) , \quad (2.17)$$

где: k - константа скорости степени 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 2.6), почти все экспериментально найденные точки расположены на прямой линии, то есть эта зависимость может быть описана уравнением Аррениуса.

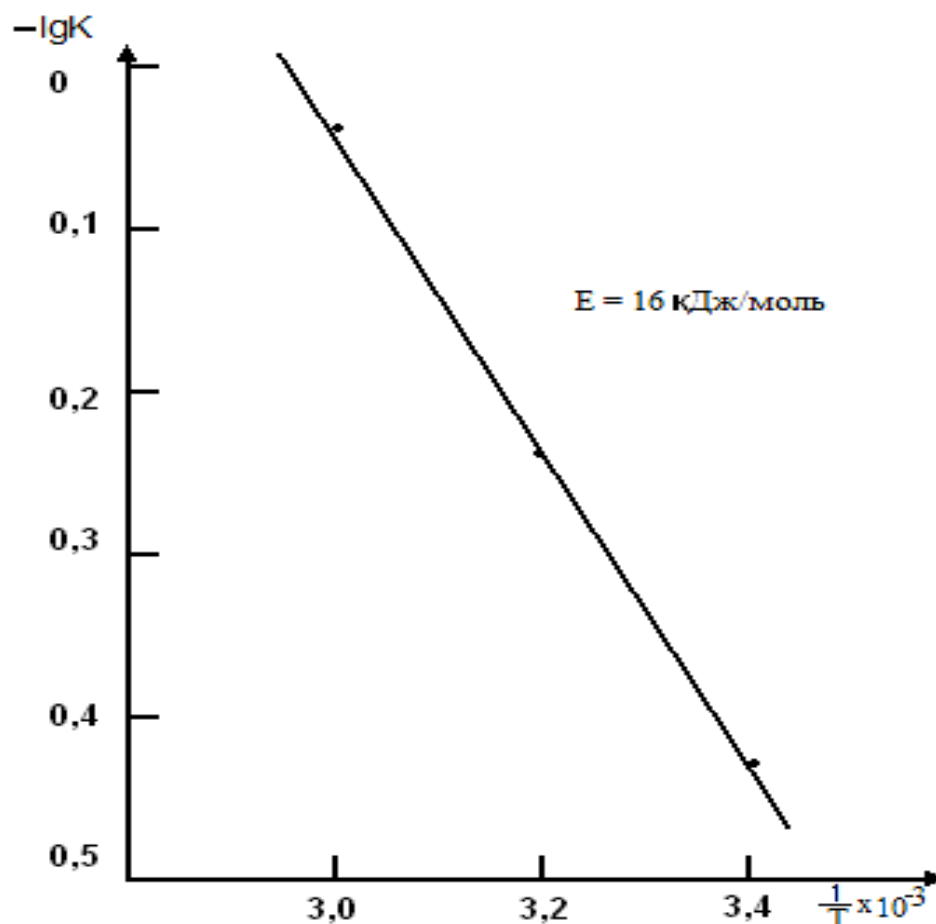


Рисунок 2.6 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры.

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

$$E = \frac{2,3RT_2T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1}, \quad (2.18)$$

которые незначительно различаются (таблица 2.5).

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 [78, 79].

На основе проведённых исследований были определены наиболее рациональные условия водная обработки урансодержащих супесчаных почв месторождения Киик-Тал Таджикистана: соотношение Т:Ж = 1:2, продолжительность процесса – 4 часа и температура - 40°C.

Таблица 2.5 - 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	

Эффективность процесса водная обработки характеризуется расходом химикатов на вскрытие минералов, а также степенью извлечения в раствор урана.

При выборе реагента для выщелачивания важную роль играет стоимость реагента. При сравнении стоимости химических реагентов, необходимых для извлечения урана, выявлено, что самой экономически выгодной является серная кислота (H_2SO_4). По сравнению с ней HNO_3 дороже в 1.5 раза, HCl – в 2.5 раза, Na_2CO_3 – в 1.5 раза, NaHCO_3 – в 2 раза и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – в 4 раза.

Гораздо медленнее по сравнению с кислотным выщелачиванием протекает карбонатное выщелачивание, и при вскрытии данной кислотой отмечается повышенная степень извлечения урана (рисунок 2.7).

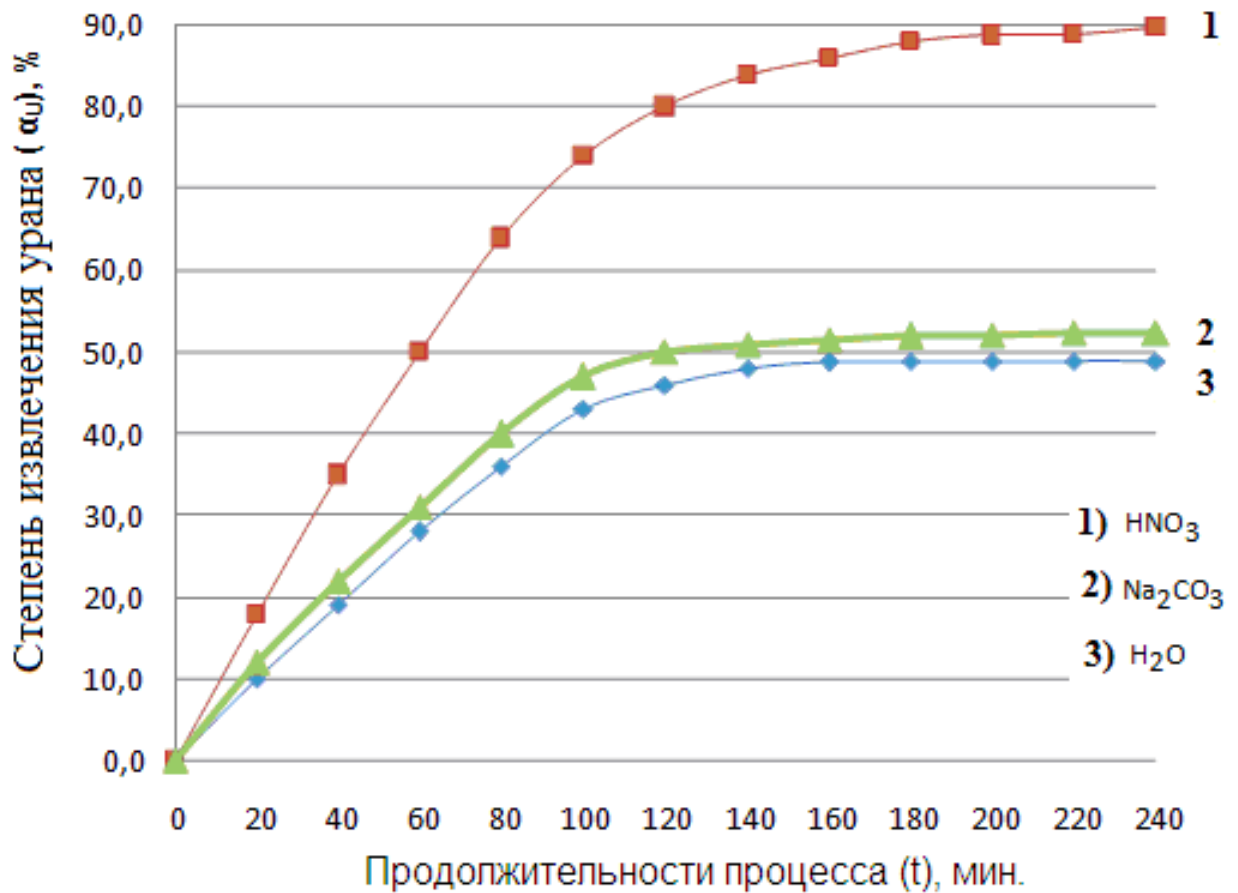


Рисунок 2.7 - Зависимость извлечения урана от продолжительности процесса при различных средах растворов ($t=40^{\circ}\text{C}$ и $T:Ж=1:2$).

Проведенные исследования выявили, что серная кислота является лучшим из изученных растворителей. Следовательно, сернокислотное разложение является лучшим для извлечения урана из супесчаных почв.

2.6. Извлечение уранового концентрата а из сернокислотных растворов супесчаных почв промышленным сорбентом АМ(п)

Супесчаные почвы подвергали сернокислотному разложению, полученный фильтрат затем с применением промышленного сорбента АМ(п) подвергали сорбционному способу для извлечения урана. Был использован классический способ извлечения из растворов урана, который заключался в подкислении растворов серной кислотой до $\text{pH}=2.0-2.5$ и сорбции на

анионите АМ(п - порист.) урана. Серная кислота в объеме 2-3 м³ находилась в емкости из нержавеющей стали. Расход кислоты определяли по расходомеру на емкости серной кислоты. Температура раствора поддерживалась естественной, так как в летнее время температура раствора могла повышаться до 35-40°C.

На рисунке 2.8 приведена схема извлечения урана с применением сорбента АМ(п).

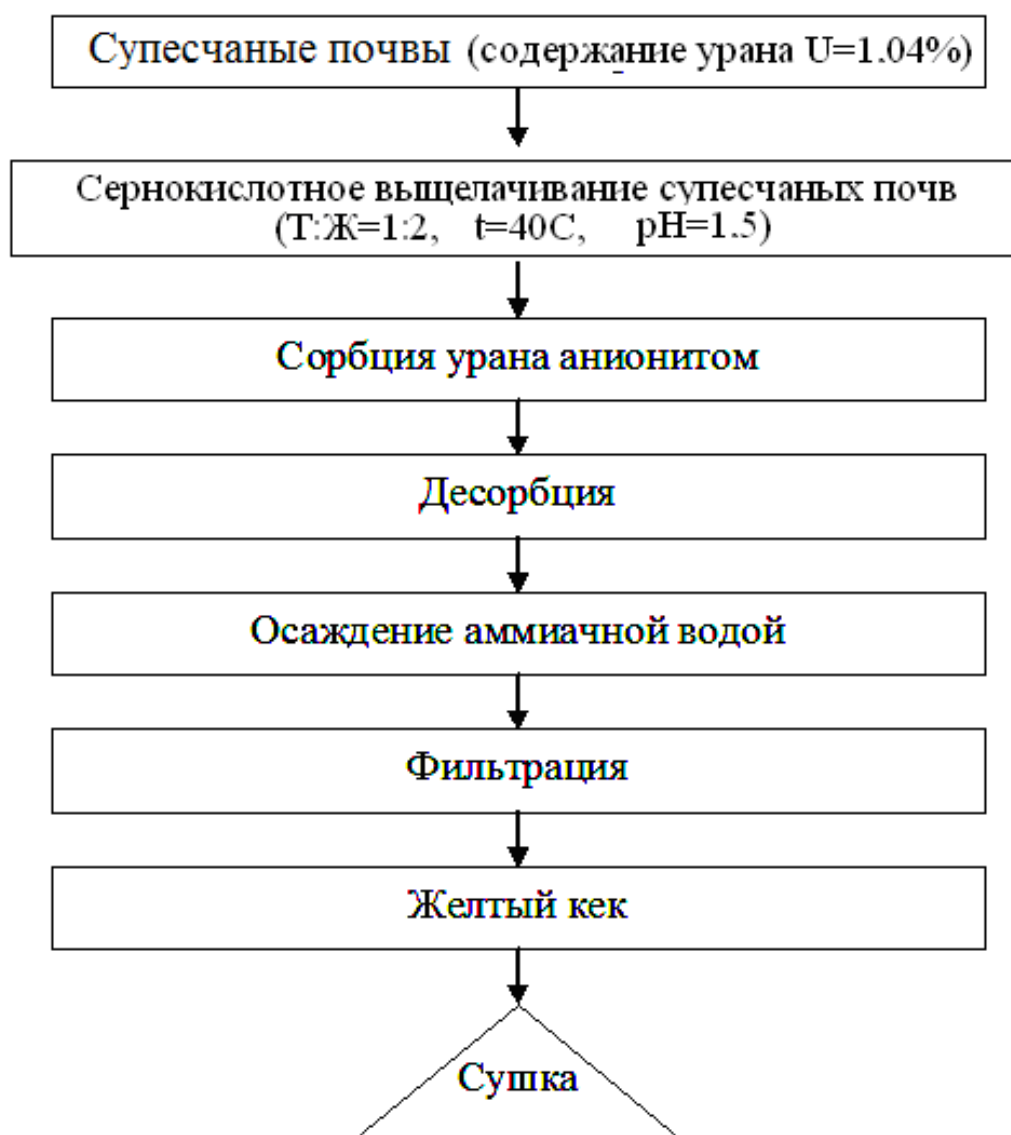
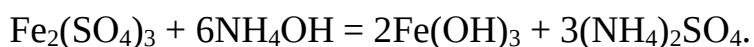
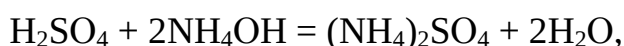
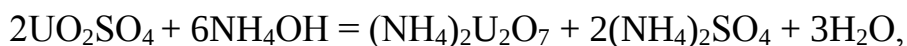


Рисунок 2.8 - Принципиальная технологическая схема извлечения урана из супесчаных почв.

Таким образом, разработана данная принципиальная технологическая схема извлечения урана из супесчаных почв месторождения Киик-Тал Таджикистана, которая включает в себя следующие стадии: сернокислотное разложение, фильтрование, сорбцию, десорбцию и сушку. Предлагаемую технологию можно использовать для извлечения урана, а также для очистки от нежелательных загрязнений шахтных вод.

Уран в растворах представлен в виде солей уранил-сульфата, а примеси состоят в основном из сульфата трёхвалентного железа. В данном технологическом процессе нейтрализацию аммиачной водой растворов можно описать следующими уравнениями:



Чтобы получить хорошо фильтруемый крупный осадок диураната аммония, необходимо в процессе добавления к раствору аммиачной воды соблюдать оптимальные параметры для формирования структуры осадка. Мелкие фракции осадка будут «проскакивать» через фильтр-пресс, иметь высокую влажность осадка и низкую степень заполнения фильтр-пресса.

На осадок и его структуру оказывают влияние различные факторы: температура раствора, наличие в растворе механических взвесей, концентрация компонентов, pH при добавлении аммиачной воды, скорость перемешивания и др., действия которых часто являются неоднозначными и могут привести к различным результатам при, казалось бы, равноценных условиях осаждения двух смежных порций одного и того же раствора. Исходя из этого, необходим постоянный контроль при осаждении диураната аммония, который должен проводиться, как визуально, так и по приборам.

Получение качественного осадка характеризуют два легкоразличимых признака, которые можно различить визуально, это:

- тёмно-жёлтый цвет осадка (мелкокристаллическая структура осадка характеризуется светло-жёлтым цветом);
- наличие быстроосаждающейся фракции (примерно 2-3 мин) в пробе пульпы, при этом происходит осветление раствора (в кружке для пробоотбора).

Температура урансодержащего раствора составляет 35-40°C.

Приборам контролируются следующие основные параметры:

- pH раствора;
- время выдержки pH раствора на каждой стадии;
- температура урансодержащего раствора.

Таким образом, разработана принципиальная технологическая схема выделения U_3O_8 из супесчаных почв.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ШАХТНЫХ ВОД ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

3.1. Исследование сорбционных свойств скорлупы грецкого ореха

Для очистки сточных вод от различных токсических веществ, а также для решения различных прикладных задач используются процессы ионного обмена и адсорбции на твердых сорбентах. В данной области постоянно разрабатываются новые ионообменные материалы (например, селективные катиониты), и новые адсорбенты (высокоэффективные активированные угли) [80, 81].

Известно, что из растительных материалов (косточки плодовых деревьев, древесина и т.п.) можно получать весьма активные адсорбенты, подвергая данное сырье активации и карбонизации. Альтернативой могут служить сорбенты, которые получают обжигом на воздухе растительного сырья. Для улучшения сорбционных свойств данных сорбентов и придания им способности сорбировать по ионообменному механизму ионы металлов, их поверхности в дальнейшем возможно модифицировать. Скорлупа грецкого ореха может выступить сырьём для получения доступных и экономически выгодных бифункциональных сорбентов.

Для исследования сорбционных свойств скорлупы грецкого ореха были выбраны шахтные воды с содержанием урана 23 мг/л, имеющие рН, равное 7.5. Исследования выбранных шахтных вод были проведены при комнатной температуре в динамическом режиме. Содержание урана на входе и выходе определялось химическими анализами.

Насыщенность сорбента металлом определяли по увеличению концентрации урана на выходе колонки. Максимальное насыщение сорбента ураном отмечалось при объеме урансодержащих вод - 4000 мл, пропущенных через 20 г скорлупы ореха (рисунок 3.1).

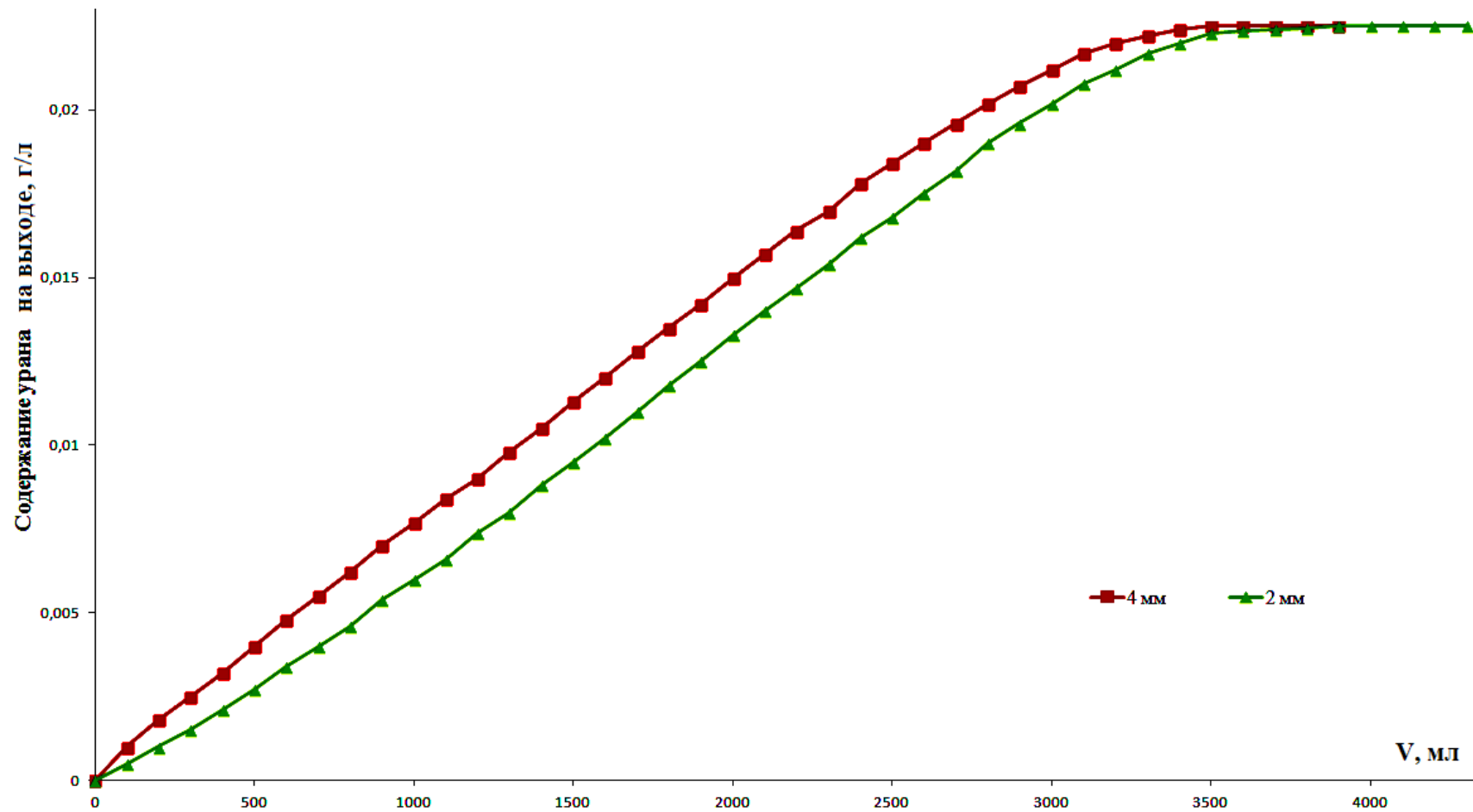


Рисунок 3.1 - Зависимость содержания сорбированного на скорлупе грецкого ореха урана на выходе от объема пропущенной шахтной воды.

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. На активных участках сорбента адсорбированные молекулы удерживались только в течение определённого времени.

Затем насыщенный сорбент подвергали обжигу в течение 1 часа при 600°C и определяли химический состав исходного продукта и продукта после обжига. В таблице 3.1 приведены результаты рентгеноспектрального анализа насыщенного сорбента (скорлупы грецкого ореха) до и после обжига.

Таблица 3.1 - Результаты рентгеноспектрального анализа насыщенного сорбента (скорлупы грецкого ореха) до и после обжига

Пробы	Определяемый элемент, %						
	Sr	Pb	Fe	Mn	Rb	Th	U
исходный продукт	0,53	0,64	7,60	0,27	0,01	не обн.	не обн.
продукт после обжига	0,83	0,87	5,83	0,13	0,18	0,03	9,59

Примечание: Химический состав продуктов до и после обжига определяли с использованием спектрометра «SPECTROSCANMAKS-GF2E»

Процесс сорбции урана из шахтных вод изучали, взяв навески сорбента (скорлупы грецкого ореха) по 20 г, размер фракций составил 2 и 4 мм. После проведения обжига масса золы скорлупы размером 2 мм была равна 0,33 г с содержанием в ней 14,5% урана. Для скорлупы фракции 4 мм масса золы составила 0,11 г с содержанием урана 9,59%. (рисунок 3.2).

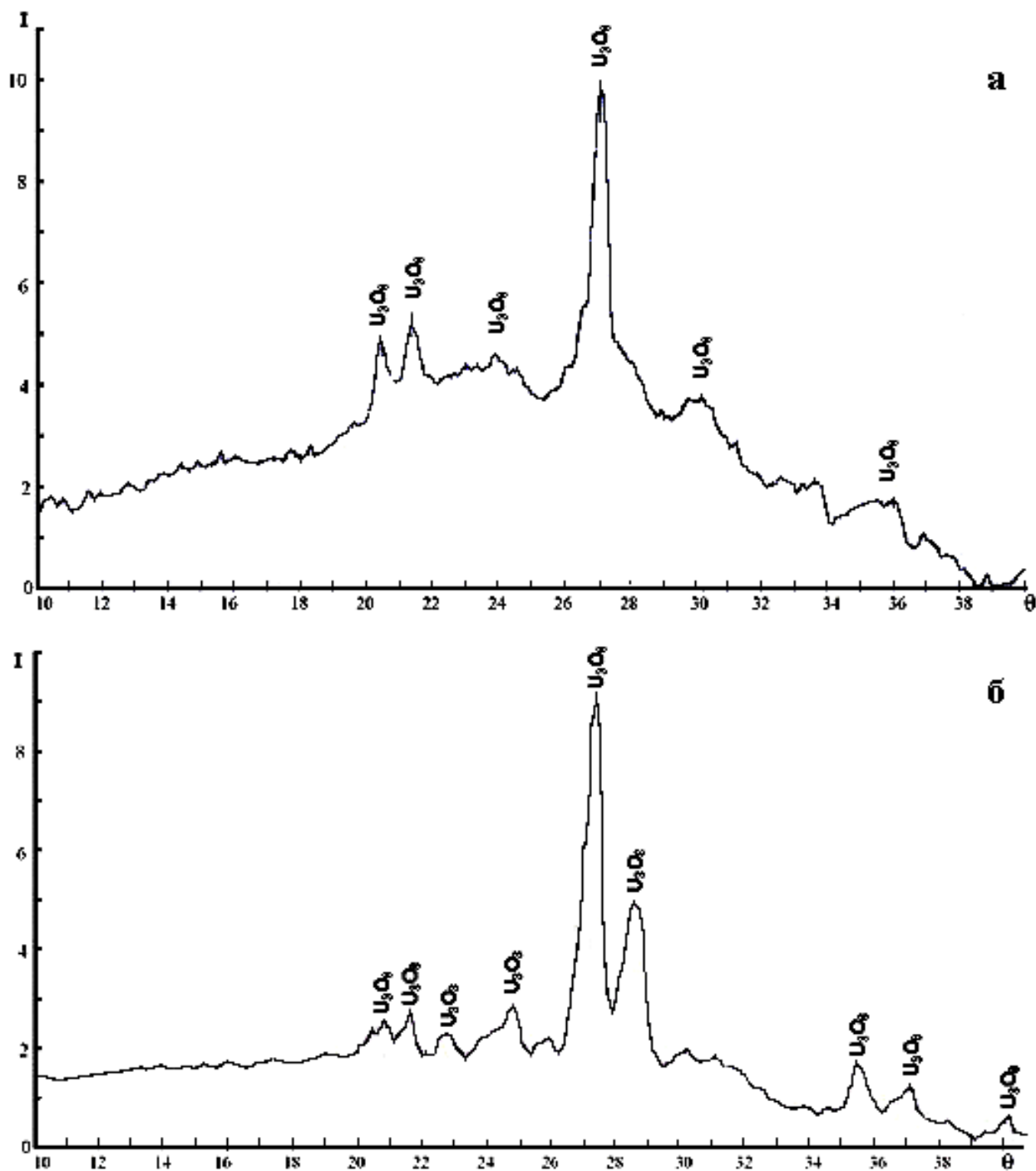


Рисунок 3.2 - Рентгенограмма скорлупы грецкого ореха, насыщенной ураном: а – до обжига; б - продукта после обжига ($T_{\text{обж}}=600^{\circ}\text{C}$).

Для изучения продуктов обжига скорлупы грецких орехов были сняты ИК-спектры поглощения (рисунок 3.3). Из рисунка 3.3 можно сделать вывод, что поверхность исследованных образцов гидрофобная (ИК-спектры сняты на приборе Spectrum 65 FT-IR Spectrometer PerkinElmer).

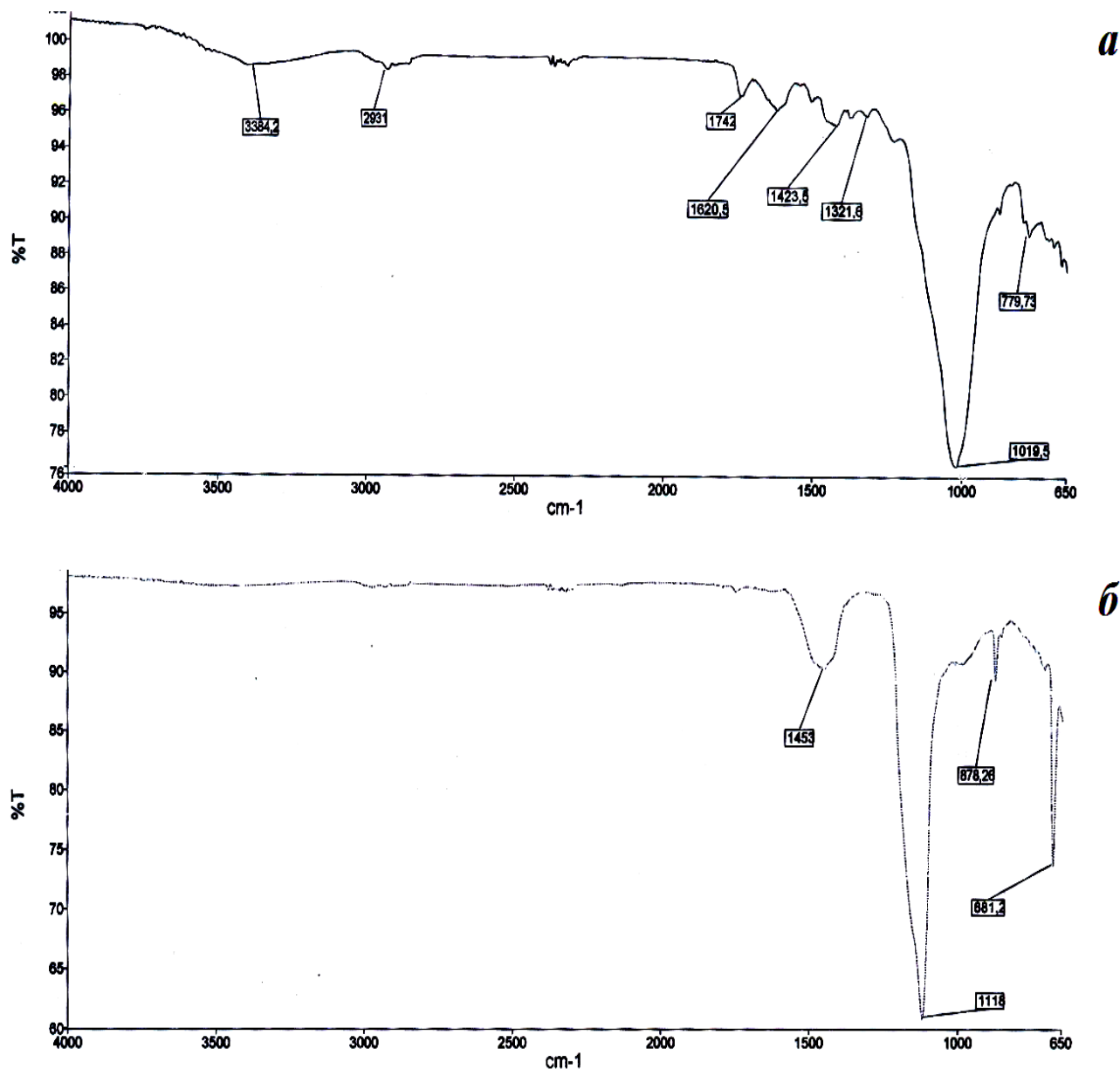


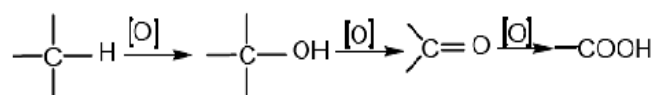
Рисунок 3.3 - ИК-спектр скорлупы грецкого ореха, насыщенной сорбент ураном: а – до обжига; б – после обжига ($T_{\text{обж}}=600^{\circ}\text{C}$).

Отмечено, что в ИК-спектрах присутствуют полосы пропускания деформационных колебаний $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца (1423.5 , 1321.6 и 779.7 см^{-1}), а также характерные полосы пропускания при 2931 см^{-1} , которые

обусловлены валентными колебаниями СН–связей в образованных при обжиге скорлупы алифатических цепях.

Выявлено наличие карбонильной группы алифатических и ароматических, кислот ($\text{-C=O } 1019.5 \text{ см}^{-1}$), лактонов и сложных эфиров. Характерная полоса пропускания в области 3384.2 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ОН-группы.

Термообработанную скорлупу ореха окисляли пероксидом водорода (путем выдержки в окисленной среде 1 час). Механизм окисления реагентами-окислителями термообработанной на воздухе скорлупы представлен следующим уравнением:



Если термообработанную скорлупу не окислять дополнительно реагентами, то равновесие адсорбции устанавливается за 22 часа, у скорлупы, обработанной пероксидом водорода, равновесие устанавливается быстрее – за 15 ч. Результаты сорбции урана на окисленной пероксидом водорода и термообработанной скорлупе грецкого ореха обобщены в таблице 3.2.

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

Таблица 3.2 - Сорбция урана на термообработанной скорлупе грецкого ореха, окисленной H_2O_2 ($\text{U} = 23 \text{ мг/л}$, $\text{pH} = 7.5$)

№ п/п	Объем пропущенного раствора, мл	pH	U, мг/л	% сорбции	Содержание урана в скорлупе, %	
					исходной	насыщенной
1	1100	7.1	18.50	19.6	н/о	0,022
2	550	7.1	22.50	2.2		
3	1000	7.6	23.00	0.00		

3.2. Кинетика сорбции урана на сорбенте из скорлупы грецкого ореха

Для выяснения механизма сорбционного процесса, так и для наиболее эффективной его промышленной реализации крайне важно определение кинетических характеристик процесса сорбции. Из полученных кинетических кривых процесса сорбции устанавливается скорость достижения равновесия, температура и максимальная рабочая ёмкость раствора. Для уточнения технологических режимов извлечения из раствора того или иного элемента необходимо знание лимитирующей стадии процесса. Рассчитанные кинетические параметры технологических процессов также используются при расчёте и проектировании аппаратурных схем.

Процесс ионного обмена, который протекает в гетерогенной системе «твёрдое тело – жидкость» в настоящее время принято рассматривать как совокупность диффузионных и химических процессов, согласно общей теории гетерогенных процессов. Считается, что имеют место следующие стадии, разделённые в пространстве и времени: непосредственно, сама химическая реакция обмена ионами; диффузия из раствора ионов к поверхности зерен сорбента и обратно; диффузия внутри зерна сорбента к ионогенной группе от поверхности. Одним из основных признаков внутридиффузионной кинетики является так же тот факт, что время, необходимое для достижения определённой степени завершенности ионного обмена, прямо пропорционально квадрату радиуса зерна ионита.

На рисунке 3.4 представлена зависимость размеров зёрен ионита на кинетику сорбции урана скорлупой грецкого ореха.

Было также исследовано влияние температуры процесса сорбции урана скорлупой грецкого ореха на кинетику сорбции ионов урана. Результаты исследования приведены на рисунке 3.5.

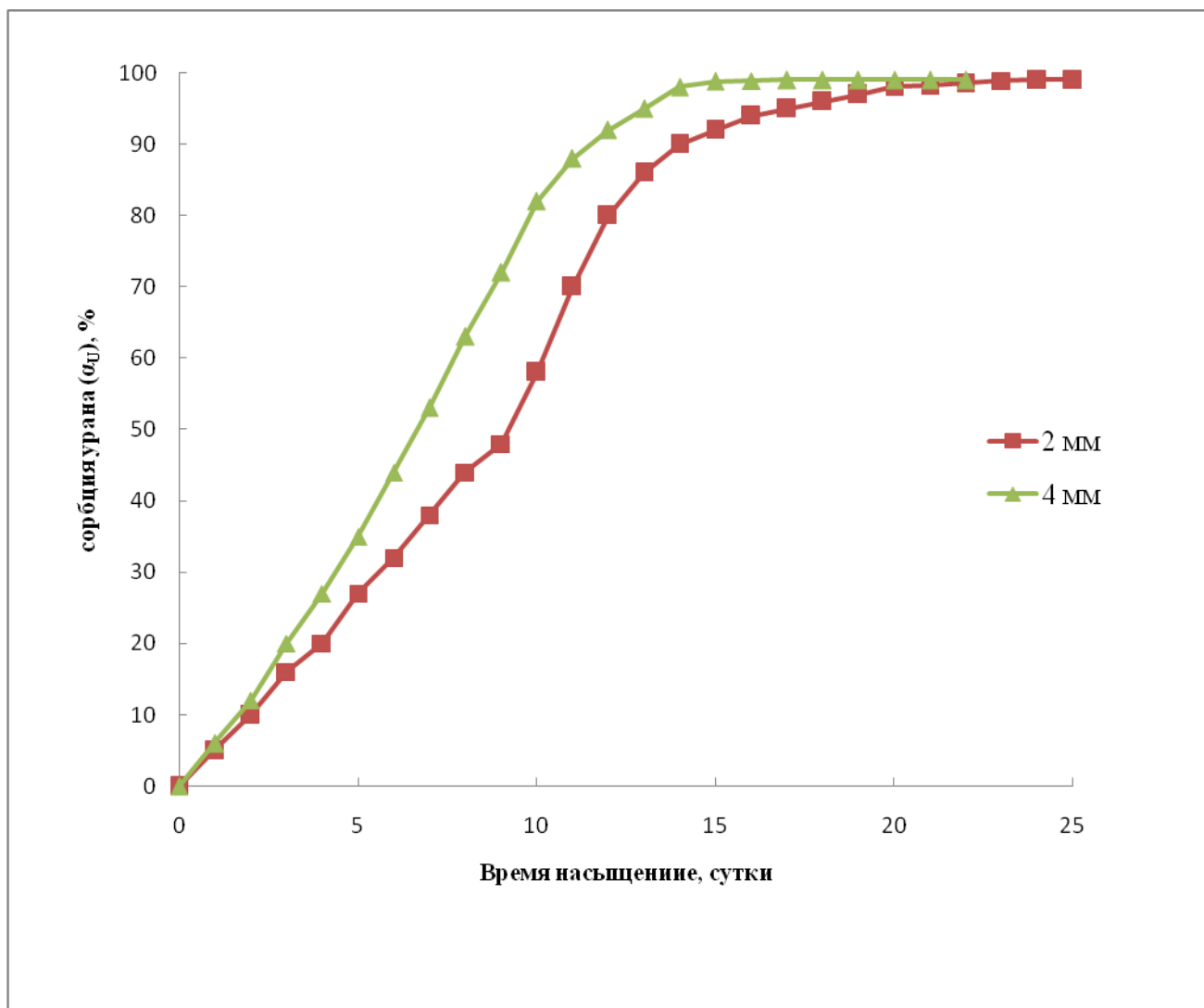


Рисунок 3.4 - Влияние размера зёрен ионита на кинетику сорбции урана скорлупой грецкого ореха.

Из рисунка 3.5 также видно, что процесс сорбции урана протекает в прямолинейной зависимости от температуры процесса. С повышением температуры раствора процесс сорбции значительно возрастает, и сорбция заканчивается на 15-20 сутки. Сорбционная ёмкость равно 3.2 кг/тонну, время полного насыщения составляет 25 суток.

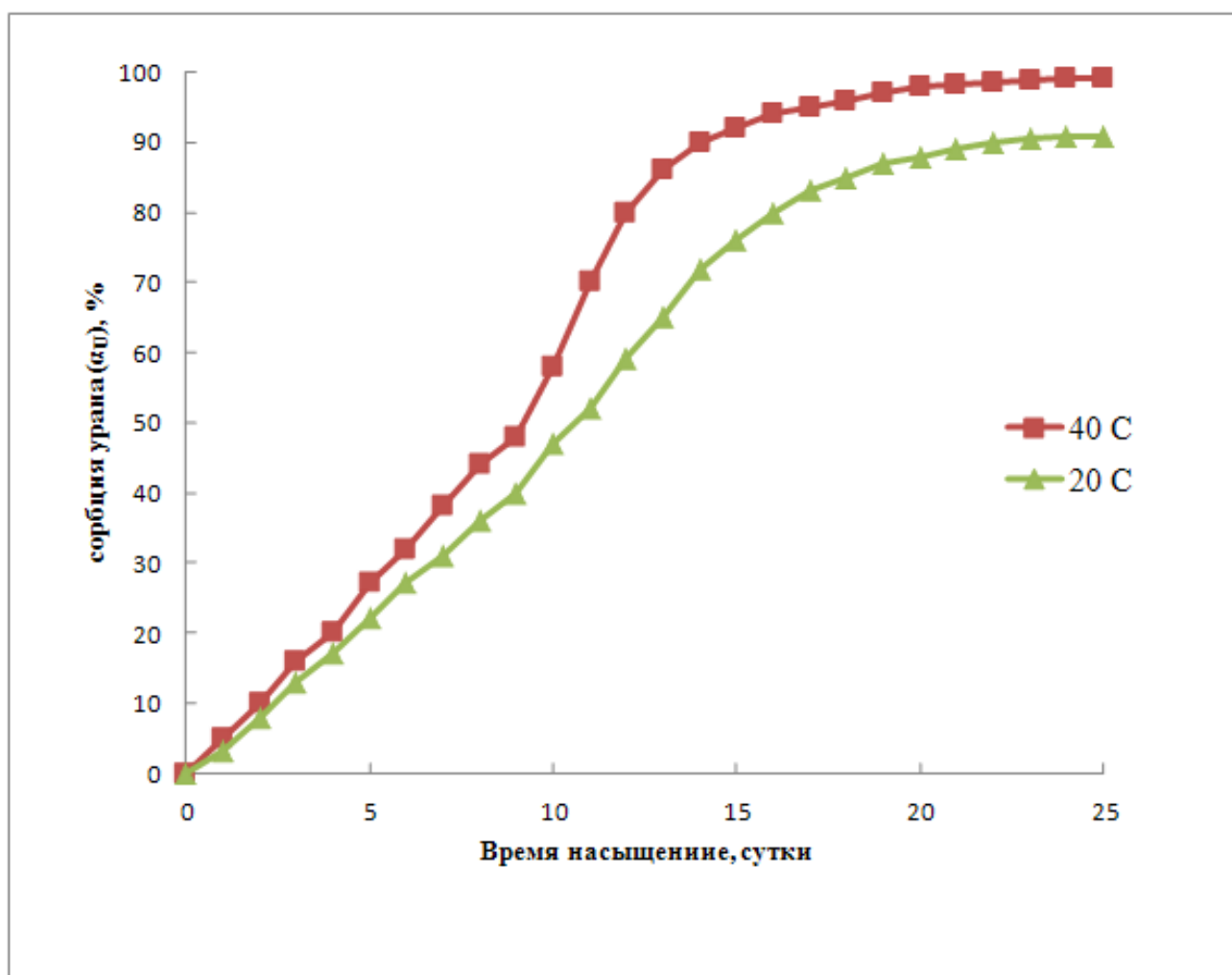


Рисунок 3.5 – Зависимость сорбция урана от продолжительности процесса при температуре 20 и 40 °C

3.3. Исследование сорбционных свойств шишек арчи

При очистке от урана урансодержащих шахтных вод были применены шишки арчи. Известно, что процесс сорбции в динамических условиях имеет повышенные экономические, эксплуатационные и технологические преимущества в сравнении с сорбцией в статических условиях. В статических условиях используется показатель динамической объемной емкости (ДОВЕ), который определяет процесс сорбции и определяет емкость сорбента до начала «проскока» поглощаемых ионов. ДОВЕ рассчитывают по формуле:

$$DOE = \frac{V_R C}{m},$$

где: DOE – динамическая объемная емкость, мг/г;

m – масса навески сорбента, г,

V_R – объем чистой воды, вышедшей от начала опыта до появления растворенного вещества из колонки, л;

C – равновесная концентрация, мг/л.

В динамических условиях процесс сорбции изучали на примере сорбента шишек арчи с размером фракций от 2,5 до 4,0 мм. Исследования проводились в колонке диаметром 16 мм. Колонка заполнялась сорбентом – шишками арчи в количестве 20 г. Исходная концентрация урана составляла 22.5 мг/л при pH, равном 7.8. Результаты насыщения сорбента (шишки арчи) ураном представлены на рисунке 3.6.

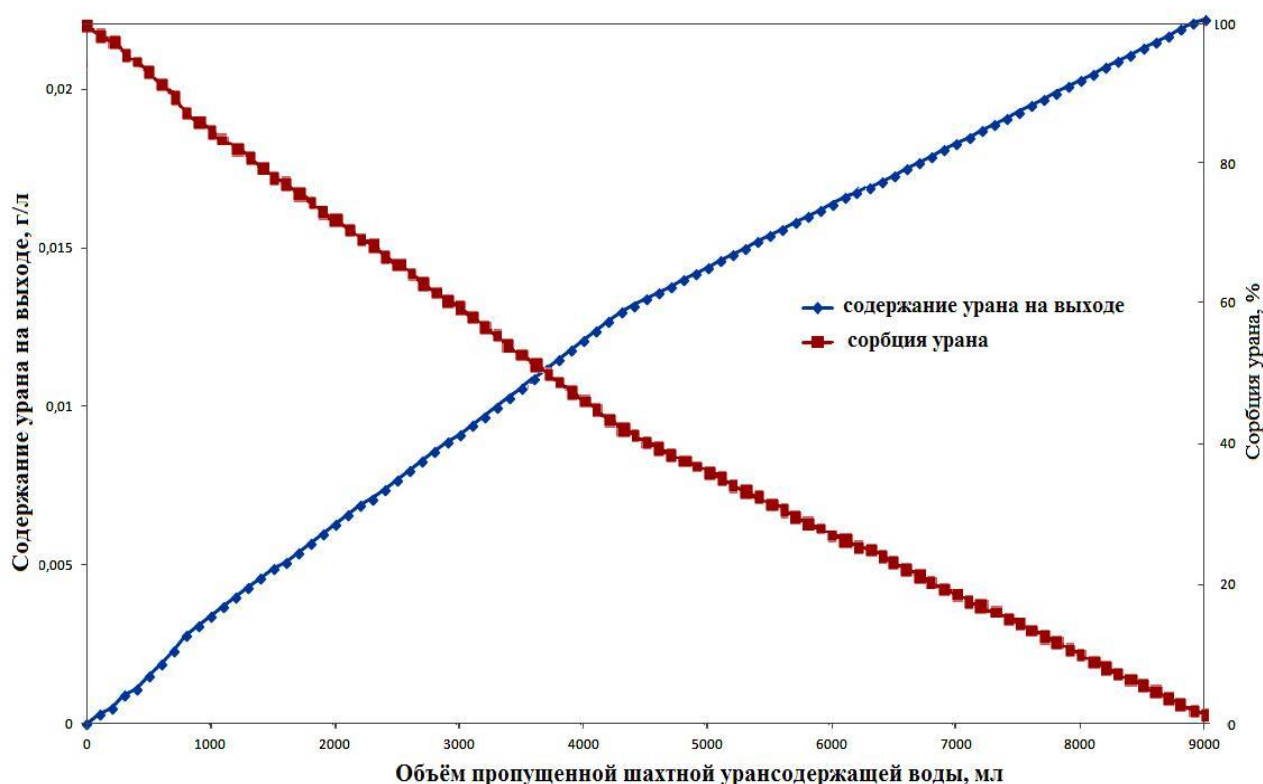


Рисунок 3.6 - Зависимость сорбции урана от содержания урана на выходе и от объема пропущенной воды через шишки арчи.

Отмечается, что наиболее рациональная скорость сорбции составляет 4.0–6.0 мл/мин, а в промышленных условиях линейная скорость составляет 12 л/ч. Динамическая емкость сорбента равна 10 мг/г. Прокалку проводили в течение 1 часа при 600°C. Содержание урана в золе было равно 14,86%.

На рисунках 3.7 и 3.8 представлены результаты рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализа насыщенных ураном шишек арчи, исследования проводились при сравнении спектров до– и после обжига. Отнесения полос поглощения представлены в таблице 3.3.

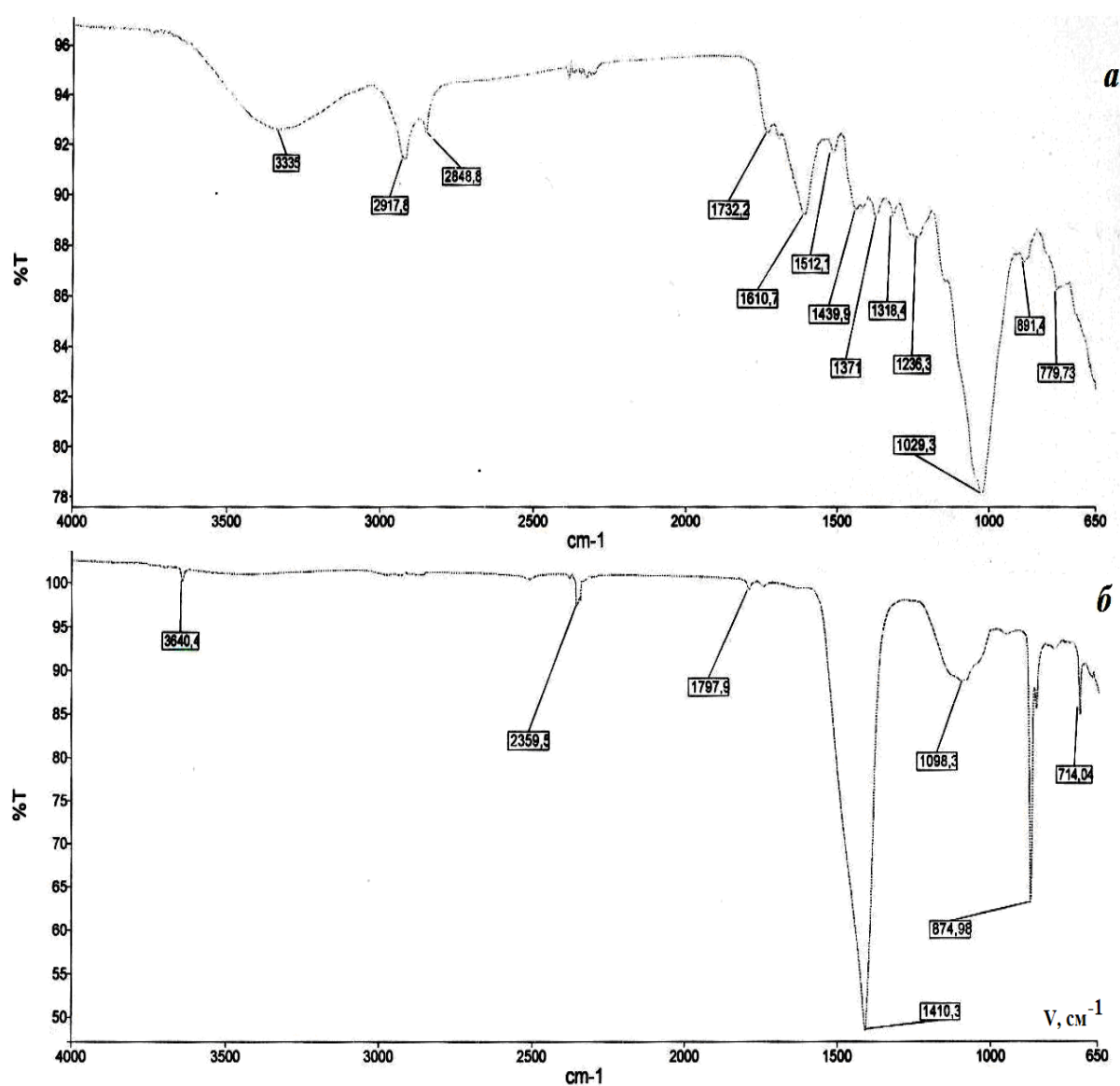


Рисунок 3.7 - ИК-спектр шишек арчи, насыщенных ураном:

а – до обжига; б – после обжига ($T_{\text{обж}}=600^{\circ}\text{C}$).

Таблица 3.3 - Отнесение полос поглощения

Частота, см^{-1}	Отнесение полос
1610, 1520, 1512	Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ -групп бензольного кольца
1490, 1440, 1410	Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ -групп бензольного кольца, деформационные колебания CH_2 -групп
1371, 1318, 1236	Деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ -групп, CH_2 -, CH_3 -групп
1098, 1040, 1029	Плоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ -групп дизамещенного бензольного кольца
891, 874, 860	Проявляются валентные колебания связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ и деформационные колебания связей $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$

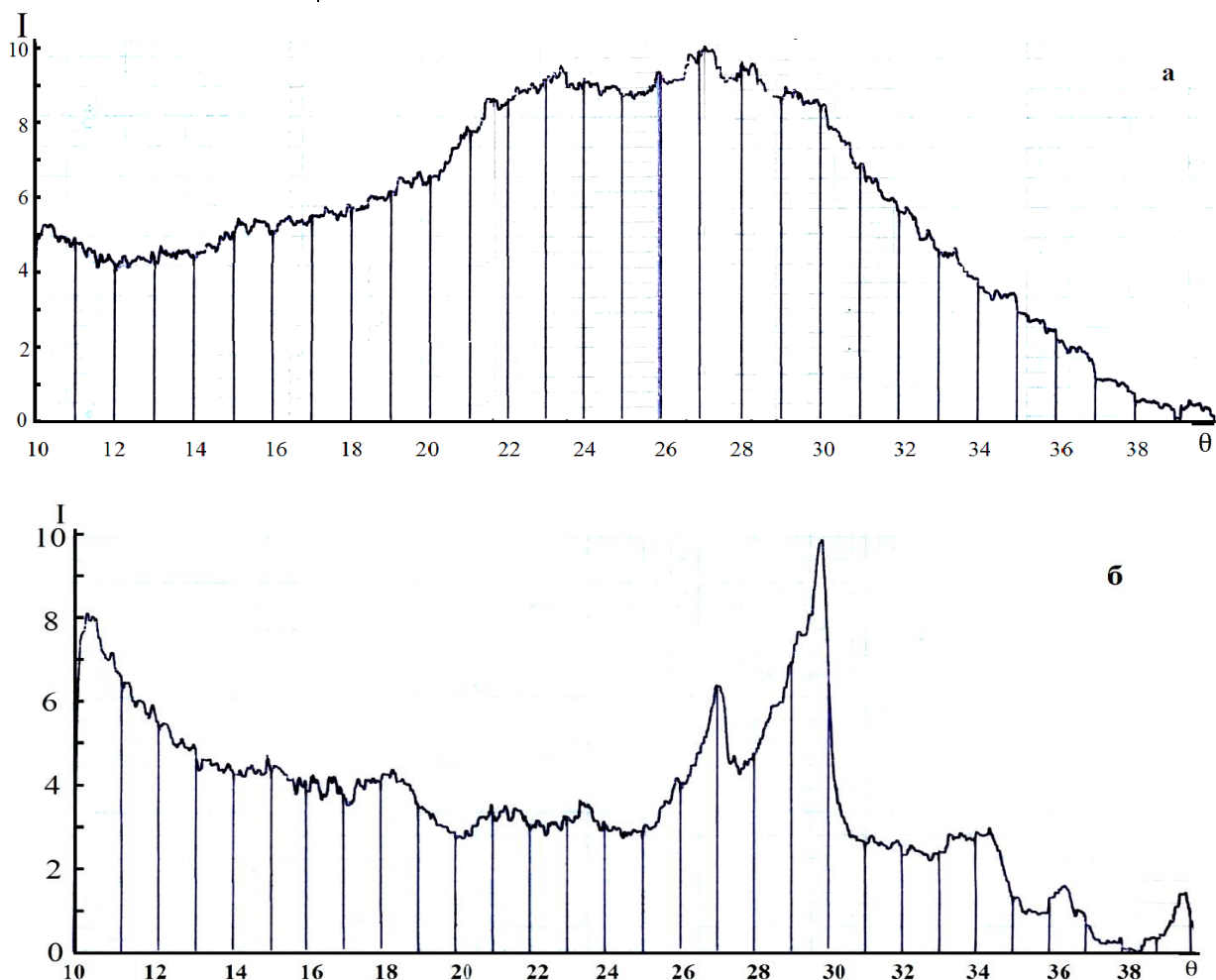


Рисунок 3.8. - Рентгенограмма шишек архи, насыщенных ураном:

а – до обжига; б - продукта после обжига ($T_{\text{обж}}=600^\circ\text{C}$).

Таким образом, был исследован сорбционный процесс шишек арчи, который показал эффективность их применения для сорбции из шахтных вод урана. При применении данного процесса параллельно решаются две важные задачи: извлечение урана, которое, как следствие, приводит к снижению его отрицательного влияния на состояние окружающей среды.

3.4. Исследование сорбционных свойств шишек сосны

Отмечается, что наряду со скорлупой урюка использование в качестве природного сорбента шишек сосны позволит решить экологическую задачу по утилизации отходов, найти дополнительный источник дохода, а также расширить сырьевую базу производства сорбентов.

Учитывая важность решаемых задач, для исследования сорбционных свойств шишек сосны взяты шахтные воды с рН, равном 7.5 и содержанием урана 23 мг/л. Лабораторные исследования проводились при комнатной температуре в динамическом режиме. На входе и выходе содержание урана контролировалось химическим анализом. На рисунке 3.9 представлена зависимость содержания урана на выходе от объема пропущенной воды через шишки сосны.

Изотерму (*лэнгмюровского типа*) можно разделить на три участка. Участок I является прямолинейным и определяет такое состояние системы, при котором когда поверхность адсорбента свободна в значительной степени. На данном участке величина адсорбированного вещества находится в прямой зависимости от его равновесной концентрации. Участок III является горизонтальным и прямолинейным, почти соответствует повышенной равновесной концентрации и описывает адсорбцию в условиях, когда поверхность адсорбента насыщена ураном почти полностью. Количество вещества, сорбированного на сорбенте, уже практически не зависит от пропущенного урансодержащего раствора. Криволинейный участок II является промежуточной стадией.

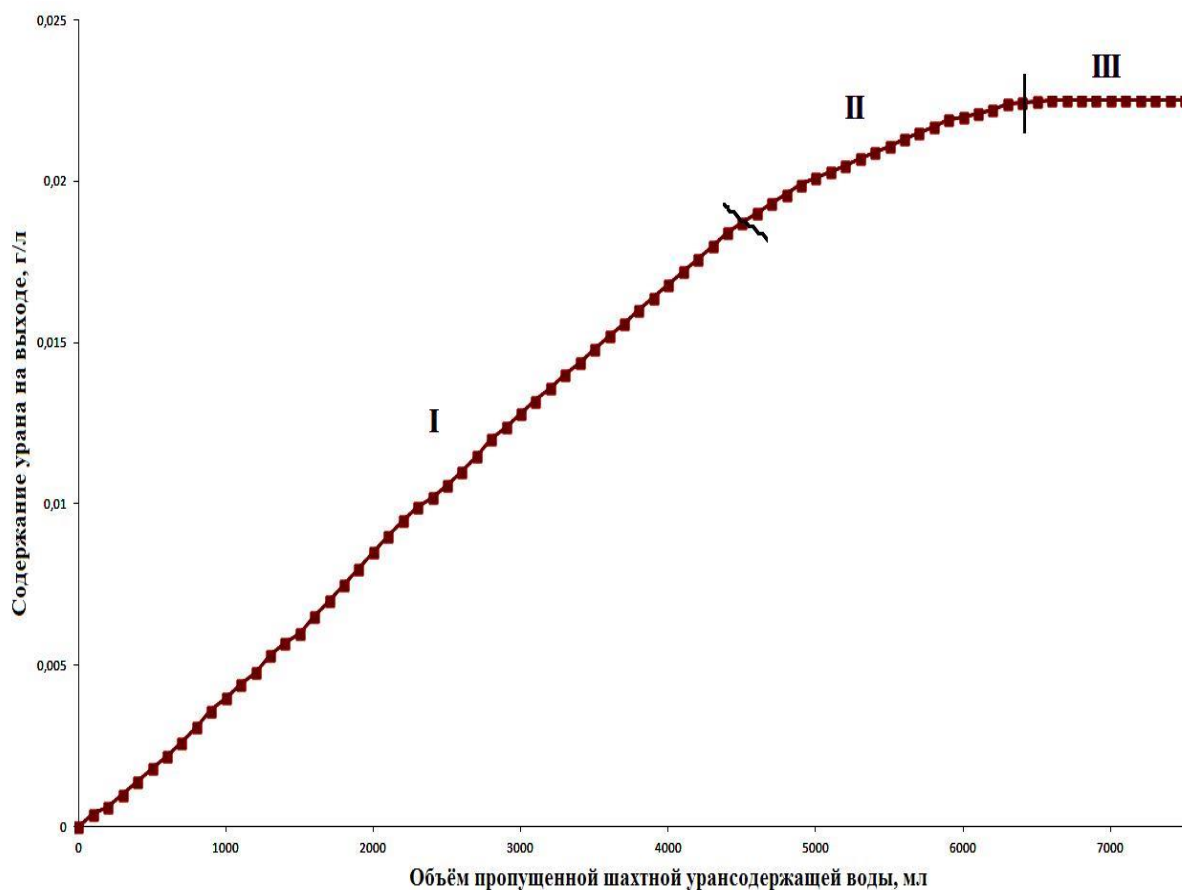


Рисунок 3.9 - Зависимость содержания урана на выходе от объема пропущенной воды через сорбент шишки сосны.

Проведенными исследованиями выявлено, что вода, содержащая уран (объемом до 1000 мл), которая пропущена через сорбент (шишки сосны массой 20 г) на выходе имеет очень низкое содержание урана. Что, вероятно, связано с активным насыщением ураном сорбента. На выходе колонки отмечается повышение концентрации урана, что свидетельствует о насыщенности сорбента металлом. Максимальное насыщение ураном сорбента отмечается при пропускании 6600 мл урансодержащих вод через 20 г шишек сосны. Далее сорбент, насыщенный ураном, подвергался обжигу в течение 1 часа при 600°C. Химический состав продукта обжига определяли с использованием спектрометра «SPECTROSCANMAKS-GF2E» (рентгеновская трубка: БХ-7, Ag. Параметры трубки: напряжение 40 кВ, ток 100 мкА. Детектор – напряжение 1586 В) (таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Результаты рентгеноспектрального анализа сорбента до и после обжига

Наименования проб	Определяемый элемент, %						
	Sr	Pb	Fe	Mn	Rb	Th	U
сорбент до обжига	0,42	0,60	6,69	0,396	0,03	0,0014	0,001
продукт после обжига	0,62	0,74	1,68	не обн.	0,19	0,007	10,60

При проведении обжига образцов вес исходного продукта уменьшался от 20 г до 0.77 г (вес урановой золы). Содержание урана в золе составило 10.6% (рисунок 3.10).

Таким образом, показано, что в качестве сорбента для извлечения урана из ураносодержащих шахтных вод возможно использование шишек сосны.

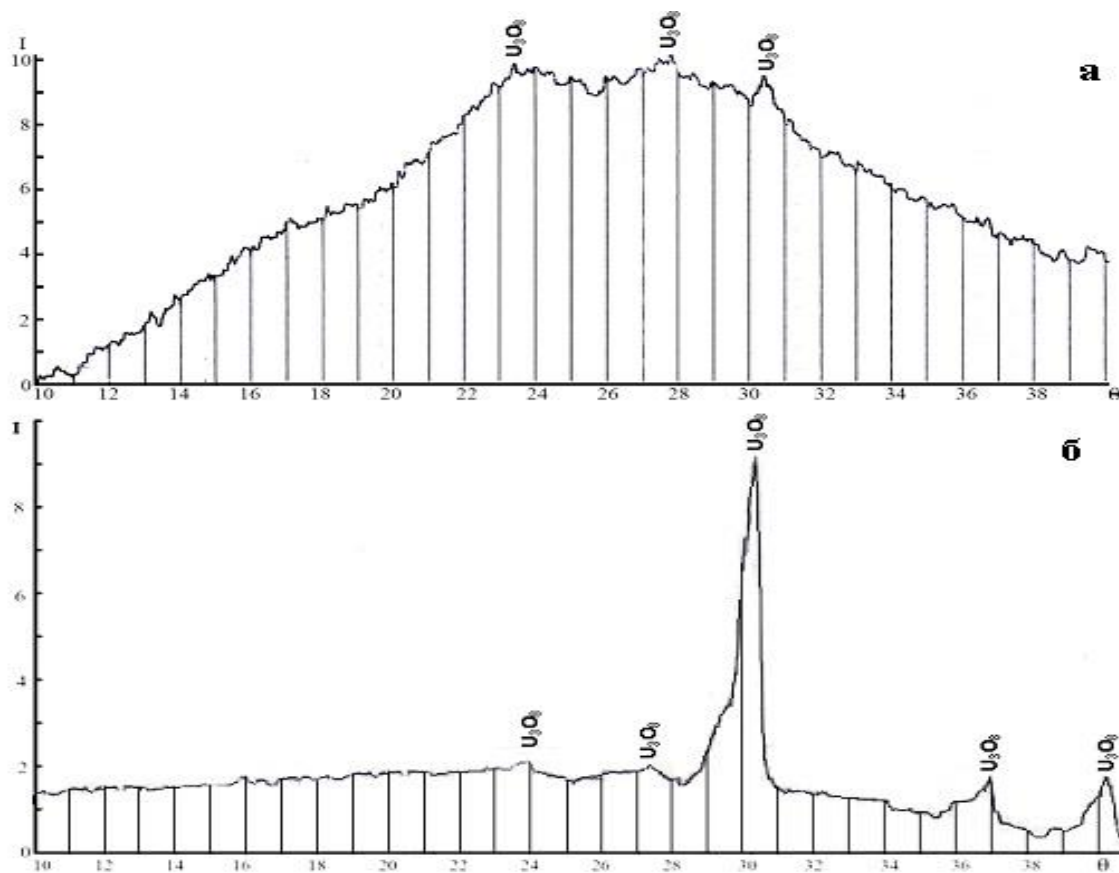


Рисунок 3.10 - Рентгенограмма сорбент шишек сосны, насыщенных ураном:

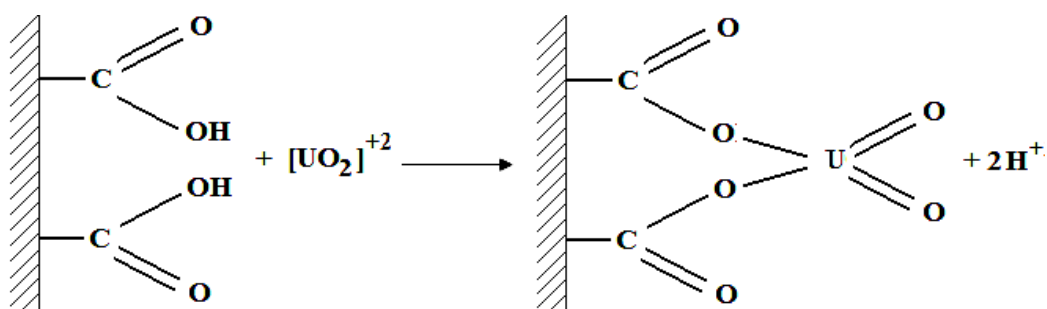
а – до обжига; б - продукта обжига ($T_{обж}=600^{\circ}C$).

3.5. Кинетические закономерности сорбции ионов урана природными сорбентами

Во всех экспериментах исходная концентрация урана составляла 23 мг/л. Известно, что ионообменный процесс чаще всего лимитируется или внешнедиффузионным режимом - диффузией извлекаемых частиц в растворе, или гелевой или внутридиффузионной кинетикой, происходящей в зернах сорбента. В случае пленочной кинетики скорость процесса зависит от перемешивания и снижается с возрастанием размера частиц.

Также на скорость протекания процесса оказывает влияние размер частиц сорбента, что дает возможность однозначно предположить тип кинетики - диффузионный.

В процессе сорбции величина pH раствора достоверно снижалась (pH шахтных вод до сорбции равен 7.5, а после сорбции - 7.1). Этот факт, одновременно с вытеснением водорода с ионами урана с поверхности сорбента, доказывает, что сорбция катионов металлов имеет ионообменный характер. Химизм ионного обмена можно представить следующей схемой:



Экспериментально установлено, что сорбент (предварительно окисленный), может по ионообменному механизму сорбировать ионы урана. Определены емкости биосорбентов из растительного сырья и время их насыщения, результаты исследований приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Сравнительная характеристика природных сорбентов

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

Из таблицы 3.5 видно, что сорбент из шишек арчи имеет самое длительное время насыщения (90 дней), чем сорбенты из скорлупы грецкого ореха и шишек сосны.

Из проведенных исследований видно, что сорбент из шишек сосны за один тот же период времени (90 дней) превосходит перечисленные выше природные сорбенты.

3.6. Очистка шахтных вод месторождения Киик-Тал от урана

3.6.1. Очистка шахтных вод с применением сорбента из скорлупы грецкого ореха

Результаты, полученные на модельных растворах, подтверждены на реальном объекте. Исходную шахтную воду (с содержанием урана 23 мг/л и pH=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 крупностью частиц $d = 1$ мм. В течение ~1 месяца через сорбент пропускали урансодержащие шахтные воды. Ход очистки воды от урана контролировался химическими методами. Результаты исследования обобщены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Химический состав проб до и после очистки шахтных вод
месторождения Киик-Тал Таджикистана

№ п/п	Наименование определений	Содержание, мг/л		ПДК
		до сорбции	после сорбции	
1	Общая жѐсткость	16.8* мг-экв/л	13.3 мг-экв/л	не более 7.0 мг-экв/л
2	Щѐлочность	2.7		-
3	Мутность	0.4		1,5 мг/дм ³
4	Цветность град.	5.0		20 градусов
5	рН	7.5	7.1	6.0-9.0
6	Хлориды	131.13	120.5	не более 350 мг/л
7	Сульфаты	780.0*	742.3	не более 500 мг/л
8	Кальций	228.0	206.0	30-140 мг/л
9	Магний	66.0	36.0	20-85 мг/л
10	Нитриты	следы	1.82	30 мг/л
11	Нитраты	8.13	31.3	не более 45.0 мг/л
12	Аммиак	следы	3.0	20 мг/дм ³
13	Железо	0.81*	0.28	не более 0.3 мг/л
14	Сухой остаток	1717.0	1580.0	не более 1000 мг/л
15	Цинк	не обнар.		не более 5.0 мг/л
16	Медь	0.0012		не более 1.0 мг/л
17	Фтор	2.2*		1,5 мг/л
18	Фосфаты	0.41		3,5 мг/дм ³
19	Уран	23*	1.8	не более 1.8 мг/л
20	Марганец	0.0012		не более 0.1 мг/л
* Превышения санитарно допустимой нормы.				

После насыщения скорлупу с содержанием 3.2 кг/т обжигали при температуре 550-600°C в специальной обжиговой печи. Объем урансодержащей золы при обжиге уменьшился в 40-50 раз, а содержание в ней урана увеличилось до 14.52% или 145.2 кг/т.

Таким образом, полученную урансодержащую золу растворяли при температуре 50°C в серной кислоте и нейтрализовали до pH 2.4-2.6 природным известняком. Затем фильтровали нейтрализованную массу и кек после отмывки чистой водой отправляли в хвостохранилищ. Регенерат осаждали до полного осаждения из раствора урана 20% аммиачной водой. По окончании процесса осаждения весь полученный объем фильтровали и получали желтый кек. Маточники после фильтрации направляли тоже в хвосты.

3.6.2. Очистка шахтных вод с применением промышленного сорбента

АМ(п)

В следующем эксперименте в качестве сорбента урана выбран анионит АМ(п). При проведении исследования воды, вытекающие из шахты, собирали в отстойник для того, чтобы смола не загрязнялась механическими примесями. После отстаивания шахтные воды фильтровали. Твердую часть продукта отправляли на переработку, а фильтрат подкисляли серной кислотой до pH 2.5-3. В этой среде максимальное извлечение урана составило 98.2%. Данная технологическая схема очистки шахтных вод от урана приведена на рисунке 3.11.

При исследовании маточников на содержание урана отмечено, что в них отсутствует уран. Время контакта раствора со смолой для сорбента составляло не менее 5 мин, поэтому в колонне высотой 1250 мм скорость подачи шахтных вод составляет не более 0.3 м/час. При насыщении смолы ураном в колонне подача воды прекращалась, после чего производили разгрузку сорбента, насыщенного ураном, из колонны.

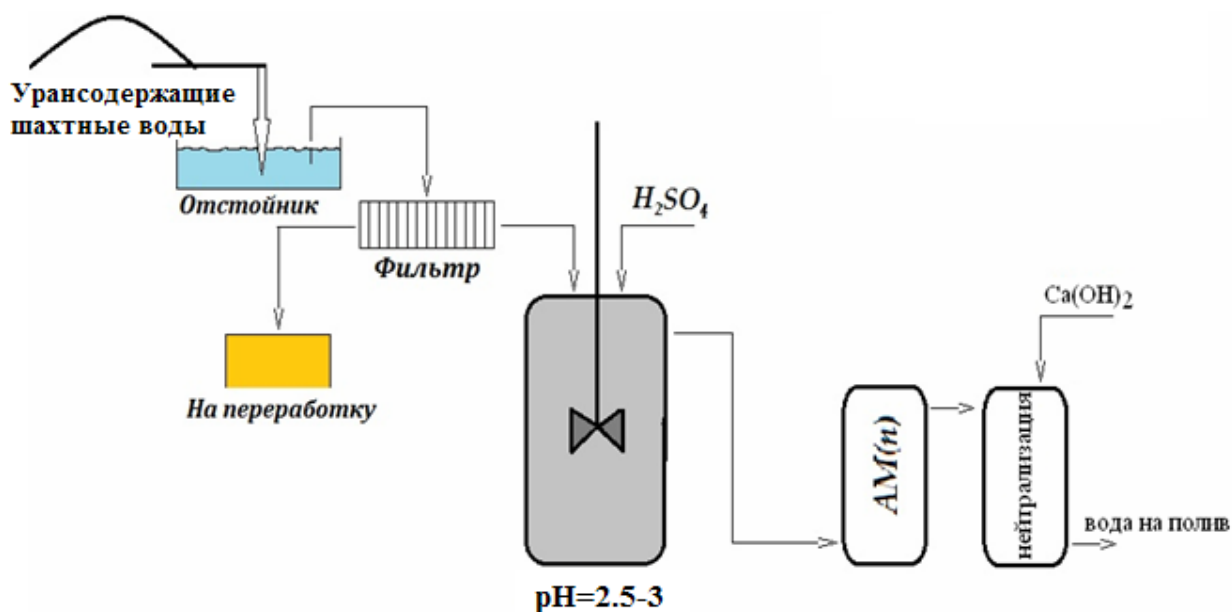


Рисунок 3.11 - Технологическая схема очистки шахтных вод от урана.

Так как рН среды воды после сорбции ещё остается кислой, её необходимо нейтрализовать, чтобы не загрязнить почву и окружающую среду. В нашем случае для нейтрализации воды использовали природный известняк и известь. Ионы кальция, реагируя с сульфат-ионами, образуют гипс и вода нейтрализуется до рН=7.

Таким образом, показана возможность использования наряду с промышленными сорбентами местных природных материалов – скорлупы грецкого ореха, шишек арчи 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ласкорин, Б.Н. Добыча и переработка урановых руд в СССР / Б.Н. Ласкорин, В.А. Мамилов, Ю.А. Корейшо // Nuclear power experience. - Vienna. - 1983. -V.3. - P.437-449.
2. Ковда, Г.А. Технология переработки урановых руд в СССР / Г.А. Ковда, Б.Н. Ласкорин, Б.В. Невский // Советская атомная наука и техника. – М.: Атомиздат, 1987.
3. Ласкорин, Б.Н. Безотходная технология переработки минерального сырья / Б.Н. Ласкорин, Л.А. Барский, В.З. Персиц. – М.: Недра, 1984. - 276 с.
4. Разыков, З.А. Урановые месторождения Таджикистана / З.А. Разыков, Э.Г. Гусаков, А.А. Марущенко и [др.]. – Худжанд: ООО «Хуросон», 2001. - 212 с.
5. Отчет о результатах деятельности по проекту МАГАТЭ RER 9/086 «Безопасность управления отходами добычи и переработки урановых руд в странах Центральной Азии». – Вена, 2007.
6. Хакимов, Н. О возможности извлечения урана из шахтных вод месторождения Киик-Тал Таджикистана / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. - №9-10. -С.100-104.
7. Хакимов, Н. Физико-химические и технологические основы переработки отходов урановой промышленности / Н. Хакимов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов // Под ред. У.Мирсаидова. - Душанбе: Дониш, 2011. -120 с.
8. Производство жёлтого кека и фторидов урана / Материалы совещания Консультативной группы. – Париж, 1979.
9. Значение минералогии в разработке технологических схем процессов переработки урановых руд / Серия технических докладов. - 1980. - №196.
10. Переработка урановой руды / Материалы совещания Консультативной

группы. – Вашингтон, окр. Колумбия, 1975.

11. Получение урана / Материалы симпозиума. – Сан-Пауло, 1970.
12. Переработка низкосортных урановых руд / Материалы совещания специалистов. – Вена, 1966.
13. Сейдель, Д.К. Ядерный топливный цикл / Д.К. Сейдель. – Бюллетень МАГАТЭ. -Т.23. -№2.
14. Нестеров, Ю.В. Сырьевая база атомной промышленности. События, люди, достижения / Ю.В. Нестеров, Н.П. Петрухин // Под общей редакцией Н.П. Петрухина. – М.: ООО «ПАИС-Т», 2015. - С.72-118.
15. Андреева, О.С. Природный и обогащённый уран. Радиационно-гигиенические аспекты / О.С. Андреева, В.И. Бадьин, А.Н. Корнилов. – М.: Атомиздат, 1979. - С.164-174.
16. Громов, Б.В. Введение в химическую технологию урана: Учебник для вузов / Б.В. Громов. – М.: Атомиздат, 1978. - 336 с.
17. Шилина, А.С. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента / А.С. Шилина, В.К. Милинчук // Сорбционные и хроматографические процессы. -2010. -Т.10. -Вып.2. - С.237-245.
18. Мясоедова, Г.В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // Российский химический журнал. -2006. -Т.50. -№ 5. - С.55-61.
19. Ласкорин, Б.Н. Сорбция урана из пульп и растворов / Б.Н. Ласкорин // Атомная энергия. -1960. -Т.9. -№4. - С.286-296.
20. Бекман, И.Н. Уран / И.Н. Бекман. – М.: МГУ, 2009. - 300 с.
21. Анионообменная сорбция урана (VI) из концентрированных карбонатных растворов солей / А.А. Ахунова, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин, М.А. Михайленко // Известия СПбГТИ(ТУ). -2014. -№23. - С.13-15.
22. Шилина, А.С. Сорбционные свойства нового типа алюмосиликатного

- сорбента / А.С. Шилина, В.К. Милинчук // Известия вузов. Ядерная энергетика. -2008. -№3. - С.24-30.
23. Шилина, А.С. Исследование сорбционных свойств термостойкого алюмосиликатного сорбента / А.С. Шилина, В.К. Милинчук // Известия вузов. Ядерная энергетика. -2009. -№3. - С.58-65.
 24. Егоров, Ю.В. Ионный обмен в радиохимии / Ю.В. Егоров, С.Б. Макарова. – М.: Атомиздат, 1971. - 406 с.
 25. Неорганические сорбенты. Ионный обмен / В.В. Вольхин, Ю.В. Егоров, Ф.А. Белинская и [др.]. – М.: Наука, 1981. - С.25-44.
 26. Литвиненко, В.Г. Сорбционное извлечение урана с использованием анионообменных смол различного состава / В.Г. Литвиненко // Горный журнал. -2003. -№11.
 27. Сорбционное извлечение смесей радионуклидов из природных вод и технологических растворов / И.А. Тарковская, Л.С. Антонова, В.Е. Гоба [и др.] // Журнал прикладной химии. -1995. -Т.68. - С.624-629.
 28. The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: a soil chemical approach. 3: A soil chemical test to predict the potential effectiveness of zeolite amendments / E. Valcke, M. Vidal, A. Cremers, J. Ivanov, G. Perepelyatnikov // Zeolites. -1997. -№18. - P.218-224.
 29. Valcke, E. The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: a soil chemical approach. 4: A potted soil experiment to verify laboratory, based predictions / E. Valcke, A. Elsen, A. Cremers // Zeolites. -1997. -№18. - P.225-231.
 30. Тарасевич, Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич. – Киев: Наукова Думка, 1981. - 198 с.
 31. Development of scintillating extraction media for separation and measurement of charged particleemitting radionuclides in aqueous solutions. Radioactivity and Radio / T.A. Devol, J.E. Roane, J.M. Williamson [et all] // Chemistry. -2001. -V.11. -№1. - P.34-46.

32. Рябчиков, Б.Е. Новый способ очистки жидких радиоактивных отходов ионным обменом / Б.Е. Рябчиков, Ю.Е. Корзина, С.Ю. Ларионов // 4 молодежная научно-практическая конференция «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы»: тезисы докладов. -Озерск, 18-20 апреля 2007 г. – Озерск: ФГУП ПО «Маяк», 2007. - С.109-111.
33. Свитцов, А.А. Введение в мембранную технологию / А.А. Свитцов. – М.: Де-Ли принт, 2007. - 208 с.
34. Маслов, А.А. Технология урана / А.А. Маслов. – Томск, ТПУ, 2007. - 97 с.
35. Chernyaev, A. Direct methods for radionuclides measurement in water environment / A. Chernyaev, I. Gaponov, A. Kazennov // J. Environm. Radioactiv. -2004. -V.72. - P.187-194.
36. Тананаев, И.Г. Уран / И.Г. Тананаев. – М.: НИЯУ МИФИ, 2011. - 92 с.
37. Kimura, T. A simple and rapid method of collecting radionuclides from rain water / T. Kimura, T. Hamada // Anal. Chim. Acta. -1980. -V.120. - P.419-422.
38. Мясоедова, Г.В. Хелатообразующие сорбенты / Г.В. Мясоедова, С.Б. Саввин. – М.: Наука, 1983. - 171 с.
39. Пивоваров, Ю.П. Радиационная экология / Ю.П. Пивоваров, В.П. Михалев. – М.: Изд. центр «Академия», 2004. - 240 с.
40. Тураев, Н.С. Химия и технология урана / Н.С. Тураев, И.И. Жерин // Под ред. А.М.Чекмарева. – М.: Руда и металлы, 2006. - 396 с.
41. Кузнецов, Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щебетковский, А.Г. Трусков. – М.: Атомиздат, 1974. - 360 с.
42. Комаров, В.С. Адсорбенты и их свойства / В.С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1977. - 248 с.
43. Мирсаидов, И.У. Исследование сорбционных свойств скорлупы урюка / И.У. Мирсаидов, Н. Хакимов, Х.М. Назаров // Доклады АН Республики

Таджикистан. -2007. -Т.50. -№1. - С.46-50.

44. Кинетика процесса сорбции урана скорлупой урюка / Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов, Н. Хакимов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2007. -Т.50. -№6. - С.532-535.
45. Извлечение урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности / Н. Хакимов, И.У. Мирсаидов, Б.Б. Баротов, Х.М. Назаров // Доклады АН Республики Таджикистан. -2007. -Т.50. -№8. - С.703-706.
46. Хакимов, Н. Использование местных материалов в качестве сорбента для извлечения урана из сточных шахтных и технических вод горнодобывающих предприятий / Н. Хакимов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров // Горный журнал. -2011. -№12. - С.60-62.
47. Совершенствование технологии сорбционного извлечения урана из пульп и растворов / В.Г. Литвиненко, Д.Г. Тупиков, В.Г. Шелудченко, В.С. Филоненко // Горный журнал. -2008. -№8. - С.62-64.
48. Германов, А.И. Уран в природных водах. Основные черты геохимии урана / А.И. Германов. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. - С.290-336.
49. Кисляков, Я.М. Гидрогенное рудообразование / Я.М. Кисляков, В.Н. Щеточкин. – М.: Геоинформмарк, 2000. - 610 с.
50. Кондратьева, И.А. Инфильтрационные урановые месторождения в мезозойских речных палеодолинах Западной Сибири. Уран на рубеже веков: природные ресурсы, производство, потребление / И.А. Кондратьева, М.В. Нестерова. – М.: Изд-во ВИМСа, 2002. - С.144-158.
51. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. – М.: Наука, 2004. - 677 с.
52. Лаверов, Н.П. Урансодержащие полиэлементные экзогенные эпигенетические месторождения: условия образования и источники металлов, извлекаемых методами подземного выщелачивания / Н.П. Лаверов, А.К. Лисицин, И.Н. Солодов // Геология рудных

месторождений. -2000. -Т.42. -№1. - С.5-24.

53. Максимова, М.Ф. Пластово-инфильтрационное рудообразование / М.Ф. Максимова, Е.М. Шмариович. – М.: Недра, 1993. - 160 с.
54. Перельман, А.И. Гидрогенные месторождения урана. Основы теории образования / А.И. Перельман. – М.: Атомиздат, 1980. - 270 с.
55. Радиогидрогеологические исследования при прогнозировании и поисках урановых месторождений, связанных с зонами пластового окисления / Е.В. Анкудинов, А.Г. Арье, А.М. Боголюбов и [др.]. – Л.: Недра, 1988. - 168 с.
56. Salmon, S.U. Geochemical processes in mill tailings: modelling of groundwater composition / S.U. Salmon, M.E. Malmstrom // Appl. Geochem. -2004. -№19. - P.1-17.
57. Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана / А.Н. Токарев, Е.Н. Куцель, Т.П. Попова и [др.]. – М.: Недра, 1975.
58. Черников, А.А. Поведение урана в зоне гипергенеза / А.А. Черников. – М.: Недра, 1981. - 207 с.
59. Abdelouas, A. Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site / A. Abdelouas, W. Lutze, E. Nuttall // J. Contam. Hydrol. -1998. -№34. - P.343-361.
60. Ласкорин, Б.Н. Развитие химии и технологии урана в ядерно-энергетическом топливном цикле / Б.Н. Ласкорин, Д.И. Скороваров, Е.А. Филиппов - В кн.: Химия урана. – М.: Наука, 1981. - С.62.
61. Скороваров, Д.И. Переработка бедных урановых руд в СССР / Д.И. Скороваров, Б.Н. Ласкорин, Г.Ф. Иванов // Uranium ore processing. - Vienna, 1976. - P.141-153.
62. Алабин, Л.В. Центральнинский массив Мартайгинского гранитоидного комплекса (Кузнецкий Алатау). Мартайгинские формации Сибири и Дальнего Востока / Л.В. Алабин. – М.: Наука, 1971. - С.169-213.
63. Наумов, Г.Б. Миграция урана в гидротермальных растворах / Г.Б. Наумов // Геология рудных месторождений. -1998. -№4. - С.307-325.

64. Геологическая эволюция и самоорганизация системы «вода – порода»: в 5 томах. - Т.2: Система «вода-порода» в условиях зоны гипергенеза. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. - 389 с.
65. Барсуков, В.Л. Модели растворения урана в природных водах разного состава / В.Л. Барсуков, М.В. Борисов // Геохимия. -2003. -№1. - С.43-69.
66. Геологическая эволюция и самоорганизация системы «вода – порода»: в 5 томах. - Т.1: Система «вода-порода» в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. - С.193-220.
67. Рашкес, Я.В. Об основах применения ИК-спектроскопии в органической химии / Я.В. Рашкес. – Ташкент, 1963. - С.97.
68. Каляцкая, Г.В. Химия и аналитическая химия урана и тория: Учебное пособие / Г.В. Каляцкая, А.Н. Страшко. – Томск, ТПУ, 2011. - 80 с.
69. Руководство по организации контроля состояния природной среды в районе расположения АЭС / Под редакцией К.П. Махонько. – Л.: Гидрометеиздат, 1990. - 264 с.
70. Концептуальные основы проведения радиационно-экологического мониторинга / О.Г. Польский, И.А. Соболев, О.Б. Шапин и [др.] // 15-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии; Обнинский симпозиум «Радиологические проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства». – Обнинск, 1993. -Т.1. - С.310.
71. Основные итоги и задачи дальнейшей работы по охране окружающей среды от радиоактивных загрязнений / О.Г. Польский и [др.]: Сб.: Актуальные вопросы радиационной гигиены. – М.: Наука, 1983. - С.142.
72. Хакимов, Н. Очистка шахтных и дренажных вод от урана / Н. Хакимов, И.У. Мирсаидов, М.З. Ахмедов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. - С.238-239.
73. Mirsaidov, U. Waste of Uranium Industry - Valuable Raw Material for Reception of UO_2 and U_3O_8 / U. Mirsaidov, N. Khakimov // International

Symposium Uranium Production and Raw Materials for the Nuclear Fuel Cycle. – Vienna, Austria, 2005. - P.303-304.

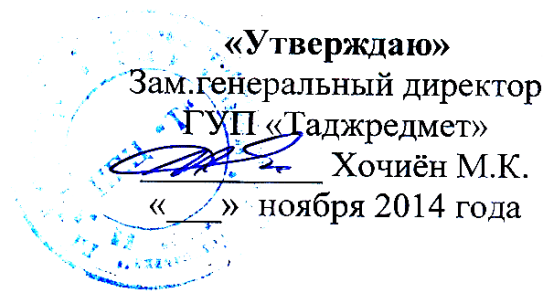
74. Тестов, Б.В. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Б.В. Тестов, Н.А. Титаева, Л.Т. Февралева. – М.: Наука, 1990. - 368 с.
75. Искра, А.А. Естественные радионуклиды в биосфере / А.А. Искра, В.Г. Бахуров. – М.: Энергоиздат, 1981. - 123 с.
76. Изменение подвижности урана в зависимости от pH почв / Н.П. Архипов, В.П. Медведев, Л.А. Гришина, Т.А. Федорова // Радиохимия. – 1985. -Т.27. -№6. - С.812-817.
77. Головатый, С.Е. Физика и химия почв / С.Е. Головатый, О.В. Чистик, С.В. Савченко: Под общ. ред. С.Е. Головатого. – Минск.: МГЭУ им.А.Д.Сахарова, 2005. - 140 с.
78. Физико-химическое состояние урана в шахтных урансодержащих вод и в супесчаных почв / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Ф.Дж. Саломов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№9. - С.725-729.
79. Рахматов, Н. Выщелачивание хвостов из «Фабрики бедных руд» / Н. Рахматов, Х.М. Назаров, Н. Хакимов // Материалы Международного семинара «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения». – Душанбе, АЯРБ АН РТ, 2012. -С.73-75.
80. Получение и свойства сорбентов из растительного сырья / З.А. Мансуров, Н.К. Жылыбаева, П.С. Уалиева, Р.М. Мансурова // Химия в интересах устойчивого развития. -2002. -№10. - С.339-346.
81. Камбарова, Г.Б. Получение активированного угля из скорлупы грецкого ореха / Г.Б. Камбарова, Ш.Сарымсаков // Химия твердого топлива. - 2008. -№3. - С.42-46.
82. Физико-химические характеристики бифункционального сорбента из растительного сырья / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Рахматов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№8. - С.634-

638.

83. Сорбция ионов урана из шахтных и дренажных вод с помощью шишек арчи в динамическом режиме / Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. -2014. - №3(156). - С.64-69.
84. 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.
85. Физико-химическое состояние урана в шахтных урансодержащих вод и в супесчаных почв / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Ф.Дж. Саломов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№9. -С.725-729.
86. Радиационный мониторинг хвостохранилища «Дигмай» / Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров, Дж.А. Саломов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. -2015. -№2 (159). -С.78-82.
87. Экологические аспекты реабилитации урановых хвостохранилищ г.Истиклола Республики Таджикистан / Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров, Дж.А. Саломов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. -2015. - №2 (159). -С.87-92.
88. Временная динамика концентрация 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. Биологии. Экология. Здание и архитектура. -София: «Бял ГРАД-БГ» ООД. -С.82-85.
89. 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.
90. Сорбционные свойства скорлупы ореха / Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров,

- А.В. Аксёнов [и др.] // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». - Иркутск, 2015. -С.155-159.
91. 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.
92. 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.
93. Извлечение урана из сернокислотных растворов супесчаных почв с промышленным сорбентом АМ(п) / Н.Н. Рахматов, И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н. Хахимов // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. – С.83-84.
94. 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.
95. Назаров, Х.М. Сорбция урана на синтетический сорбент дренажными 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.
96. Способ очистки шахтных и дренажных вод от урана / Х.М. Назаров, И.У. Мирсаидов, М.З. Ахмедов, Н.Н. Рахматов // Малый патент на изобретение № TJ 678. РТ. -Душанбе. 2015.

ПРИЛОЖЕНИЕ



АКТ
полупромышленного испытания по извлечению урана из супесчаных почв

В период месяцев сентябрь – ноябрь 2014 года на базе ГМЗ ГУП «Таджредмет» были произведены испытания по извлечению урана из супесчаных почв местообразования седиментационные отстойники шахтных вод на территории месторождения «Киик-Тал» ГУП «Таджредмет».

Месторождение разрабатывалось в период с 1973 по 1978 гг. способом подземного выщелачивания без дробления скального массива, слабыми сернокислыми растворами. За это время было закачано порядка 8.6 млн.м³ рабочих растворов со средним содержанием серной кислоты 4.6 г/л и переработано на сорбционной установке 11.6 млн.м³ продуктивных растворов и обогащенных ураном шахтных вод со средним содержанием урана 33 мг/л. Извлечения урана из рудника составила 35.1% от общего количества разведанного урана в этом руднике со средним содержанием от 0.013-0.015%.

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

В течение более 20 лет уран выходящий из штольни сорбируется в смолу АМ(п). Выпавшие мелкодисперсные осадки вместе с шахтных вод попадает в сорбции в смоле АМ(п) и не сорбируясь уходит вместе с маточником в почву, тем самым загрязняя радионуклидами почву. В

настоящее время шахтная вода, вытекающая из штольни, имеет pH 7.0-7.5 с содержанием урана 20-25 мг/л, объем 5-6 м³/час.

Супесчаных почв отобранные из донного отложения отстойника обусловлена значительным содержанием кремнезема (SiO_2), углекислой извести (CaCO_3), каолинита ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) или гидратом глинозема ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). В ряде случаев белесоватый оттенок могут придавать гипс и легкорастворимые соли. Все растворимые минеральные соединения могут химически поглощаться почвами.

Способ извлечения урана из супесчаных почв, включающий сернокислотный выщелачивание урана, с последующую сорбцию анионитами, осаждением аммиачной водой, фильтрацией и сушкой. Анализ результатов показало, что супесчаные почвы хорошо растворяются как в водных, так и в кислотных средах. Высокое извлечение урана наблюдается в кислых средах, и доходят до 90 %.

Использование разработанной технологии позволяет очищать территории от накопления урансодержащих супесчаных почв с добычей урана. Таким образом, предлагаемая технология можно используется как для добычи урана, так и для очистки шахтных вод от нежелательных загрязнений.

От ГМЗ ГУП «Таджредмет»

Директор ГМЗ ГУП «Таджредмет»
Шарипов А.Ш.

Заведующая лабораторией ГМЗ
ГУП «Таджредмет»
Бабошина О.В.

От Филиала Агентства по ядерной
и радиационной безопасности АН
Республики Таджикистан

Директор ФАЯРБ АН РТ
Хакимов Н.

Главный научный сотрудник
ФАЯРБ АН РТ
Назаров Х.М.
Соискатель АЯРБ АН РТ
Рахматов Н.Н.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТӢ

НАХУСПАТЕНТ

№ ТҶ 678

БА ИХТИРОИ

Тарзи тозакунии обҳои ҷохҳо ва захбурҳо аз уран

Дорандаи нахустпатент Назаров Х.М., Мирсаидов И.У., Аҳмедов М.З., Раҳматов Н.Н.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Назаров Х.М., Мирсаидов И.У., Аҳмедов М.З.,
Раҳматов Н.Н.

Аввалияти ихтироъ 02.07.2014

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 02.07.2014

Аризаи № 1400867

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 12 март с. 2015 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 2 июли с. 2014 то 2 июли с. 2024

ДИРЕКТОР

Курбонов Ҷ.Ҷ.

Республика Таджикистан

Государственное патентное ведомство

МАЛЫЙ ПАТЕНТ**№ TJ 678****на изобретение*****Способ очистки шахтных и дренажных вод от урана***

Патентообладатель Назаров Х. М., Мирсаидов И. У., Ахмедов М. З.,
Рахматов Н. Н.

Страна Республика Таджикистан

Автор (ы) Назаров Х. М., Мирсаидов И. У., Ахмедов М. З., Рахматов Н. Н.

Приоритет изобретения 02.07.2014

Дата подачи заявки 02.07.2014

Заявка № 1400867

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

12 марта 2015

Малый
патент действителен с 2 июля 2014 г. по 2 июля 2024 г.

