

На правах рукописи

Ахмедов Матин Зафарджонович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАКОПЛЕНИЯ
РАДИОНУКЛИДОВ В БАССЕЙНЕ РЕКИ СЫРДАРЬИ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН**

02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Душанбе – 2012

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

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Назаров Холмурод Марипович

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Зинченко Зинаида Алексеевна

доктор химических наук
Назаров Шамс Бароталиевич

Ведущая организация: Горно-металлургический институт
Таджикистана.

Защита состоится « 07 » ноября 2012 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул.Айни, 299/2.
E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 29 » сентября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение закономерностей миграции, распределения и накопления радионуклидов в компонентах природных экосистем, подверженных влиянию атомно-энергетических объектов, а также в результате антропогенной деятельности и природных процессов является одной из актуальных задач физической химии.

Радиоактивному загрязнению подвергаются различные природные экосистемы, в том числе и водные ресурсы, которые являются наиболее уязвимым звеном биосферы. Это определяется тем, что все виды загрязнений атмосферы и почвы, в конечном счете, поступают в воду с поверхностными стоками. Таким образом, за счет перехода радионуклидов (РН) в донные отложения (ДО) в речном потоке или в водоеме могут образовываться их зоны накопления. Как правило, такие зоны приурочены к участкам илистых отложений в местах с пониженными скоростями течения. Коэффициенты накопления на хорошо промываемых участках и на песчаных грунтах, как правило, невысоки. Загрязненное РН дно водоемов со слабым течением становится источником вторичного радиоактивного загрязнения (РЗ) воды как за счет процессов десорбции РН из ДО в воду, так и за счет взмучивания ДО.

Поэтому разработка и совершенствование высокоэффективных методов очистки не только питьевых, но и сточных вод, обеспечивающих повторное их использование или сброс в поверхностные водоемы без нарушения их экологического равновесия, имеют большое значение.

В практике водоподготовки и водоочистки наблюдается тенденция к использованию более высокоэффективных сорбентов. Известно, что Республика Таджикистан характеризуется наличием больших запасов бентонитовых глин, относящихся к алюмосиликатному сырью, которые при соответствующей обработке могут успешно использоваться как высокоэффективные сорбенты. Таким образом, решение вопросов применения высокоэффективных сорбентов, полученных из алюмосиликатного сырья Таджикистана, для очистки сточных вод является первоочередной задачей.

Цель и задачи исследования. Цель настоящей работы заключается в исследовании физико-химических основ накопления радионуклидов в бассейне реки Сырдарья (в пределах Согдийской области) и разработке технологии очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих *задач*:

- изучение физико-химического состава воды реки Сырдарья в пределах Согдийской области;
- выявление характеристик шахтных и технических вод отходов урановой промышленности;
- установление основных физико-химических факторов, влияющих на зависимость очистки шахтных и дренажных вод от урана;
- изучение физико-химических основ умягчения шахтных и дренажных вод с применением активированных бентонитовых глин;
- разработка технологии очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана;
- изучение возможности использования отработанных активированных бентонитовых глин в качестве защитного слоя хвостохранилищ отходов урановой промышленности.

Научная новизна. Впервые проведены комплексные исследования физико-химических основ накопления радионуклидов в бассейне реки Сырдарья (в пределах Согдийской области). Изучено распределение радионуклидов по глубине илисто-глинистых донных отложений Кайракумского водохранилища. Изучены пути миграции урана на территории хвостохранилищ № 1-2 г. Табошар в системе «дренажные воды - почва». Определены малая подвижность соединений урана (IV) и высокая подвижность соединений урана (VI), вследствие чего реакции восстановления являются ведущими в процессах осаждения, а реакции окисления – в процессах переноса урана. Установлена зависимость миграции ^{238}U в различных слоях почвы в зависимости от времени года. Исследованы пути умягчения шахтных и дренажных вод с применением активированных бентонитовых глин и изучены методы очистки шахтных (дренажных) вод от урана с применением скорлупы урюка. Определена толщина защитного слоя отработанными бентонитовыми глинами расчетным и экспериментальным способами.

Практическая значимость работы заключается в том, что на основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана. При этом насыщенную ураном скорлупу урюка можно перерабатывать с целью получения желтого кека. Предлагается для экономии аммиачной воды и удаления примесей в процессе подготовки десорбата перед осаждением аммиачной водой до жёлтого кека, использовать пушонку (гидрооксида кальция). Рекомендуются вторичное использование отработанного бентонита в

качестве защитного слоя хвостохранилищ, что эффективно с точки зрения экономии и экологии.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химического анализа воды реки Сырдарья (в пределах Согдийской области);
- характеристика шахтных и технических вод отходов урановой промышленности;
- исследование активированных бентонитовых глин для очистки и умягчения вод;
- разработка принципиальной технологической схемы извлечения урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности;
- рекомендация вторичного использования отработанного бентонита в качестве защитного слоя хвостохранилищ.

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009); VI Нумановских чтениях (Душанбе, 2009); Международной конференции «Вопросы потенциального терроризма и борьба с распространением оружия массового уничтожения в Центральной Азии» (Душанбе, 2010); семинарах «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана» (Душанбе, 2011); 12 Международной конференции «Сахаровское чтение 2012» - Экологическая проблема 21 – го века (Минск, 2012).

Публикации. По материалам исследований опубликовано 12 научных статей, из них 6 в журналах рекомендованные ВАК России.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, изложена на 100 страницах компьютерного набора. Содержит 19 рисунков, 31 таблицу, рекомендации. Список литературы включает 63 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе диссертации приводится анализ литературных данных по проблемам экологического влияния отходов урановой промышленности на окружающую природную среду и химический

состав воды реки Сырдарья. Всесторонний анализ литературных данных показал, что исследования донных отложений Кайракумского водохранилища на предмет содержания радионуклидов ранее не проводились. В связи с этим были поставлены задачи: исследование физико-химического свойства воды реки Сырдарья (в пределах Согдийской области), разработка технологии извлечения урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности и очистки шахтных и дренажных вод высокоэффективными сорбентами, полученными из алюмосиликатного сырья Таджикистана.

Вторая глава посвящена методам анализа, изучению физико-химического свойства воды реки Сырдарья и влиянию донных отложений в формировании качества воды реки Сырдарья, а также общего радиационного фона бассейна реки Сырдарья.

В работе использовали следующие методы анализа:

пламенную фотометрию для определения щелочных металлов;

весовой анализ для определения кремния и кальция;

объемный анализ для определения алюминия, сульфата натрия, карбонатов и бикарбонатов;

фотометрический метод для определения мутности раствора и ионов металла.

Радиометрическая съёмка. На хвостохранилищах съёмка выполнялась посредством пешеходных маршрутов на каждый 10 шаг. Маршруты прокладывались с учётом рельефа местности таким образом, чтобы расстояние между ними было приблизительно 10 м, и плотность точек измерения составляла не менее 100 на 1 га площади съёмки. Измерение общего радиационного фона осуществлялось приборами: Inspector-1000, Radiogem, ДКС-96, ДКС-1123АТ.

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

Определение естественных радионуклидов. Содержание естественных радионуклидов в исследуемых пробах определялось гамма-спектральным методом с использованием анализатора импульсов «Nokiaj». В пробах определялась активность изотопов радия-226, тория-232, свинца-210 и полония-210.

Исследование физико-химического состава воды реки Сырдарья в пределах Согдийской области

Анализ результатов работ позволяет сделать вывод, что основными загрязнителями реки Сырдарья в пределах Согдийской области могут являться промышленные предприятия гг.Худжанда, Исфары, Канибадама, рудники и рудопроявления гор Моголтау и Карамазара, в частности, месторождения радиоактивных руд Киик-Тал, Табошар, вследствие миграции элементов подземными водами.

Дополнительными источниками загрязнения могут являться сельскохозяйственные угодья из-за применения удобрений и пестицидов.

Анализ полученных нами материалов показывает, что на всём протяжении (150 км) реки от г. Канибадама до г. Бекабада наблюдается превышение норматива по общей жёсткости от 30 до 300%. Содержание хлора, сульфатов кальция и магния значительны по всем точкам отбора проб. Микроколичество магния намного больше в верховьях реки от г. Канибадама до Кайракумской ГЭС, что вероятно связано с его привнесом из верховьев рек, а также накоплением в водах Кайракума. Значительное количество хлора в пробах может быть связано с застойными процессами, характерными для речных водохранилищ, то есть снижением уровня воды в период поливного сезона, развитием флоры и её загниванием при заполнении водохранилища в зимний период.

Общая жесткость воды в Кайракумском водохранилище в течение сезона (с апреля по декабрь) колебалась от 5,78 до 9,6 мг-экв/л. Наибольшие показатели приходились на весеннее время. Сумма ионов растворенных веществ в среднем за год составляла 791,2 мг-экв/л.

Влияние донных отложений на качество воды реки Сырдарья

С целью определения элементного состава, осаждающегося в качестве ила в Кайракумском водохранилище, отбирали пробы ила по всему акваторию объекта. При этом исходили из того, что наилучший и наиболее лёгкий вариант отбора проб ила – это период наименьшего понижения уровня воды Кайракумского водохранилища в июне - августе, так как спуск воды из водохранилища для орошения сельхозугодий Узбекистана и Казахстана в этот период является максимальным. Пробы отбирали также в нескольких пунктах по каждому створу, а прибрежные пробы – вдоль правого, левого берегов и посредине реки. После пробоподготовки образцы подвергались

анализу. Во всех пробах донных отложений ила, как в прибрежных почвах, так и в отложениях по фарватеру, содержание Pb, Cr, Bi, Ni, Ge, Se, Br, Th и U не наблюдается, или находится ниже предела чувствительности прибора.

Значительное и явное содержание Са обнаружено во всех исследованных пробах донных отложений, а самое наибольшее содержание Са в пробе, отобранной на правом берегу Кайракума, в районе Дома отдыха.

Среди элементов в прибрежной почве и в пробах донных отложений Кайракума присутствуют: железо (2,25-3,40%), калий (0,44-0,72%), титан (0,26-0,37%), кобальт (0,03-0,07%), скандий (0,38-0,69%) и марганец (0,04-0,07%). Что касается микроколичеств Sr в донных отложениях, то они имеют максимальное значение до 0,23% .

Анализ донных отложений Кайракумского водохранилища в районе Карачкум показал, что концентрация урана в три раза больше - 1750 Бк/л, чем в районе Махрам, где концентрация урана составляет 500 Бк/л, а радия 480 Бк/л. Концентрация удельной активности радионуклидов находится в постоянном динамическом движении и зависит от гидрологических периодов, антропогенного загрязнения и свойств самих элементов. Из радиоактивных элементов отмечается примерно одинаковое распределение U и Ra, в пределах ошибок измерения по всем точкам отбора проб.

Наличие радионуклидов урана, тория в донных отложениях также подтверждается результатами рентгеноспектрального анализа илов, отобранных из Кайракумского водохранилища.

Распределение радионуклидов по глубине илисто-глинистых донных отложений имеет определенную закономерность. Независимо от глубины донных отложений, уран концентрируется только в поверхностных слоях (рис.1).

Это, по-видимому, связано с фракциями донных отложений. Мелкие и легкие фракции ила (донных отложений) всегда оседают последними, а также имеют, по сравнению с крупными фракциями, большие поверхности, играющие важную роль при сорбции.

Исходя из этого, изучен гранулометрический состав проб илов, отобранных из Кайракумского водохранилища. Результаты анализов обобщены в табл.1.

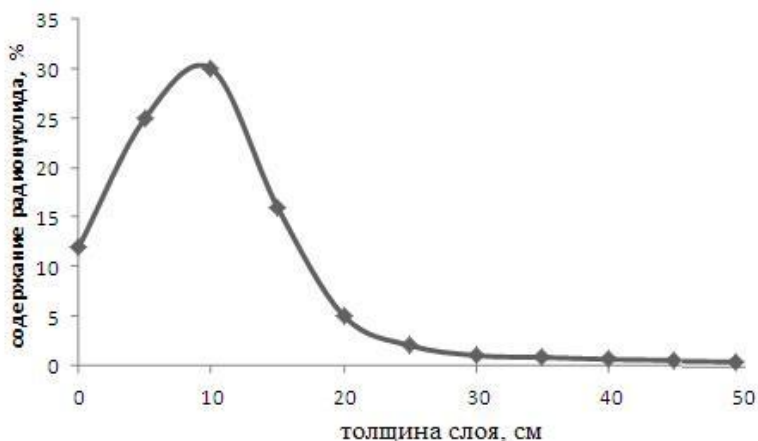


Рис.1. Распределение радионуклидов по глубине илисто-глинистых донных отложений р.Сырдарья.

Таблица 1

Гранулометрический состав проб илов донных осадений, отобранных из Кайракумского водохранилища (содержание в %)

№ проб	Фракции материала, мм					
	+10	+5	+3	+2	+1	-1
13	17,17	22,29	11,50	6,37	9,55	33,12
3	14,95	26,17	14,02	7,48	9,35	28,03
6	0,37	9,23	7,38	4,61	8,30	70,11
8	8,20	16,39	3,28	6,56	16,39	49,18

Большое значение при оценке радиационно-экологической ситуации водоема имеет проблема миграции радионуклидов, а также критерии, определяющие их фазовые переходы – сорбцию и десорбцию. Для проточных водоемов (рек) в данном случае функцию основного транспортирующего фактора выполняют стоковые течения. От их скорости и направления зависят в основном и пути миграции радионуклидов. Диффузия в данном случае решающего значения не имеет. В случае со слабопроточными участками водоема роль диффузии повышается.

Радиационный фон бассейна реки Сырдарья

Общий радиационный фон бассейна реки Сырдарья в населённых пунктах Северного Таджикистана находится в пределах санитарно-

допустимых норм, и опасности для категории «Население» не представляет. При этом общий радиационный фон в левобережной части реки Сырдарьи в районах: Исфаринском, Канибадамском, Дж.Расуловском, Б. Гафуровском, Спитаменском, Ганчинском, Истаравшанском, Шахристанском и Зафарабадском составляет от 0,07 до 0,20 мкЗв/ч. На правобережной части реки Сырдарьи общий радиационный фон составляет от 0,13 до 0,35 мкЗв/ч, т.е. на 40-50% больше, чем в левобережной. Такая аномалия радиации, на наш взгляд, связана с радиоактивно-рудными месторождениями Кураминских гор.

В качестве примера на рис.2 приведена карта гамма-поля, построенная нами по результатам площадной гамма-съёмки. В отходах всех хвостохранилищ отмечается сдвиг радиоактивного равновесия между ураном и радием в сторону радия. Это объясняется тем, что физико-химические процессы при гидрометаллургической переработке руд направлены на извлечение урана и практически не затрагивают радий.

Гамма-поле отходов Фабрики бедных руд (ФБР) отличается высокими значениями мощности экспозиционной дозы (МЭД). Максимальные зарегистрированные значения достигают 3,5-4,0 мкЗв/ч. Результаты расчета суммарного выброса радона с поверхности всех обследованных объектов приведены в табл.2.

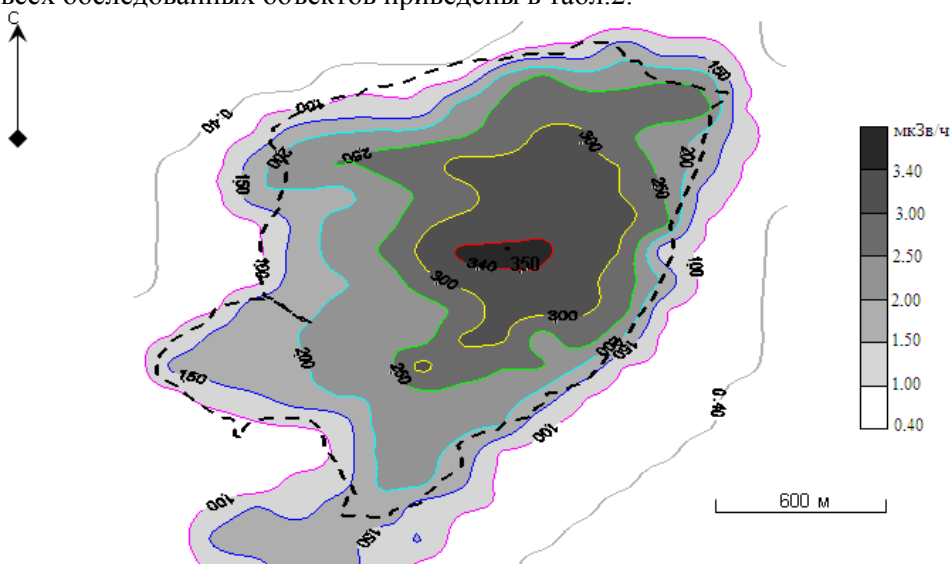


Рис.2. Карта гамма-поля отвала №7 Фабрики бедных руд.

Таблица 2

Суммарный выброс радона с поверхности хвостохранилищ

№ п/п	Хранилище	ППР*, Бк/м ² ·с	Площадь, 10 ⁴ м ²	Выброс, 10 ⁴ Бк/с	Выброс, 10 ¹² Бк/год
1	ФБР	1.38	3.35	4.62	1.46
2	I-II очереди	1.38	24.7	34.086	10.75
3	III очереди	1.25	11.0	13.75	4.34
4	IV очереди	1.38	18.76	25.89	8.17
Всего за год					24.72

*ППР – Плотность потока радона

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования физико-химических основ миграции урана в системе «Дренажные воды - почва» на территории хвостохранилищ I-II г. Табошара.

В водах ручья, выходящего на поверхность ниже дамбы хвостохранилища I-II, отмечаются многократные превышения значений ПДК практически по всем основным параметрам сульфат-, карбонат- ионов, а также растворенного урана и других радионуклидов уран-ториевого ряда, определяющим качество вод хозяйственно-бытового назначения.

Особую проблему комплекса захоронений в г. Табошар могут представлять дренажи остаточных кислотных растворов, которые выклиниваются в виде родников из-под мест захоронений. В частности, у подножья хвостохранилища 1-2 очереди были обнаружены родники с исключительно высоким содержанием сульфат-иона - 9200-9600 мг/л, и гидрокарбонатных оснований (НСО₃ - 1800 мг/л), а также растворенного урана (50-70 мг/л), и других радионуклидов уран-ториевого ряда. Содержание суммарной альфа-активности в таких дренажах было определено на уровне 1200-1500 Бк/л (радионуклидов уран-ториевого ряда), а концентрации активности суммы изотопов урана ²³⁸U+²³⁴U были определены по результатам пяти независимых измерений проб в диапазоне 1110-1450 Бк/л, или в весовых концентрациях (50-70 мг/л), что близко к содержанию промышленных растворов урана.

В водах уранового карьера г. Табошар нормативные показатели по ПДК превышены по общей жесткости, марганцу и урану. Причина превышения этих параметров связано с их миграцией. Эти же причины лежат в основе превышения ПДК по данным элементам в дренажах штольни №1. Учитывая приуроченность обследуемых водоисточников к району расположения бывшего Табошарского

месторождения, в пробах воды был определен изотопный состав радионуклидов уранового ряда и их содержание. Результаты приведены в табл.3.

Таблица 3

Радионуклидный состав водных объектов г. Табошар

Объект опробования	Конц. U, мг/дм ³	Удельная активность радионуклидов, Бк/дм ³			Отношение удельных активностей, A _{U-234} /A _{U-238}
		²³⁸ U	²³⁴ U	²²⁶ Ra	
Карьер	2,92	26	28	0,54	1,08
Штольня №1	1,26	15,0	16,5	0,12	1,10
Штольня №2	1,34	20,5	20,9	0,16	1,02
Дренаж хвостохранилища I-II	50,8	477,4	792,6	0,76	1,66
Родники питьевого водоснабжения	0,26	0,86	1,03	0,017	1,2
Уровень вмешательства	1,8	3,1	2,8	0,5	

Анализ данных табл. 3 данных показывает, что воды в районе г. Табошар отличаются повышенным содержанием ²³⁴U, ²³⁸U и ²²⁶Ra. Причем, воды карьера, дренажи штолен и хранилища радиоактивных отходов I-II очереди содержат изотопы урана в количествах, значительно превышающих уровни вмешательства, что исключает возможность их использования для питьевого водоснабжения.

Далее, нами была изучена динамика миграции ²³⁸U в различных слоях почвы в зависимости от времени года и миграционной способности урана путём рентгеноспектрального и химического анализов.

Установлены формы нахождения урана в почвах и грунтовых водах, которые не имеют альтернативных U (VI) форм. Так как хвостохранилища №1-2 образовались при переработке карбонатных урановых руд методом содового выщелачивания, из-за низкого извлечения урана из руды, не извлеченная часть урана находилась в карбонатной среде (у дренажных вод pH = 8, хвостов pH = 10-12).

В четвертой главе изложены и обсуждены результаты исследования и технологические особенности очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод.

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

Получение активированных бентонитовых глин исследовалось для выяснения механизма степени умягчения сточных вод. Объектами исследования являлись воды бассейна реки Сырдарьи в пределах Согдийской области Таджикистана, дренажные воды г. Табашар и шахтные воды месторождения Киик-Тала (рис.3).

Использование активированных бентонитовых глин уменьшает жесткость воды по сравнению с исходным примерно в 8-10 раз, что является результатом увеличения сорбционной емкости активированных бентонитов.

Исследование влияния активированных 5% соляной кислотой бентонитов на степень умягчения (α , %) жесткости вод: а - воды реки Сырдарьи, б - шахтные воды месторождения Киик-Тал, в - дренажные воды хвостохранилищ № 1, 2 г. Табашар. показаны на рис.3. (1,2) а,б,в.

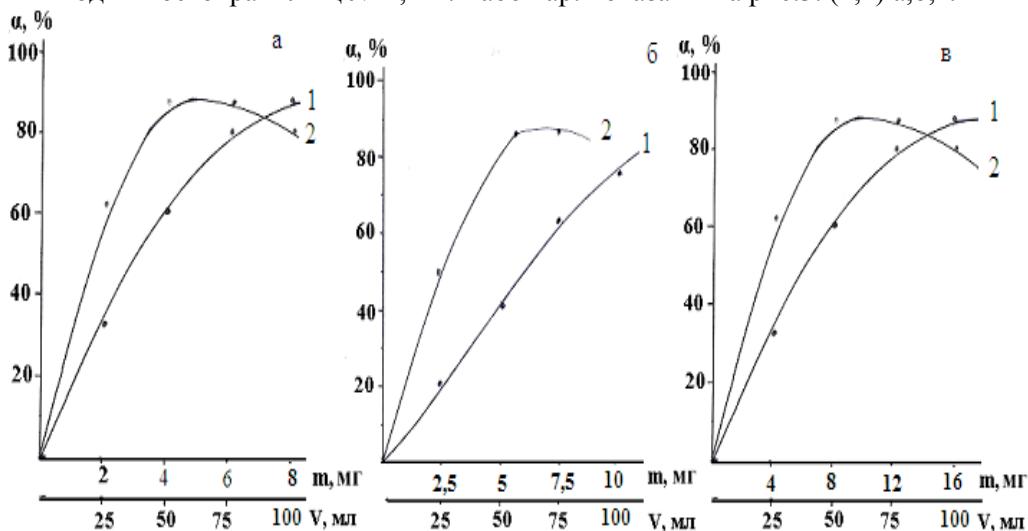


Рис.3. Зависимость степени умягчения: а - воды реки Сырдарьи в пределах г.Канибадама; б - шахтных вод месторождения Киик-Тала; в - дренажных вод из под хвостохранилищ №1-2 г.Табашар, при различных расходах солянокислых активированных бентонитов (1) и объемах воды (2).

Как видно из рис. 3(а, б, в) с увеличением количества расходуемого активированного бентонита от 2 до 16 мг. для уменьшения жесткости вод степень умягчения указанных вод ($\alpha, \%$) возрастает от 31,5 до 90,4%.

Результаты исследования зависимости степени умягчения ($\alpha, \%$) вод от их количества рис.3 (а, б, в) в соответствии с количеством активированного бентонита (сорбента) показывают, что при расходе вод реки Сырдарьи от 25 до 50 мл степень умягчения воды ($\alpha, \%$) возрастает от 64,8 до 89,8%. При дальнейшем увеличении расходов вод степень умягчения постепенно уменьшается от 89,8 до 80,3%. По-видимому, этот результат можно объяснить тем, что число активных центров на поверхности сорбентов полностью заполняется ионами кальция-магния, которые препятствуют дальнейшему уменьшению степени умягчения.

Установлено, что оптимальными условиями осуществления процесса умягчения вод соляно-кислотными активированными бентонитами являются:

- для воды реки Сырдарьи в пределах г. Канибадама расход бентонита – 8 мг и объем воды – 50 мл. При этом степень умягчения возрастает до 88,9%;

- для шахтных вод месторождения Киик-Тал расход бентонита -10 мг и объем воды 50 мл. При этом степень умягчения возрастает до 88,9%.

- для дренажных вод г. Табашара расход бентонита – 16 мг и объем воды – 50 мл. При этом степень умягчения возрастает до 90,4%.

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема кислотной активации бентонитовых глин.

Разработка технологии очистки промышленных урансодержащих шахтных и дренажных вод Северного Таджикистана

Динамика изменения процесса сорбции урана из шахтных и дренажных вод с концентрацией раствора (0,023 г/л) с помощью скорлупы урюка в количестве 20 г изучена при различных рН среды и температуры. Наблюдается высокий процент извлечения урана при рН=7 и температурах (323К) (рис.4). При этом содержание урана в сорбенте достигло 1,721 кг/т, что в абсолютных граммах = 0,0344 г. Максимальная степень извлечения урана достигается за 10-12 суток. При предварительном умягчении воды, активированным бентонитом скорость сорбции скорлупы урюка увеличивается. Степень сорбции скорлупы урюка также зависит от температуры. При увеличении температуры скорость реакции увеличивается.

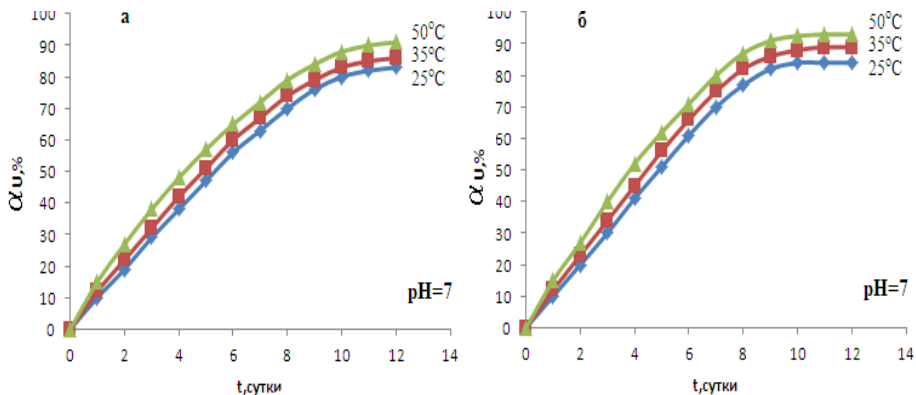


Рис.4.Зависимость извлечения урана из шахтных вод от времени:
 а) - до умягчения воды активированным бентонитом;
 б) - после умягчения воды активированным бентонитом

Если построить график зависимости экспериментально найденных величин $\ln k$ от обратной величины абсолютной температуры, то получим прямую линию (рис.5).

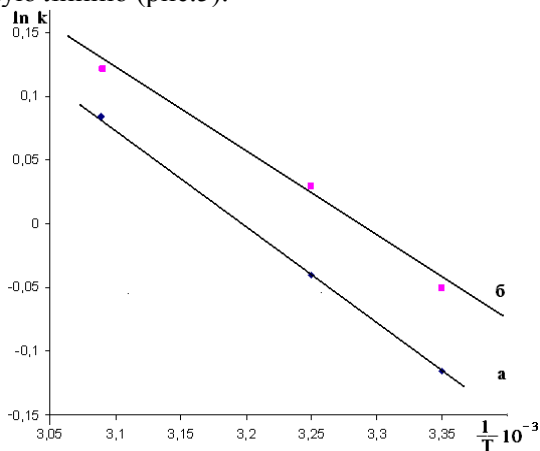


Рис.5. Зависимость логарифма константы скорости сорбции от обратной величины абсолютной температуры:
 а – для исходной воды, б – для умягченной воды.

Из величины тангенса угла наклона прямой можно определить энергию активации. При этом в зависимости от степени умягчения вод величина энергии активации процесса сорбции урана уменьшается от 6,44 до 5,54 кДж/моль (табл.4).

Таблица 4

Кинетические и энергетические параметры процесса сорбции урана на скорлупе урюка (\varnothing 1 мм; $m_c=20$ г; при скорости потока дренажных вод $V=100$ мл/сут; концентрации раствора урана=0,023 г/л)

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

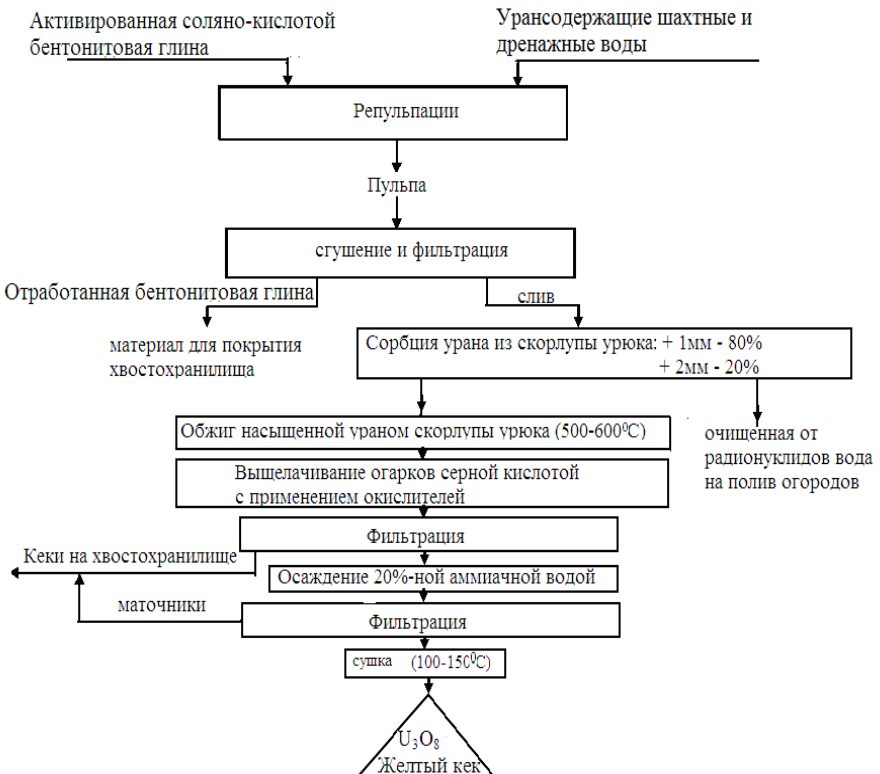


Рис.6. Принципиальная технологическая схема очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана.

После установления оптимальных параметров (степень умягчения, рН среды, температура, скорость потока воды) разработана принципиальная технологическая схема очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана, представленная на рис.6.

Разработанная принципиальная технологическая схема состоит из следующих основных стадий: репульсации, сгущения, фильтрации, сорбции, выщелачивания, осаждения, сушки.

Таким образом, путем сорбции урансодержащих вод на скорлупе урюка после их умягчения можно достичь высокой степени очищения данных вод.

Осаждение диурата аммония из десорбата с применением пушонки (гидроксида кальция)

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

Это содержание сравнимо со средним содержанием урана в руде. Однако мы решаем данным методом главную проблему – очистку всех урансодержащих вод от урана в труднодоступных горных районах по всей территории Таджикистана, без строительства инфраструктуры на местах, что составляет большие финансовые затраты. Насыщенную ураном скорлупу автомашиной доставляют на гидрометаллургический завод по переработке урана.

Для осаждения урановых концентратов можно использовать оксиды и гидроксиды кальция и магния - дешевые и доступные. Осаждение в данном случае ведут при рН = 6-7, закономерности аммиачного и щелочного осаждения сохраняются. Разница в том, что нейтрализация происходит на поверхности соприкосновения твердого и жидкого, в связи, с чем процесс протекает довольно медленно.

Осаждение железа пушонкой (гидроксидом кальция) предпочтительнее, так как эти реагенты более дешевы, а нерастворенная их часть служит центром коагуляции гидратов железа, что упрощает механическую обработку десорбата.

Для исключения попадания примесей железа в жёлтый кек и экономии аммиачной воды предлагается, для предварительной нейтрализации серной кислоты в десорбате и удаления остальных примесей в виде гипса, использовать пушонку ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Извлечение урана на стадии осаждения составляет 99%. Результаты исследования обобщены в табл.5.

Таблица 5

Осаждение диурната аммония из десорбата
(Me = 22,1 г/л, кислотность = 184 г/л, pH = 0,5)

№ опыта	Расход СаО,	Са(ОН) ₂ , мл	рН	Объём десорбат, мл	Расход NH ₄ ОН, мл	рН раствора	Маточник осаждения U г/л	Жёлтый кека	
								Fe	U
								%	
1	-	360	2,05	40	3,5	8,6	0,004	0,26	66
2	-	1330	1,15	160	33	8,0	0,004	1,6	62
3	35	-	1,52	250	9	8,5	0,004	2,0	61
4	33	-	1,15	250	16	8,0	0,01	1,5	59

Получение желтого кека с применением пушонки отличается тем, что в процессе перед осаждением диурната аммония, аммиачной водой часть избыточной кислоты (от pH=0 до pH=2,5-3,0), нейтрализуется СаО. После нейтрализации части избыточной кислоты, десорбционный раствор фильтруется на фильтр-прессе, затем фильтрат подвергается дальнейшей нейтрализации аммиачной водой до pH=7,0-8,0, при этом происходит осаждение жёлтого кека.

Далее, раствор вновь подвергается фильтрации. Для осаждения диурната аммония раствор доводится до pH=4,0-5,0, выдерживаем 0,5 часа с целью образования зародышей крупных кристаллов диурната аммония, а для получения сбросных растворов маточника pH доводят до 8,0-8,5 аммиачной водой с выдержкой 0,5 часа.

Таким образом, можно на стадии получения жёлтого кека путем применения СаО в несколько раз снизить затраты на аммиачную воду.

В пятой главе рассмотрены возможности использования отработанных бентонитовых глин в качестве защитного слоя хвостохранилищ отходов урановой промышленности.

Большинство хвостохранилищ отходов урановой промышленности не отвечают современным требованиям рекультивации территорий, предъявляемым МАГАТЭ и нормам Республики Таджикистан. Наибольшую опасность представляет миграция радионуклидов, т.е. распространение радиоактивных веществ за пределы хранилищ РАО. Одним из основных путей радиации является атмосферная миграция. При этом потенциально опасными факторами являются:

- пыление открытых поверхностей, являющихся источником распространения загрязнения на прилегающие территории;

-прямое внешнее облучение людей, находящихся в непосредственной близости к объектам;

-выделение радиоактивного газа радона, создающее угрозу проникновения радионуклидов в организм через дыхательные пути.

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

Очевидно, что для подавления пыления достаточно минимальной толщины слоя, при этом гранулометрический состав не имеет существенного значения.

Интенсивность гамма-излучения зависит как от толщины слоя, так и от гранулометрического состава. Поглощающая способность возрастает с уменьшением размера фракции. Учитывая это, мы предлагаем использовать в качестве нейтрального грунта мелкоизмельченные отработанные бентонитовые глины после умягчения воды для покрытия хвостохранилища.

При расчетах учтен естественный фон, составляющий в данном случае, 0,15-0,18 мкЗв/ч. На рис.7 приведена зависимость интенсивности гамма-излучения от толщины слоя.

Минимальная мощность консервирующего слоя $d = x/\mu$, определяется начальной интенсивностью гамма-излучения и нормируемой интенсивностью после захоронения.

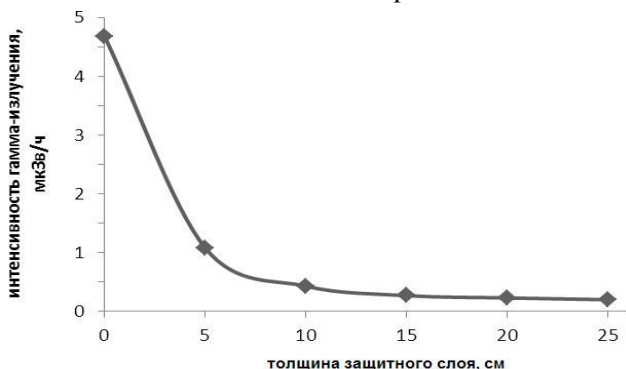


Рис.7. Зависимость интенсивности гамма-излучения от мощности слоя.

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

Результаты расчета толщины укрывающего слоя, необходимого для поглощения гамма-излучения, представлены в табл.6.

Таблица 6

Расчет толщины слоя по параметру интенсивности гамма-излучения

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

Отмечается, что для всех хвостохранилищ покрытие толщиной 0,25м отработанным бентонитом достаточно для снижения интенсивности гамма-излучения до уровня, близкого к фоновому значению.

Для расчета мощности консервирующего слоя необходимо определить минимальное время, необходимое для распада радона до концентраций, гарантирующих соблюдение норм СП ЛКП-91. В качестве начальной плотности потока радона принята средняя плотность потока, равная 1,38 Бк/м²с, полученная при опытном опробовании отходов. Конечная плотность потока регламентируется СП ЛКП-91, и должна составлять не более 0,1 Бк/м²с. Исходя из этих условий, минимальное время $t_{\min} = 31,5$ сут. Минимальная толщина слоя определяется как: $d = v t_{\min}$.

В табл.7 приведены результаты расчета минимально необходимой толщины консервирующего слоя в зависимости от плотности потока радона.

Таблица 7

Минимальная толщина консервирующего слоя по параметру радоноразделения

Параметр	Класс < 0,075мм
Модельное время миграции (мощность $M=0.1$ м), сут.	24.5
Эффективная скорость миграции, м/сут.	0.01
Минимальная мощность консервирующего слоя, м	0.25

Сравнивая результаты представленные в табл.6 и 7, можно сделать вывод, что основным фактором, определяющим мощность консервирующего слоя, является плотность потока радона. В этих условиях представляет интерес не только параметр средней плотности

потока радона, но и данные о распределении плотности потока радона по площади хвостохранилища. Возможно, что на некоторых участках защитный слой не будет достаточно эффективен, тогда как на других его участках мощность будет избыточна. Этот вопрос особенно актуален для хвостохранилищ большой площади со значительным диапазоном изменения плотности потока радона.

Полученные расчеты могут быть использованы на этапе предварительного проектирования. Непосредственно перед консервацией хвостохранилища, используя данную методику, уточняются такие параметры, как интенсивность гамма-излучения, плотность потока радона, фракционный состав и поглощающая способность покрывающего грунта. В процессе консервации также необходимо проводить регулярный мониторинг радиационных параметров. Это позволит оптимизировать затраты на рекультивационные работы.

ВЫВОДЫ

1. Определены физико-химические свойства воды бассейна р.Сырдарьи, а также водозаборов централизованного хозяйственно-питьевого назначения и установлено, что они имеют высокое содержание сульфатов, карбонатов и нитратов.
2. Исследования поверхностных вод бассейна р. Сырдарьи не показали превышения уровней (допустимого риска) суммарной альфа- и бета-активностей радионуклидов. Сравнительный анализ концентраций удельной активности естественных радионуклидов в донных отложениях р. Сырдарьи в пределах Кайракумского водохранилища свидетельствует о неравномерности их распределения в верховьях реки от г.Канибадама до Кайракумской ГЭС.
3. Установлено, что содержание урана в шахтных водах, выходящих из штольни месторождения г.Табошара водообильностью $40 \text{ м}^3/\text{час}$, равно 10 мг/л , а в шахтных водах месторождения Киик-Тала содержание урана составляет $25\text{-}30 \text{ мг/л}$. Характеристика шахтных и технических вод г.Табошара и месторождения Киик-Тала показала целесообразность выделения из них урана.
4. Исследовано применение активированных бентонитовых глин для очистки дренажных и шахтных вод. Установлено, что использование активированных бентонитовых глин резко уменьшает жесткость воды по сравнению с исходной примерно в 8-10 раз, что связано с увеличением сорбционной емкости

активированных бентонитов и повышением процента сорбции урана.

5. Разработана принципиальная технологическая схема очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана.
6. Изучено защитные свойства отработанных активированных бентонитовых глин от радиационного излучения на хвостохранилищ отходов урановой промышленности. Отмечается, что для всех хвостохранилищ покрытие толщиной 0,25 м достаточно для снижения интенсивности гама-излучения и эксхалации радона до уровня, близкого к фоновому значению.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Рузиев Дж.Р. Изучение коагулирующих свойств полученных коагулянтов из алюмосодержащих минералов Таджикистана. / Эмомов К.Ф., **Ахмедов М.З.**, Мирсаидов У.М. // Доклады АН Республики Таджикистан. – Душанбе. 2009. Т.52. №5. – С.376-382
2. Хакимов Н. Радиоэкологический мониторинг хвостохранилищ Северного Таджикистана. / Войцехович О.В., Саидов В.Я., Хамидов Ф.А., **Ахмедов М.З.** // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе. 2009. – С.207-213.
3. Хакимов Н. Разработка технологических основ очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод от урана. / Мирсаидов И.У., **Ахмедов М.З.**, Пулатов М.С. // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе. 2009. – С.226-228.
4. Хакимов Н. Очистка шахтных и дренажных вод от урана. / Мирсаидов И.У., **Ахмедов М.З.** // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе. 2009. – С.238-239.
5. Хакимов Н. Технология очистки урансодержащих шахтных и дренажных вод. / **Ахмедов М.З.**, Назаров Х.М., Мирсаидов И.У., Гафуров С.Д. // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физ.-мат., хим., техн. и геол. наук. – Душанбе. 2009. - №2 (135). – С.63-71.
6. Рузиев Дж.Р. Умягчение жесткости вод с применением активированных бентонитовых глин. / Мирсаидов И.У., **Ахмедов М.З.** Умягчение жесткости вод с применением активированных бентонитовых глин. // Доклады АН Республики Таджикистан. – Душанбе. 2010. Т.53. №2. – С.135-138.

7. Муртазаев Х. Радиологический мониторинг северных склонов Моголтау Таджикистана. / Бобоев Б.Д., Болибеков Ш., **Ахмедов М.З.** // Известия АН Республики Таджикистан. 2010. №3 (140). – С.107-109
8. Мирсаидов У.М. Сорбция урана с помощью скорлупы урюка. / Назаров Х.М., Хакимов Н., **Ахмедов М.З.** // Материалы международной конференции «Вопросы потенциального терроризма и борьба с распространением оружия массового уничтожения в Центральной Азии». – Таджикистан. Душанбе. 2010. – С.85-89.
9. Назаров Х.М. Осаждение диураната аммония из десорбата. / Хакимов Н., Баротов Б.Б., Мирсаидов И.У., **Ахмедов М.З.**, Мирсаидов У.М.. // Доклады АН Республики Таджикистан. – Душанбе. 2011. Т.54. №8. – С.657-660.
10. Назаров Х.М. Поиск и возможности переработки отходов урановой промышленности. / Мирсаидов И.У., Баротов Б.Б., **Ахмедов М.З.**, Мирсаидов У.М. // Доклады АН Республики Таджикистан. 2011. Т.54. №10. – С.837-840
11. Бобоев Б.Б. Физико-химические основы миграции урана в системе «Дренажные воды - почва». / Назаров Х.М., **Ахмедов М.З.** // Материалы семинаров «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе. АЯРБ АН Республики Таджикистан. 2011. – С.30-32.
12. Баротов М.А. Цеолитовые породы и продукты их кислотной обработки как адсорбент для очистки воды. / **Ахмедов М.З.**, Маматов Э.Д. // Материалы семинаров «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе. АЯРБ АН Республики Таджикистан. 2011. – С.77-78.

Разрешено к печати 26.09.2012. Подписано в печать
26.09.2012. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл.печ.л.1,5. Тираж 150 экз. Заказ № 75

Отпечатано в типографии ООО «Мавлави».
734016, г. Душанбе, ул. С. Шерози 16