

## **АНДАТПА**

### **тақырыбы бойынша диссертациялық жұмыс: «УРАНДЫ ШЫҒАРУ ҮШІН ТАБИҒИ ШИКІЗАТ НЕГІЗІНДЕ ӨНДЕЛГЕН СОРБЕНТТЕРДІ ДАЙЫНДАУ ӘДІСТЕРІ»,**

философия докторы (PhD) дәрежесіне ұсынылған  
8D07204 – «Металлургиялық инженерия» мамандығы

### **ӘБДІКЕРІМ БЕКЗАТ ЕРУБАЙҰЛЫ**

#### **Жұмыс мақсаты**

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты** – техногендік шикізатты қолданып, табиғи цеолит пен шунгитті өңдеу арқылы сұйық радиоактивті қалдықтардан уранды тиімді сіңіретін, жоғары сіңіргіш қабілетті және қолжетімді бағаға ие модификацияланған сорбенттерді жасау технологиясын әзірлеу.

#### **Зерттеу мақсаттары**

1. Құсмырұн кен орнының цеолиті, Көксу кен орнының шунгиті және фосфор өндірісі шлағының физика-химиялық зерттеулерінің нәтижелері;
2. Табиғи минералдар, органикалық реагенттер және полиакриламид негізіндегі «қатты фазалы экстрагенттерді» синтездеу әдіснамасы;
3. Өнделген сорбенттердің сіңіргіш және физика-химиялық қасиеттерінің зерттеу нәтижелері;
4. Фосфорлы шлактарды белсендіру әдіснамасы;
5. Табиғи минералдарды белсендірілген модификатормен аппреттеу әдіснамасы;
6. Фосфорлы шлақпен өнделген табиғи минералдардың сіңіргіш және физика-химиялық қасиеттерінің зерттеу нәтижелері;
7. Табиғи минералдарды өңдеу және өнделген сорбенттермен уранды сіңіру технологиясының үлкейтілген зертханалық сынақтарының нәтижелері.

Жүргізілген ғылыми-зерттеу жұмыстарының негізінде ұсынылған әдістер мен осы диссертациялық жұмыста шешілетін міндеттер жалпы мақсатқа жетуге бағытталған.

#### **Зерттеу объектілері:**

**Зерттеу объектісі** – Құсмырұн кен орнының цеолиті, Көксу кен орнының шунгиті және фосфор өндірісінің шлағы.

#### **Объектілерді жаңғырту әдістері:**

- Рентгенфазалық талдау (РФА), ИҚ-спектроскопия әдістерімен, сонымен қатар үлгілерді LEICA DM2500P микроскопымен минералого-петрографиялық әдіспен және JXA-8230, JEOL электронды-зондық

микроанализаторында сканерлік-эмиссионды микроскопиялық талдау арқылы зерттеу нәтижесінде анықталды. Фосфорлы шлақты карбонатты ортада белсендіру кезінде минералдық фазалардың ыдырауы жүреді және жаңа қосылыстар - анальцит, кальцит, темір оксидтері түзіледі, бұл сорбент бетіндегі белсенді орталар санының артуына әкеледі.

- Фосфорлы шлақты хлоридті ортада (NaCl) белсендіру кезінде аморфты шыны тәрізді фаза сақталады, бір уақытта құрылымнан Fe, Mg, Al, Si иондары ығыстырылады, бұл кеуектер мен ақаулардың қалыптасуына әсер етіп, өңделген сорбенттің сіңіргіш қабілетін арттырады.

- Цеолит пен шунгитті белсендірілген шлақ пен полиакриламид қосылымымен өңдеу кезінде байланысқан полимерлі-минералды матрица қалыптасады, бұл модификатордың бірқалыпты таралуын және P=O, P-OH, Si-OH сияқты функционалдық топтардың бекітілуін қамтамасыз етеді.

- Эксперименттік түрде дәлелденгендей, алынған сорбенттер қатты фазалы экстрагенттер типінде уран бойынша сіңіргіш сыйымдылықты 0,2-ден 38 мг/г-ге дейін арттырады, статикалық режимде шығару дәрежесі 98,7% жетеді.

- Зерттеулер уранды сіңіру процесі Ленгмюр изотермасымен сипатталатынын көрсетті, бұл адсорбат молекулалары арасындағы өзара әрекеттестікті есепке алмай, біртекті беттегі бір қабатты адсорбцияға сәйкес келеді.

### **Объектілерді зерттеу әдістері**

Диссертациялық жұмысты орындау кезінде қолданылған негізгі зерттеу және талдау әдістері:

- Патенттік-ақпараттық көздерді сыни талдау
- Қазіргі заманғы талдау әдістерінің кешені:

1. Химиялық талдау (сіңіргіштер мен модельді ерітінділердің):

Титриметриялық әдістер, оптикалық-эмиссиялық спектрометр (Optima 8300 DV, PerkinElmer, АҚШ) арқылы уран мен темірдің мөлшерін анықтау;

2. Рентгенфазалық талдау (РФА): D8 Advance дифрактометрінде (Bruker AXS GmbH) жүргізілді; табиғи және өңделген материалдардың фазалық құрамын анықтау үшін қолданылды

3. ИҚ-спектроскопия: функционалдық топтарды анықтау үшін пайдаланылды; Сіңіргіштердің құрылымындағы өзгерістерді бағалау (өндеуге дейін және кейін)

4. Сканерлік электронды микроскопия (LEICA DM2500P): энергодисперсиялық талдаумен жабдықталған; сіңіргіш бетінің морфологиясын және модификатордың таралуын зерттеу үшін қолданылды

**Қорғауға ұсынылған негізгі ережелер (дәлелденген ғылыми гипотезалар және жаңа білім болып табылатын басқа қорытындылар)**

– Құсмырұн кен орны цеолитінің, Көксу кен орны шунгитінің және фосфор өндірісі шлағының физика-химиялық зерттеулерінің нәтижелері

- Табиғи минералдарды, органикалық реагенттерді және полиакриламидті пайдаланып "қатты фазалы экстрагенттер" синтездеу әдіснамасы
  - Өңделген сорбенттердің сіңіргіш және физика-химиялық қасиеттерінің зерттеу нәтижелері
  - Фосфорлы шлактарды белсендіру әдіснамасы
  - Табиғи минералдарды белсендірілген модификатормен өңдеу (аппреттеу) әдіснамасы
  - Фосфорлы шлақпен өңделген табиғи минералдардың сіңіргіш және физика-химиялық қасиеттерінің зерттеу нәтижелері
  - Табиғи минералдарды өңдеу және өңделген сорбенттермен уранды сіңіру технологиясының үлкейтілген зертханалық сынақтарының нәтижелері
  - Техника-экономикалық есептеулердің нәтижелері
- Жұмыс Алматы қ., «ИМиО» АҚ «Б.Бейсембаев атындағы гидрометаллургияның арнайы технологиялық әдістері» зертханасында жүргізілді.

### **Зерттеулер мен жұмыстардың қажеттілігін негіздеу**

Қазақстанда атом энергетикасының қарқынды дамуы мен уран өндіру саласының кеңеюі жағдайында сұйық радиоактивті қалдықтардан (СРҚ) және аз концентрациялы өнімді ерітінділерден уранды тиімді түрде бөліп алу мәселесі ерекше өзектілікке ие болып отыр. Бұл ерітінділердің елеулі бөлігі Қазақстанда уран өндірудің негізгі әдісі болып табылатын жерасты ұңғымалық сілтілеу (ПСВ) технологиясы нәтижесінде түзіледі, бұл әдіс әлемдік өндірістің 40%-дан астамын қамтамасыз етеді. Табиғи және техногендік сулардағы уран концентрациясы 0,01–10 мг/дм<sup>3</sup> аралығында болуы мүмкін, бұл жағдайда жоғары тиімді әрі экономикалық жағынан қолжетімді сорбенттерді қолдану қажет.

Дүниежүзілік тәжірибеде синтетикалық ионалмастырғыш шайырлар кеңінен қолданылады, алайда олардың жоғары құны, импортқа тәуелділігі және утилизациялаудың күрделілігі олардың ауқымды пайдаланылуын шектейді. Ал Қазақстанда кеңінен таралған табиғи сорбенттер – цеолиттер мен шунгиттер – жақсы химиялық тұрақтылыққа ие болғанымен, олардың сорбциялық сыйымдылығы төмен (орташа есеппен 0,2–0,5 мг/г), бұл оларды алдын ала модификациясыз қолдануға мүмкіндік бермейді.

Табиғи сорбенттердің тиімділігін арттырудың бір жолы — оларды техногендік шикізатпен, атап айтқанда, сары фосфор өндірісінің шлактарымен модификациялау. Бұл шлактар құрамында сорбциялық қасиеттерге ие волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ) пен уранил-аниондармен әрекеттесе алатын фосфоркұрамды қосылыстар бар. Алайда, бұл қасиеттерді толық пайдалану үшін шлакты активтендіру және оны табиғи минералдардың бетіне бекіту әдістерін дұрыс ұйымдастыру қажет.

Аталған міндеттерді шешу нәтижесінде тиімді әрі арзан сорбенттерді алу технологиясын әзірлеуге мүмкіндік туады. Бұл технологияны атом өнеркәсібі кәсіпорындарында қолдану экологиялық және экономикалық тұрғыдан да маңызды.

## **Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы**

Бірінші бөлімде уран құрамды сұйық қалдықтарды залалсыздандыру мәселесіне шолу жасалып, уран өндіру саласының қазіргі жағдайы сипатталады. Төмен концентрациялы уран ерітінділерінен уранды тиімді бөлу үшін табиғи сорбенттерді қолданудың өзектілігі негізделеді. Табиғи минералдардың сорбциялық қасиеттерін арттыру қажеттілігі және оларды модификатор ретінде қолдануға жарамды фосфор өндірісінің шлактарын пайдаланудың тиімділігі дәлелденді.

Екінші бөлімде табиғи минералдардың — Кусмұрын цеолиті мен Көксу шунгитінің, сондай-ақ фосфорлы шлактардың физика-химиялық сипаттамалары зерттелді. Олардың химиялық құрамы, морфологиясы, меншікті беті, кеуектілігі және құрылымы анықталды. Шлақтың негізгі компоненті ретінде сорбциялық қасиеттерге ие волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ) анықталды.

Үшінші бөлімде фосфор шлактарын карбонатты ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) және хлоридті ( $\text{NaCl}$ ) ортада активтендіру әдістемесі әзірленді. Карбонатты ортада шлақтың минералдық құрылымы бұзылып, анальцит, кальцит және темір оксидтері сияқты жаңа фазалар түзіледі. Хлоридті ортада аморфты фаза сақталады, бірақ Fe, Mg, Al, Si иондарының бөлінуі есебінен құрылымда ақаулар мен кеуектер түзіліп, сорбциялық қасиеттері жақсарады.

Төртінші бөлімде табиғи минералдарды активтендірілген фосфор шлагымен және полиакриламидпен аппреттеу әдістері қарастырылды. Қатты фазалы экстрагенттер синтезделіп, олардың құрылымы, модификатордың таралуы және  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}-\text{OH}$ ,  $\text{Si}-\text{OH}$  сияқты функционалдық топтардың түзілуі зерттелді.

Бесінші бөлімде сорбциялық сынақтардың нәтижелері келтірілді. Фосфор шлагымен және полиакриламидпен модификацияланған сорбенттердің уранды сорбциялау сыйымдылығы 0,2-ден 38 мг/г дейін артатыны және уранды алу тиімділігі 98,7%-ға дейін жететіні анықталды. Сорбция процесі Ленгмюр изотермасына сәйкес келеді.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  қолданылған жағдайда десорбция нәтижесінде уранды 70% дейін қалпына келтіруге болатыны дәлелденді.

Алтыншы бөлімде ірілендірілген зертханалық сынақтар сипатталады. Модификацияланған сорбенттердің сорбциялық сипаттамаларының тұрақтылығы дәлелденді. Үздік нәтижелер мынадай жағдайда алынған: сорбция уақыты – 2–3 сағат, орта  $\text{pH} \approx 7$ , қатты:сұйық қатынасы – 1:50. Модификацияланған шунгитті қайта қолдануға болатыны анықталды, ал цеолит үшін регенерация қажет болуы мүмкін.

Жетінші бөлімде технико-экономикалық тиімділік бағаланды. Қолжетімді техногендік шикізатты қолдану, қымбат синтетикалық ионалмасу шайырларынан бас тарту және технологиялық сұлбаның қарапайымдылығының арқасында экономикалық тұрғыдан тиімді екендігі көрсетілді.

**Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу**

Тақырыптың жаңалығы құрамында ураны бар төмен концентрациялы ерітінділерден уран алу үшін арналған табиғи сорбенттерді (цеолит және шунгит) модификациялау технологиясында белсендірілген фосфор қожын қолдану болып табылады. Шикізатқа ең аз шығындармен және модификация үшін қымбат реагенттерді пайдалануды қажет етпей

#### **Жаңа ғылыми нәтижелер келесідей:**

- Рентгенфазалық талдау, ИҚ-спектроскопия және сканерлеуші электронды микроскопия (SEM) әдістері арқылы алғаш рет анықталды: фосфорлы шлақты карбонатты ортада белсендіру кезінде жаңа кристалды фазалар – анальцим, кальцит және темір оксидтері түзіледі, бұл сорбент бетіндегі белсенді орталар санын және сіңіргіш қабілетін арттырады;
- Фосфорлы шлақты хлоридті ортада (NaCl) белсендіру кезінде кеуекті және аморфты құрылымның қалыптасуы, соның ішінде құрылымнан Fe, Mg, Al, Si иондарының шығарылуы туралы жаңа деректер алынды, бұл ақаулардың пайда болуына әкеліп соқтырады және сіңіргіш сыйымдылықты арттырады;
- Табиғи сорбенттерді (цеолит пен шунгитті) белсендірілген фосфорлы шлақ пен полиакриламидпен өндегеннен кейін олардың сіңіргіш сыйымдылығы 0,2 мг/г-ден 38 мг/г-ге дейін артатыны, ал уранды шығару дәрежесі 98,7% жететіні анықталды;
- Өңделген сорбенттерде уранды сіңіру процесі Ленгмюр изотермасына бағынатыны, бұл беттік белсенді орталарда бір қабатты адсорбция механизмін көрсететіні дәлелденді.

#### **Зерттеудің технологиялық жаңалығы:**

- Табиғи сорбенттер (цеолит пен шунгитті) алдын ала белсендірілген фосфорлы шлақ көмегімен өндеудің технологиясы ұсынылды. Бұл технология қолжетерлік техногендік шикізатты пайдалануға мүмкіндік береді және бар тазарту жүйелерінде күрделі құрылымдық өзгерістерсіз жүзеге асырылады.
- Фосфорлы шлақты белсендірудің екі әдісі – карбонатты және хлоридті орталарда жүргізу әзірленді және сыналды. Бұл әдістер уран мен темірге қатысты сіңірудің таңдаулылығын басқаруға мүмкіндік беретін әртүрлі белсенді орталарды қалыптастырады. Полиакриламидті байланыстырушы және тұрақтандырушы компонент ретінде пайдалану алынған сіңіргіштердің беріктігін қамтамасыз етті.
- Негізгі технологиялық артықшылығы – әзірленген өңделген сіңіргіштер әлсіз концентрацияланған ерітінділерден уранды жоғары деңгейде (98,7% дейін) шығаруға мүмкіндік береді, сонымен қатар сіңіргіш материалдың құны төмендейді. Бұл ұсынылған технологияны Қазақстанның уран өнеркәсібінде кеңінен енгізуге бейім етеді.

#### **Ғылыми даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі**

Диссертациялық жұмыстың тақырыбы Қазақстан Республикасы Үкіметі жанындағы Ұлттық ғылыми кеңестің «Экология, қоршаған орта және табиғи

ресурстарды ұтымды пайдалану» басым бағытына және «Минералдық және органикалық ресурстарды терең өңдеу» мамандандырылған ғылыми бағытына сәйкес келеді.

Зерттеу саласы «Ғылыми бағыттар классификаторы» бойынша «Инженерия және технологиялар; Материалдар инженериясы; Металлургия» деп анықталған.

Диссертациялық жұмыстың зерттеулері 2020-2022 жж. бағдарламалық-мақсатты қаржыландыру бойынша «Техногендік шикізатты пайдаланып табиғи сіңіргіштерді өңдеу әдістерін әзірлеу арқылы уранды алу» тақырыбындағы (AP08856246 нөмірлі) жоба аясында жүргізілді.

### **Автордың жеке үлесі**

Автордың жеке үлесі табиғи сіңіргіштерді (цеолит пен шунгитті) белсендірілген фосфорлы шлақпен өңдеу бойынша эксперименттік зерттеулер кешенін жүргізуге, диссертациялық жұмыста көрсетілген зертханалық тәжірибелерді орындауға, оның ішінде эксперименттік зерттеу әдістемелерін, өнеркәсіптік сынақтарға қатысуды, сондай-ақ нәтижелерді талдауға және оларды ғылыми жарияланымдар, халықаралық конференциялардағы баяндамалар және патент түрінде ресімдеуге қатысты.

### **Жұмыстың апробациясы**

*Диссертациялық жұмыстың материалдары негізінде 8 баспа жұмысы жарияланды, оның ішінде 3 мақаласы Scopus/Web of Science деректер базасына енгізілген халықаралық рецензияланған ғылыми журналдарда жарияланған:*

1. Kenzhaliyev B, Surkova T, Berkinbayeva A, Amanzholova L, Mishra B, Abdikerim B, Yessimova D. Modification of Natural Minerals with Technogenic Raw Materials. Metals. 2022; 12(11):1907. Scopus: Q2, percentile 76. Web of Science: Q2

2. Surkova TYu, Abdikerim BE, Berkinbayeva AN, Azlan MN, Kassymova G.K. Obtaining modified sorbents based on natural raw materials of Kazakhstan and research of their properties. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources. 2022;322(3):23-32. Web of Science: Q3

3. B.K. Kenzhaliyev, T.Yu. Surkova, B.E. Abdikerim, A.N. Berkinbayeva, Ye.B. Abikak, Z.D. Dosymbayeva. Research on sorption properties of phosphoric production slag-waste // Metallurgija. – 61. – 2022. - № 1. – P. 209-212. Croatia, Zagreb, ISSN 0543-5846, SJR IF-0,779, Scopus percentile 37, Q3. Web of Science: Q4

4. Bagdaulet K. Kenzhaliyev, Tatiana Yu. Surkova, Ainur N. Berkinbayeva, Zamzagul D. Dosymbayeva, Ainur A. Mukhanova, Bekzat E. Abdikerim. Development of a method of modifying a natural sorbent for uranium extraction // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 55, 5. – 2020. – P. 1041-1046. Bulgaria, Sofia. ISSN 1314-7471, IF - 0.81, Scopus percentile 38, Q3

5. B.K. Kenzhaliyev, T.Yu. Surkova, A.N. Berkinbayeva, Z.D. Dosymbayeva, B.E. Abdikerim. Revisiting the Kazakhstan natural sorbents modification // Metallurgija. – 59. – 2020. - № 1, 2. – P. 117-120, Croatia, Zagreb, ISSN 0543-5846, SJR IF-0,779, Scopus percentile 37, Q3. Web of Science: Q4

6. Abdikerim B.E., Kenzhaliyev B.K., Surkova T.Yu., Didik N., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Umirbekova N.S. Uranium extraction with modified sorbents // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu. 2020. № 3 (314), pp. 84-90., Almaty, Kazakhstan, ISSN 2224-5243. Web of Science: Q3

*Халықаралық ғылыми-практикалық конференциялардың материалдары:*

1. Абдикерим Б.Е., Б.К. Кенжалиев, Т.Ю. Суркова, А.Н. Беркинбаева, З.Д. Досымбаева. Сорбция урана органоминералом на основе шунгита / Труды Сатпаевских чтений "Сатпаевские чтения - 2021" Секция «Инновационные технологии для реализации в металлургической отрасли РК». – С. 1289-1293.

2. Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Чукманова М.Т., Абдикерим Б.Е. Исследование цеолитов северного Казахстана. Сообщение №1 / Матер. Межд. научно-практ. конф. эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов, 27 - 29 сентября, Алматы, 2018 г., С. 293-296.

3. Кенжалиев Б.К. Суркова Т.Ю., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Чукманова М.Т., Абдикерим Б.Е. Исследование цеолитов Северного Казахстана. Сообщение №2 / Материалы XXIV Межд. научно-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Екатеринбург. 9-12 апреля 2019;132-137.

4. B.K. Kenzhaliyev, T.Yu. Surkova, A.N. Berkinbayeva, Z.D. Dosymbayeva, Yesimova D.M., B.E. Abdikerim ON METHODS OF MODIFYING NATURAL MINERALS / Materials of International Practical Internet Conference "CHALLENGES OF SCIENCE". Almaty, 15-22 of November; 2021.

5. Kenzhaliyev B.K., Surkova T.Yu., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Abdikerim B.E., Bektenov N.A. ORGANOMINERAL SYNTHESIS BASED ON NATURAL SHUNGITE IN KAZAKHSTAN // Modern Science, Moscow, Vol. 5-3, 2020.

6. Abdikerim Bekzat. Research of organomineral sorbents based on shungit of Kazakhstan / International conference on engineering, technology and vocational education (ICETVE 2020), 7th November, 2020.

*Патент*

1. Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Чукманова М.Т., Абдикерим Б.Е. "Уранды сіңіріп алу әдісі" өнертабысына патент № 2019/0116.1 № 34401

2. Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Беркинбаева А.Н., Абдикерим Б.Е., Есимова Д.М., Абиак Е.Б., Бектаев М.Е. "Сулы ерітінділерден уранды алу әдісі" өнертабысына патент

Автордың жалпы жеке қатысуы 80% құрады.