

ӘБДІКЕРІМ БЕКЗАТ ЕРУБАЙҰЛЫ

**Получение модифицированных сорбентов на основе природного сырья
для извлечения урана**

8D07204 - Metallургическая инженерия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты :
Кенжалиев Б.К.,
профессор, д.т.н.,
генеральный директор АО «ИМиО»,
Satbayev University

Суркова Т.Ю.,
к.т.н., ассоц. профессор, в.н.с.
лаборатории специальных методов
гидрометаллургии АО «ИМиО», Satbayev
University

Бражендра Мишра,
доктор PhD,
директор Института обработки металлов,
профессор Вустерского
политехнического института, г. Вустер,
США

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В данной диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГН 2.1.5.1315-03 – ПДК химических веществ в воде водных объектов
хо-
зяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

ГОСТ 7.32-2001 – Система стандартов по информации, библиотечному
и
издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и
правила оформления.

ГОСТ 8.417-81 – Государственная система обеспечения единства
измере-
ний. Единицы физических величин.

СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования.

ГОСТ 6709-72 – Вода дистиллированная.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В данной диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Маточный раствор после сорбции урана – технологический раствор, образующийся после сорбционного извлечения урана из продуктивного раствора подземного скважинного выщелачивания.

Имитат – разбавленный продуктивный раствор, имитирующий сбросные растворы (ЖРО).

Модифицирование - воздействие, при котором изменяются структура и свойства материала при введении в его состав модификаторов.

Сорбция - физико-химический процесс поглощения твёрдыми или жидкими сорбентами ценных компонентов (простых или комплексных ионов различных элементов) из растворов или пульп при выщелачивании руд и концентратов.

Сорбент – твёрдое тело, избирательно поглощающее из окружающей среды растворённые вещества.

Динамическая обменная ёмкость ионита – количество сорбируемых элементов одним граммом (тонной, миллилитром, кубометром) ионита в динамических условиях до момента «проскока» элемента в фильтрат.

Полная динамическая обменная ёмкость ионита – количество сорбируемых элементов одним граммом (тонной, миллилитром, кубометром) ионита в динамических условиях до установления равенства состава фильтрата и исходного раствора.

Десорбция – извлечение сорбированного компонента из фазы ионита.

Элюент – раствор для извлечения вещества из фазы сорбента.

Элюат – выходящий из колонки поток раствора с десорбируемыми компонентами.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

V – объём раствора, дм³ (см³);
 τ – продолжительность процесса, ч (мин);
рН – водородный показатель, ед.;
мкг/дм³ – микрограмм вещества в одном кубическом дециметре раствора;
мг/дм³ – миллиграмм вещества в одном кубическом дециметре раствора; дециметре раствора;
ДОО – динамическая обменная ёмкость;
ПДОО – полная динамическая обменная ёмкость;
ПСС – подземное скважинное выщелачивание;
ТБФ – трибутилфосфат – бутиловый эфир ортофосфорной кислоты;
ХКПУ – химический концентрат природного урана;
ЖРО – жидкие радиоактивные отходы;
ЖО – жидкие отходы;
АО «УМЗ» – АО «Ульбинский металлургический завод» (г. Усть-Каменогорск);
СОЕ – сорбционная обменная ёмкость, мг-экв/г;
ПДОО – полная динамическая обменная ёмкость, мг/г;
ЕМе – степень извлечения металла, %;
 τ – продолжительность времени контакта фаз, ч;
Т:Ж – соотношение твердой и жидкой фазы;
ПР – продуктивный раствор.

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	6
1	ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ, СПОСОБЫ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ СИСТЕМ.....	12
1.1	Состояние сфер потребления и производства урана в мире	12
1.2	Производство урана в Казахстане	16
1.3	Общие характеристики сорбентов	19
1.4	Способы модифицирования природных сорбентов и применения их для извлечения радионуклидов	23
2.	МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДЫ АНАЛИЗОВ И РАСЧЕТОВ.	30
3.	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ, СОРБЦИЯ УРАНА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ.	35
3.1	Физико-химические свойства природных сорбентов	35
3.2	Разработка способов модифицирования природных сорбентов	46
3.2.1.	Физические методы модифицирования природных сорбентов	46
3.2.2.	Химические методы модифицирования природных сорбентов	50
3.3	Исследование физико-химических и сорбционных свойств природных сорбентов	52
4	РАЗРАБОТКА СПОСОБА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ТЕХНОГЕННЫМ СЫРЬЕМ.	59
4.1	Физико-химические исследования техногенного сырья	58
4.2	Разработка способа модифицирования природных сорбентов техногенным сырьем	66
4.3	Определение оптимальных условий модифицирования природных сорбентов фосфорных шлаков с помощью построения математической модели	76
4.6	Исследование десорбции	80
4.7	Исследование механической прочности модифицированных сорбентов	81
5	УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА И СОРБЦИИ УРАНА	85
5.1	Укрупнено-лабораторные испытания разработанного способа модифицирования природных сорбентов и сорбции урана модифицированными сорбентами	85
5.2	Технологическая схема	87
5.3	Характеристика исходного сырья, используемых реагентов и готовой продукции	88
5.4	Удельные нормы расхода реагентов и энергоресурсов	89
5.5	Расчет экономической эффективности технологии получения модифицированных сорбентов из природных минералов и техногенных отходов	90
	Рекомендации	92
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	97
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Акт испытания	111
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Патент	112
	ПРИЛОЖЕНИЕ В – Патент	113

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научно-технической проблемы.

Казахстан занимает вторую позицию в мире по объемам запасов природного урана - 12% от общемировых разведанных запасов приходится на территорию Республики Казахстан. Около 80% урановой продукции в мире производится пятью странами: Казахстаном, Канадой, Намибией, Австралией, Узбекистаном. С 2009 года Казахстан стал лидером по добыче урана, производя почти 40% от общемирового объема. В 2016 году добыча урана в Казахстане достигла 24,689 тысяч тонн, что на 76% больше, чем в 2009 году, хотя в 2022 году показатель несколько снизился до 21 227 тонн [1].

Атомная отрасль Казахстана представляет собой одну из наиболее перспективных ресурсных отраслей с точки зрения развития технологического потенциала как самой отрасли, так и страны в целом. В настоящее время в республике уран добывают только самым экологически безопасным и низкзатратным способом подземного скважинного выщелачивания [2]. Однако накопленные на уранодобывающих предприятиях отходы прошлых лет, а также крупные ураноносные гидрологические провинции и множество мелких месторождений являются опасным источником заражения радионуклидами природных вод. По мнению специалистов [3-5], наибольшую экологическую опасность представляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) и радиоактивно-загрязненные природные воды. Повышенная опасность данного вида отходов обусловлена их большим объемом и возможностью неконтролируемого распространения [6]. Следует отметить, что проблема очистки радиоактивно загрязненных сточных и природных вод является ключевой для дальнейшего развития всей атомной энергетики и промышленности не только в Казахстане, но и мире [7-9].

Основание и исходные данные для разработки темы.

Наиболее распространенным способом утилизации ЖРО является сорбция. Мощный импульс в развитии сорбционных процессов произошел с появлением первых синтетических сорбентов. В настоящее время основными синтетическими ионитами, используемыми в технологическом процессе извлечения урана, являются АМП, Purolite-100, Purolite-510, Amberlite IRA 910UCI, Ambersep 920UCI и др.

Несмотря на высокие результаты, достигнутые при сорбции урана синтетическими ионитами, широкому применению их для утилизации ЖРО препятствует высокая стоимость. Кроме того, важной проблемой является отсутствие в республике собственного производства синтетических сорбентов. В этой связи, особого внимания заслуживают природные ионообменные материалы, запасы которых исчисляются миллионами тонн

[10, 11]. Природные сорбенты используются в промышленности для очистки сточных вод и утилизации отходящих газов, однако низкая сорбционная емкость является сдерживающим фактором их широкого применения [11-13]. Для увеличения сорбционной емкости природных сорбентов существует множество вариантов их модифицирования [14-16].

Наиболее простыми способами является активация - обработка природных ионообменных материалов химическими реагентами: кислотами, щелочными, солями. В некоторых случаях обработку химическими реагентами совмещают с термообработкой, а в более сложных – органическими и неорганическими соединениями цветных и редких металлов. Особый интерес представляют модифицированные фосфорными соединениями природные сорбенты, которые обладают повышенной сорбционной емкостью. Однако необходимо отметить, что среди множества способов модифицирования применение нашли лишь единицы. К основным их недостаткам можно отнести сложность в исполнении и использование дефицитных реагентов, что удорожает себестоимость модифицированных сорбентов.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы.

А между тем, на территории республики имеются фосфорсодержащие отходы - шлаки фосфорного производства, которые образуются в процессе получения желтого фосфора. Следует обратить внимание также на то, что основной составляющей фосфорных шлаков является волластонит, обладающий выраженными сорбционными свойствами. Волластонит в сочетании с наличием соединений фосфора открывают широкие возможности для использования данных шлаков в качестве модификаторов природных сорбентов. Однако на пути к реализации модифицирования необходимо разработать эффективные способы активации шлака и аппретирования им природных минералов.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них. Проведенные патентные исследования в области сорбции ценных элементов и утилизации жидких отходов модифицированными сорбентами на основе природного сырья Казахстана показали, что существует множество способов модифицирования природных сорбентов, но в промышленности используются лишь отдельные варианты. Сложность и многостадийность предлагаемых способов модифицирования, а также применение дорогостоящих реагентов - удорожает процесс модифицирования и себестоимость конечной продукции – модифицированных сорбентов. Задача создания дешевых сорбентов на базе природных минералов, обладающих повышенной сорбционной емкостью, по-прежнему актуальна для атомной промышленности.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. В ходе выполнения комплекса научно-исследовательских работ все измерения выполнялись на контрольно-измерительных приборах, поверенных в

соответствии с нормативными документами. Физико-химические исследования проводились согласно сертифицированным методикам химической лаборатории и лаборатории физических методов анализа.

Актуальность оправдана доступностью исходного сырья – природных ионообменных материалов во многих районах нашей страны, их низкой стоимостью, специфическими свойствами и низкой себестоимостью модифицированных сорбентов в связи с использованием в качестве модификатора техногенного сырья. Необходимость подобных исследований диктуется также экологической обстановкой: наличием урансодержащих отходов крупных гидрологических провинций и мелких месторождений, которые являются опасным источником заражения радионуклидами природных вод, ввиду больших объемов и возможности неконтролируемого распространения. Оптимального варианта для их утилизации пока не найдено; эта проблема остается одной из ключевых для атомной промышленности.

Научная новизна работы

1. Впервые на основании комплекса физико-химических исследований обосновано применение шлаков фосфорного производства в качестве модификаторов природных минералов цеолита и шунгита для сорбции урана.

2. Впервые разработана методика модифицирования природных сорбентов шунгита и цеолита активированным фосфорным шлаком. Выявлена необходимость предварительной активации фосфорных шлаков для модифицирования шунгита и цеолита. Установлены оптимальные условия.

3. Предложен механизм активации фосфорных шлаков:

- в карбонатной среде (Na_2CO_3) происходит разрушение минералов, входящих в состав фосфорного шлака, и образование новых активных центров, способствующих формированию новых кристаллических фаз, таких как анальцим, кальцит и оксиды железа, что увеличивает сорбционную емкость сорбента.

- в хлоридной среде (NaCl) наблюдается сохранение аморфной составляющей фосфорного шлака в виде многокомпонентного стекла и снижение доли отдельных элементов (ионов Fe, Mg, Al, Si), участвующих в построении смешанного кремнекислородного каркаса. Это приводит к образованию дефектов (пустот), которые увеличивают степень сорбции урана.

4. Предложен механизм аппретирования природных сорбентов активированным фосфорным шлаком, согласно которому частицы модификатора проникают вглубь матрицы сорбента, увеличивая количество центров кристаллизации не только на поверхности, но и в объеме, что обеспечивает повышение сорбционной ёмкости:

- с 0,2 мг/г до 38 мг/г по урану;
- рост степени извлечения до 98,7 %.

5. Зависимость значений сорбционной емкости модифицированных природных минералов по типу «твердофазных экстрагентов» от концентрации урана описывается изотермой Ленгмюра, которая представляет собой модель однослойной адсорбции на однородной поверхности, где можно пренебречь силами притяжения между молекулами адсорбата и их подвижностью вдоль поверхности.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами. Работа выполнена в АО «ИМиО» в рамках государственных грантов фонда науки МОН РК по теме: «Разработка технологии селективного извлечения урана из продуктивных растворов уранового производства с применением модифицированных природных минералов» на 2018-2020 гг.; «Разработка основных технологических параметров модифицирования природных сорбентов с применением техногенного сырья и физико-химические исследования модифицированных сорбентов» на 2020-2022 гг.

Целью работы является разработка эффективной технологии модифицирования природных ионообменных материалов с использованием техногенного сырья, предусматривающей получение недорогих модифицированных сорбентов для извлечения урана, отличающихся повышенной сорбционной емкостью и низкой себестоимостью.

Объекты исследования - цеолит Кусмурунского месторождения, шунгит Коксуского месторождения и шлак фосфорного производства.

Методологическая база исследований.

При выполнении экспериментов были использованы стандартные физико-химические методы исследования модельных и технологических растворов, а также твердых продуктов: ИК-спектроскопический, химический, рентгенофлуорисцентный, рентгенофазовый, петрографический, электронномикроскопический и современное аналитическое оборудование: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ИСП) Optima8000DV, Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой, ICAP-Q «Thermo Fisher Scientific», ИК-Фурье спектрометр «Avatar 370», рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр Venus 200 «PANalytical», растровой электронной микроскоп JXA-8230 «JEOL» с анализатором, дифрактометр D8 Advance (BRUKER).

Положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических исследований цеолита Кусмурунского месторождения, шунгита Коксуского месторождения и шлака фосфорного производства;
- методика синтеза «твердофазных экстрагентов» на основе природных минералов, органических реагентов и полиакриламида;
- результаты сорбционных и физико-химических исследований модифицированных сорбентов;
- методика активирования фосфорных шлаков;
- методика аппретирования природных минералов активированным фосфорным шлаком;

- результаты исследований сорбционных и физико-химических свойств модифицированных фосфорным шлаком природных минералов;
- результаты укрупненно-лабораторных испытаний технологии модифицирования природных минералов и сорбции урана модифицированными сорбентами.

Рекомендации:

Результаты, полученные при выполнении проекта, позволили разработать способы модифицирования природных сорбентов для извлечения урана с использованием как органических реагентов, так и техногенного сырья и направлены на снижение себестоимости процесса сорбции урана из растворов с низким его содержанием, в том числе и улучшение экологической обстановки в промышленных регионах за счет извлечения урана из сбросных вод.

Предлагаемые способы извлечения урана из разбавленных растворов с использованием полученных сорбентов рекомендуются для применения в химико-металлургических урановых производствах, например (урановое производство АО «УМЗ»), ТОО «Степногорский горно-химический комбинат», сбросные рафинаты и маточные растворы АО «УМЗ» и подземная вода, используемая ТОО «Казцинк». Возможно тиражирование способа за пределами республики.

Апробация работы

Основные положения работы опубликованы на Международных научных конференциях: "Сатпаевские чтения - 2021", Алматы 2021; Межд. научно-практ. конф. эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов, 27 - 29 сентября, Алматы, 2018 г.; XXIV Межд. научно-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Екатеринбург. 9-12 апреля 2019; International Practical Internet Conference "CHALLENGES OF SCIENCE". Almaty, 15-22 of November; 2021; International conference on engineering, technology and vocational education (ICETVE 2020), 7th November, 2020.

Публикации и личный вклад диссертанта. По результатам диссертационной работы опубликовано 2 статей в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, 6 статей в журнале, входящем в базу данных Scopus и Web of Science (Metals, MDPI, Q2, процентиль – 75%; KOMPLEKSNOE ISPOLZOVANIE MINERALNOGO SYRA, Q3; Metalurgija, процентиль – 46%; Journal of Chemical Technology and Metallurgy, процентиль – 36%).

- в анализе современного состояния и перспектив извлечения урана из водных растворов;

- в непосредственном участии в научных экспериментах по модифицированию природных сорбентов и сорбции урана из растворов;

- в разработке технологии модифицирования природных минералов и сорбции урана модифицированными сорбентами и апробации ее в укрупнено-лабораторном масштабе;

- в разработке стратегии исследований сорбционных и физико-химических свойств модифицированных фосфорным шлаком природных минералов

- в постановке целей и задач исследований, в анализе и обобщении полученных результатов, обосновании выводов и подготовке публикаций;

Структура и объём диссертации: диссертация изложена на 113 страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы (150 источников), семи приложений, содержит 30 таблиц и 48 рисунков.

1. ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ, СПОСОБЫ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ СИСТЕМ

1.1 Состояние сфер потребления и производства урана в мире

Уран — это радиоактивный металл, который встречается в земной коре. Он примерно в 500 раз более распространен, чем золото, и встречается примерно с такой же частотой, как олово. Уран присутствует в большинстве горных пород и почвах, а также во многих реках и морской воде. Например, в граните, который составляет 60% земной коры, концентрация урана может достигать около 0,0004%. В удобрениях концентрация урана может быть до 0,04%, а некоторые угольные месторождения содержат уран в концентрациях, превышающих 0,01%. Большая часть радиоактивности, связанной с ураном в природе, на самом деле обусловлена другими минералами, полученными из него в результате радиоактивного распада, которые остаются после добычи и обогащения. В мире существует ряд районов, где концентрация урана в земле настолько высока, что его извлечение для использования в качестве ядерного топлива экономически оправдано. Например, Канада (месторождения Макартур-Ривер и Кигар-Лейк). Австралия (Олимпик-Дэм, Беверли, Рейнджер), Намибия (Россинг и Хусаб), Нигер (Арлит и Акоккан), Россия — имеет значительные запасы урана и разнообразные месторождения по всей стране [17, 18].

По данным Всемирной ядерной ассоциации (World Nuclear Association, WNA) мировое производство урана составило 58,201 тыс. тонны урана оксида (U_3O_8) в 2022 году, что покрывает 74% годовых потребностей энергетических компаний. По обновленным данным уже в апреле 2024 года продукция мировых урановых рудников обеспечивает 90% потребностей энергетических компаний. Предполагается, что спрос на уран будет расти в ближайшие годы, в частности, из-за увеличения количества атомных реакторов и улучшения их мощности. Ожидается, что к 2030 году спрос на уран увеличится на 51% по сравнению с 2020-м годом [18].

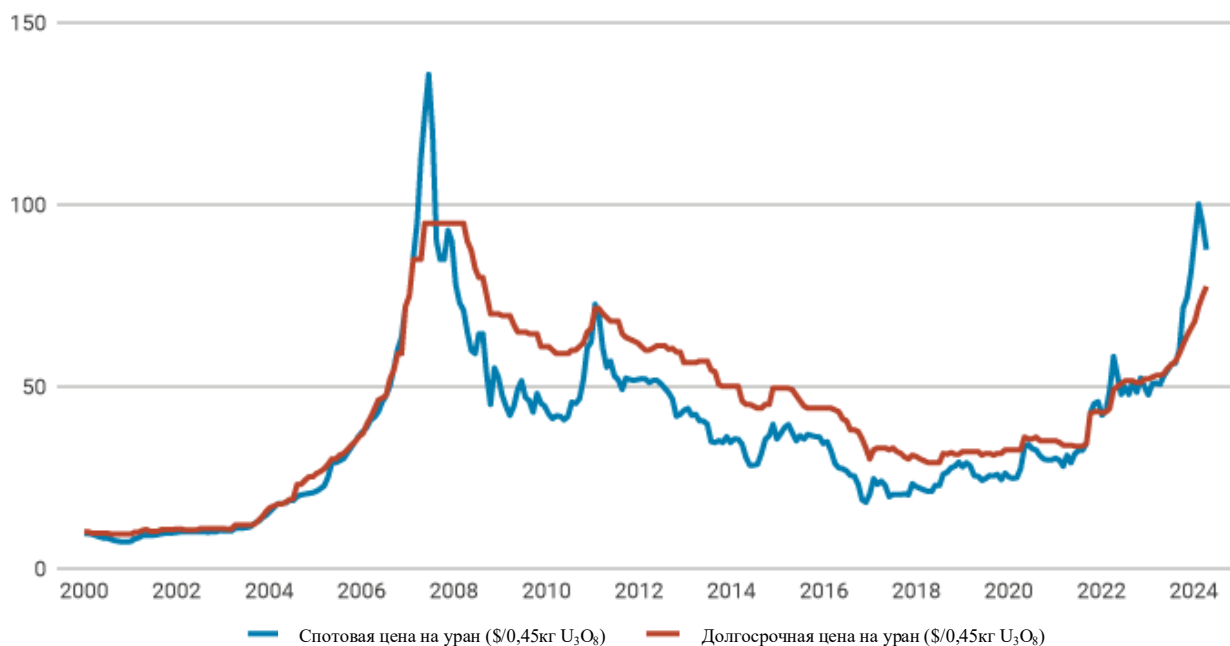


Рисунок 1 – Статистика цен на уран (2000-2023 гг.)

На рисунке 1 показано изменение цен на уран на спотовом рынке и цены на долгосрочные контракты с 2000 по 2023 годы. Следует отметить, что спотовая цена — это текущая рыночная цена, по которой товар можно купить или продать для немедленной поставки. Долгосрочная цена представляет собой цену по контрактам, заключенным на более длительный период времени. Из рисунка виден пик цен в 2007 году, где спотовые цены резко выросли, превышая долгосрочные. Это может указывать на временный дефицит урана или повышенный спрос в то время. После пика последовал период стабилизации и постепенного снижения цен. В последние годы цены на уран снова начали расти как на спотовом, так и на долгосрочном рынках, с приближением спотовых цен к уровню долгосрочных.

По данным GlobalData ожидается, что мировое производство урана будет расти со среднегодовым темпом роста 4,1% в период с 2024 по 2030 год, а объем производства достигнет 76,8 тыс. тонн в 2030 году (рисунок 2) [19].

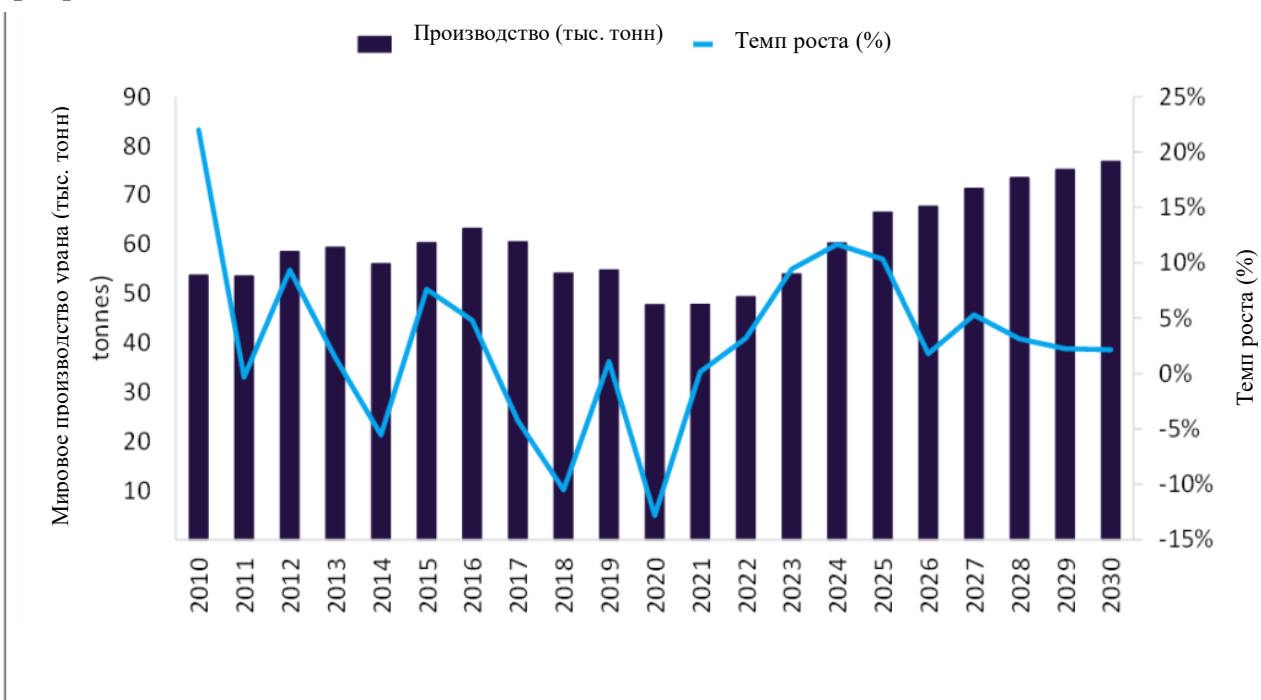


Рисунок 2 – Прогноз темпа роста спроса на уран до 2030 года

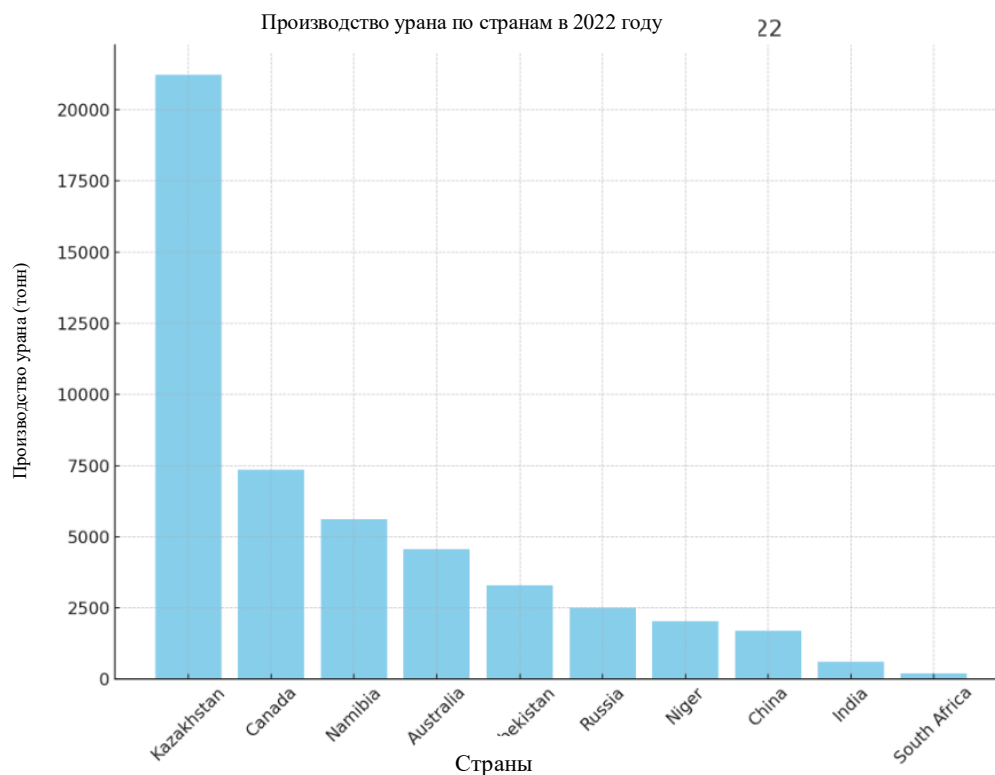


Рисунок 3 - Объемы производства урана в ведущих странах-производителях в 2022 году.

На представленной диаграмме (рисунок 3) отображены объемы производства урана в ведущих странах-производителях в 2022 году. Казахстан является несомненным лидером с производством в 21 227 тонн, обеспечивая 43% мирового предложения в 2022 году, что значительно превышает объемы других стран. Канада и Намибия обеспечивают 15% и 11% мирового предложения соответственно и также вносят значительный вклад в мировое производство урана, в то время как другие страны, такие как Австралия, Узбекистан и Россия, производят меньшие, но все же важные объемы. Китай, Индия и Южная Африка замыкают список с наименьшими показателями производства урана среди лидеров.

В Канаде и Австралии применяются традиционный горный способ извлечения урана, как подземная добыча. Намибии и Нигер практикуют открытую добычу и выщелачивание на месте, из-за своих геологических характеристик. Выбор метода добычи во многом зависит от экологических соображений и возможности минимизации воздействия на окружающую среду. ПСВ, например, позволяет избежать больших объемов горных отходов и обширных нарушений земной поверхности.

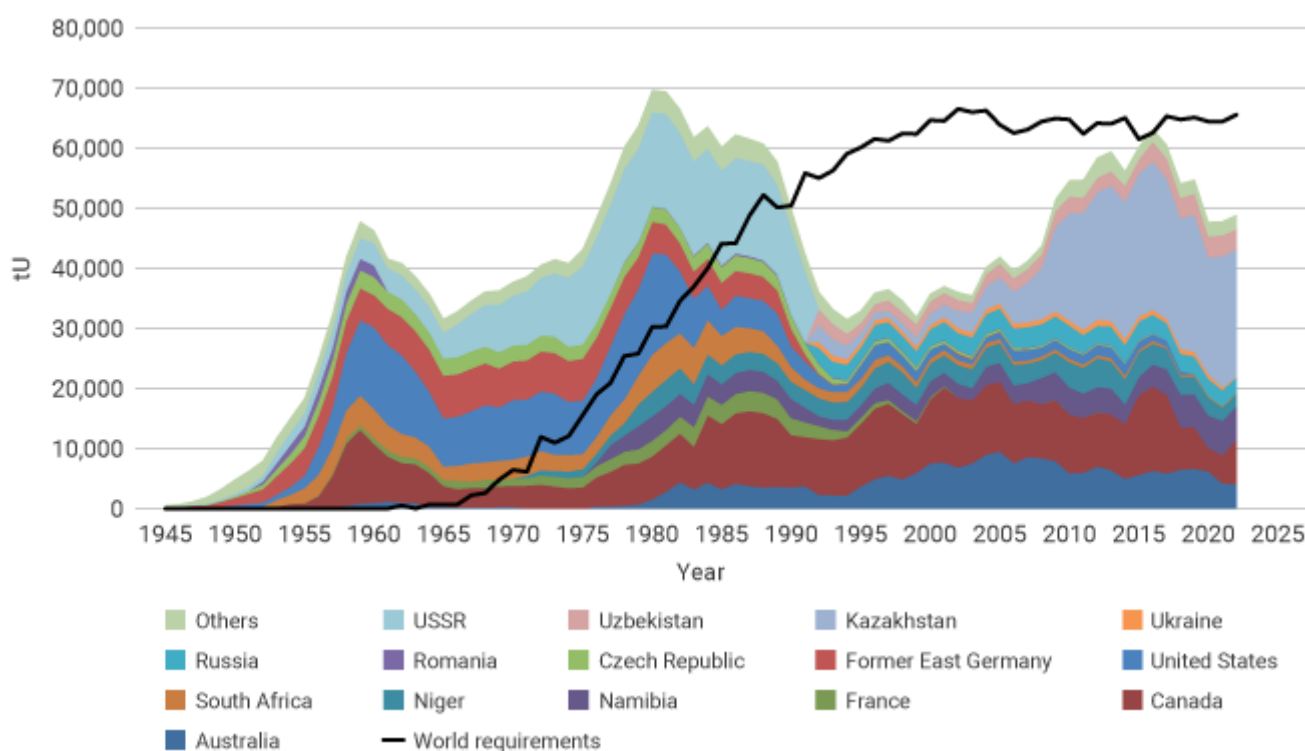


Рисунок 4 – Мировое производство урана и потребности в реакторах (1945-2022 гг.)

На графике показана динамика мирового производства урана и потребностей в нем для ядерных реакторов с 1945 по 2022 год. Видно, что после второй мировой войны производство урана начало стремительно расти, особенно в период "холодной войны", что связано с развитием ядерного

оружия и атомной энергетики. Пик производства пришелся на конец 1970-х – начало 1980-х годов, после чего началось постепенное снижение, что может быть обусловлено уменьшением ядерных арсеналов, повышением эффективности работы ядерных реакторов и развитием альтернативных источников энергии. Таким образом спрос на уран всегда растет, а его добыча колеблется. В настоящее время снова идет рост добычи из-за тенденций роста потребления [20].

1.2 Производство урана в Казахстане

Казахстан является одним из мировых лидеров по добыче урана. Урановые месторождения Казахстана отличаются высоким содержанием урана в руде и низкой себестоимостью добычи, что делает их конкурентоспособными на мировом рынке.

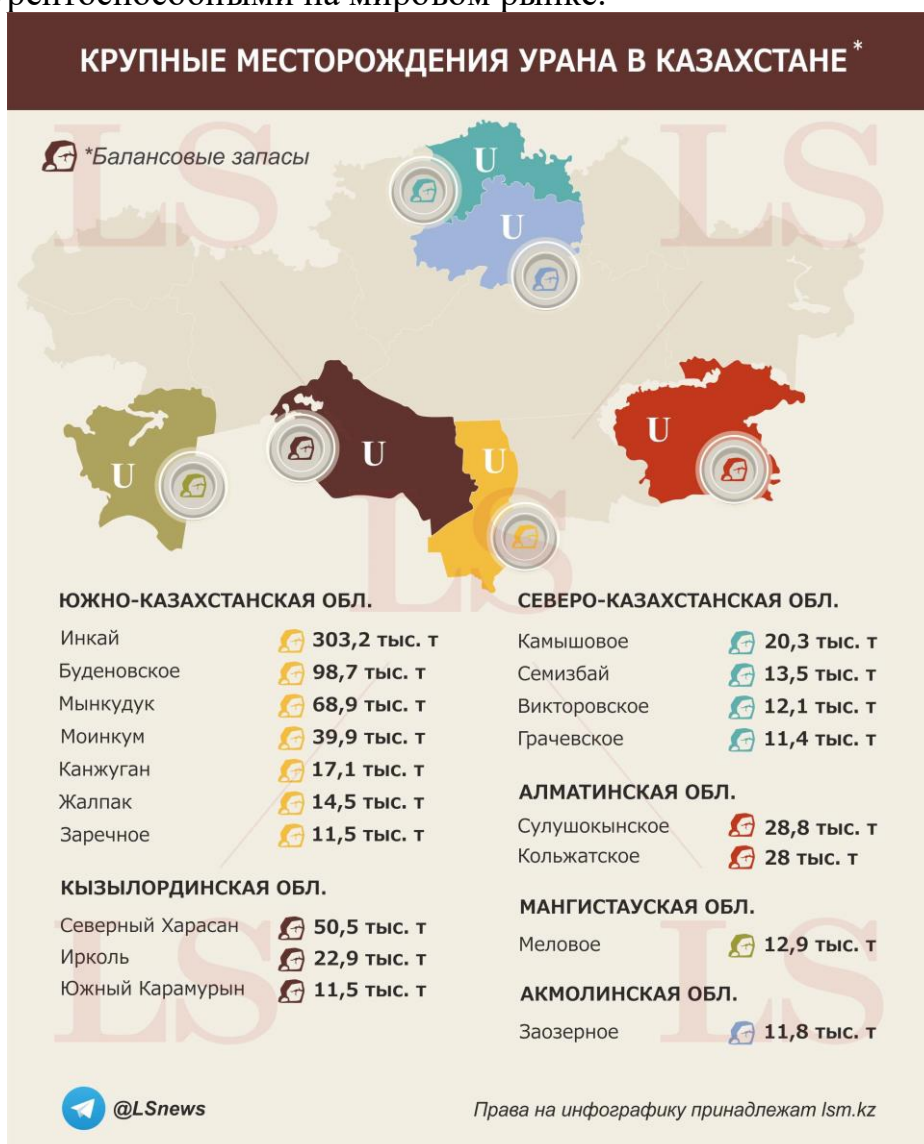


Рисунок 5 – Крупные месторождения урана в Казахстане

На рисунке 5 представлены запасы урана в месторождениях Республики Казахстан. Основные урановые месторождения расположены в

шести регионах страны Южно-Казахстанской, Северо-Казахстанской, Кызылординской, Алматинской, Мангистауской, Акмолинской областях.

Месторождения скандиево-редкоземельно-урано-фосфорных руд на полуострове Мангышлак в Казахстане известны своим уникальным происхождением. Они расположены в слоях костных брекчий среди морских глин. Здесь имеются уран-фосфорные месторождения в костном детрите. Руда месторождения Меловое содержит почти черные глины с мелкими костными остатками рыб (30-40% объема) и сульфидом железа (до 40%), с содержанием урана 0,03–0,07%, урана в костном концентрате до 0,2%, редкоземельных элементов до 1% и до 25% P_2O_5 . Гибель морских организмов, возможно, была вызвана цветением воды из-за взрывного размножения водорослей, что привело к формированию сероводородной среды и осаждению урана и других элементов на восстановительных барьерах.

В Юго-Восточном Казахстане имеются крупные урано-угольные месторождения (Нижнеилийское, Кольджат). На Севере Казахстана имеются гидротермальные месторождения урана. В Казахстане наиболее благоприятные условия для применения ПСВ.

Грунтовые воды, содержащие уран, могут попадать в артезианские бассейны, где на границах зон окисления формируются ролловые урановые месторождения, как в Шу-Сарысуйской и Сыр-Дарьинской провинциях Казахстана. Так, в Сыр-Дарьинской урановорудной провинции коэффициент фильтрации достигает 15–20 м/сутки. На месторождении Канжуган (юг Чу-Сарысуйской депрессии) коэффициент фильтрации составляет 3–7,5 м/сутки (Под коэффициентом фильтрации понимается скорость фильтрации в м/сутки при перепаде давления 1 м водяного столба на 1 м рудного пласта). Высокие значения коэффициента фильтрации пластов позволяют увеличить расстояние между закачными и откачными скважинами, что в свою очередь позволит существенно сократить количество скважин. При ПСВ в зависимости от глубины на бурение скважин приходится от 15 до 30% всех затрат. Несмотря на это себестоимость урана при таком методы добычи в разы меньше по сравнению с другими существующими. [21]

Согласно данным Международного агентства по атомной энергии, страна занимает первое место по объемам производства этого ценного ресурса, что составляло 37,3% мирового предложения в 2023 году. Несмотря на падение добычи на 5,1% в 2023 году из-за запланированного снижения, в стране ожидается увеличение на 11,7% производства урана в 2025 году, достигнув 23,2 тысячи тонн, что будет поддерживаться планами на увеличение производства крупнейшего уранодобывающего предприятия в стране - Kazatomprom [22]. При этом ожидается, что в 2026 году производство увеличится до 25,9-26,7 тыс. тонн.

Развитие урановой отрасли в Казахстане тесно связано с международным сотрудничеством. Страна активно экспортирует уран и урановые продукты во многие страны мира, включая Россию, Китай, США и

страны Европейского союза. Казахстан также участвует в различных международных проектах, направленных на развитие атомной энергетики и безопасное использование ядерных технологий.

В 1990 году 55% мирового производства приходилось на подземные шахты, но к 1999 году оно резко сократилось, составив 33%. С 2000 года новые канадские рудники снова увеличили его. Добыча подземным скважинным выщелачиванием (ISL) неуклонно увеличивает свою долю в общем объеме, в основном за счет Казахстана, и в 2022 году на ее долю пришлось более 55% добычи:

Таблица 1 – Сравнение методов добычи урана в мире на 2022 год

Метод	Уран, тонн	%
Подземное скажинное выщелачивание (ПСВ)	27 773	56%
Подземный и открытый карьер	18 569	38%
Побочный продукт	3013	6%

В Казахстане ПСВ является доминирующим методом, поскольку многие месторождения урана в этой стране находятся в условиях, идеально подходящих для этой технологии — в песчаниках, находящихся на сравнительно небольшой глубине. Данный метод подземного выщелачивания урана, считается более экологичным по сравнению с традиционными методами добычи. Этот метод позволяет извлекать уран из руды без ее извлечения на поверхность, что снижает риск радиационного загрязнения окружающей среды.

При работе предприятий ядерного топливного цикла, а также при использовании радиоактивных веществ в различных отраслях науки и техники образуется значительное количество радиоактивных отходов различного уровня активности. Наибольшую экологическую опасность, представляют техногенные жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), а также радиоактивно-загрязненные природные воды. Повышенная опасность данного вида отходов обусловлена их большим объемом, высокой суммарной активностью, а также возможностью их неконтролируемого распространения. Проблема очистки радиоактивно-загрязненных сточных и природных вод является ключевой для дальнейшего развития мировой атомной энергетики и промышленности.

В связи с ростом урановой отрасли в Казахстане, проблема становится все более острой. Ситуация актуализирует вопросы утилизации и переработки отходов, а также необходимость поиска новых эффективных и экономически выгодных решений в области управления отходами. Существует ряд способов утилизации ЖРО такие, как ионный обмен, химическое осаждение, солидификация, цементирование, витрификация, глубокое геологическое захоронение, биологическая очистка, удаление с

помощью мембран. Наиболее востребованным, по мнению специалистов, является сорбция.

1.3 Общие характеристики природных сорбентов и их применение

Сорбенты можно классифицировать на два основных типа в зависимости от их химического состава: неорганические (минеральные) и органические. Помимо этого, их можно разделить на природные и искусственные (синтетические) по происхождению.

Перспективными сорбентами для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и радионуклидов являются глинистые алюмосиликатные минералы, в основном бентонитовые глины (монтмориллонит и бейделлит), каолинит, биотит, вермикулит, оттапульгит (палыгорскит). Природные глинистые минералы уступают по адсорбционным характеристикам цеолитам. Но в связи с наличием крупных месторождений осадочных горных пород, их можно применять в качестве адсорбционно-активных материалов для получения промышленных адсорбентов. Адсорбционная активность минералов обусловлена особенностями их кристаллического строения, а также химическим и минералогическим составом [23].

В последние годы все большую популярность среди исследователей в этой области завоевывают природные органические сорбенты. Авторами показано [24-26], что многие водоросли, различная водная флора, торфяной гумус, а также отходы растительного сырья способны концентрировать тяжелые металлы и радионуклиды. Сорбция ионов металлов биомассой водорослей возникает из-за координации их с различными функциональными группами в клетке водорослей [24], [27-28]. Однако стабильно высоких показателей при биосорбции пока не достигнуто.

Учеными Таджикистана [29-30] изучены сорбционные свойства природных сорбентов - скорлупы ореха, урюка, шишек арчи и сосны. Показана эффективность растительной биомассы в качестве сорбента для очистки урансодержащих вод. Проведено сравнение эффективности разных биосорбентов. Установлено, что скорлупа урюка является перспективной для очистки вод от урана в широком диапазоне значений pH среды. Реальные предпосылки организации производства сорбента в Согдийской области Республики создает наличие крупных плантаций абрикосов (около 11 % мировых) в Таджикистане. Положительным фактором их использования является не только дешевизна, но и вовлечение в производство значительного количества растительных отходов.

Стоит отметить, что в сфере разработки сорбентов для утилизации радиоактивных отходов урановой отрасли большое внимание уделяется как неорганическим, так и органическим сорбентам. Природные органические сорбенты, как правило, обладают меньшей сорбционной способностью по сравнению с неорганическими. Поэтому обширные исследования в данной области сосредоточены на природных неорганических сорбентах, среди которых особое внимание уделяется цеолитам и шунгитам. Эти материалы

обладают повышенной сорбционной способностью в сравнении с другими, стабильностью и селективностью по отношению к радионуклидам, что делает их перспективными для использования в утилизации последних.

Цеолиты выделяются как широко используемые ионообменники. Брек в своей монографии подробно описывает структуру и химические свойства различных типов цеолитов [32].

Цеолиты представляют собой микропористые гидратированные алюмосиликаты с каркасной структурой. Их общая формула выражается как $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где Me – катион щелочного или щелочно-земельного металла с валентностью n [33]. В мире известно 48 типов природных цеолитов и около 150 синтетических цеолитных структур [34]. Природные цеолиты, такие как клиноптилолит, шабазит и морденит, используются более 20 лет для очистки вод от органических примесей и радионуклеидов [35-37]. В частности, в работе [38] показано, что клиноптилолитом при определенных условиях можно извлечь до 83-85 % урана.

Основные исследования цеолитов, включая их свойства, структуру и методы модификации, проводились за пределами республики и только в последние десятилетия казахстанскими учеными было уделено внимание этой проблеме. Из работ отечественных ученых следует отметить работы [39-41], которые направлены на синтез органополимеров для извлечения меди, цинка, кобальта, никеля. Уран в список данных элементов не входит. Кроме того, получение органополимеров – трудоемкий и достаточно дорогой процесс, учитывая, что республика не располагает собственным производством синтетических мономеров, на основе которых строится получение органополимеров.

Наибольшего внимания из работ отечественных ученых заслуживают примеры модифицирования цеолита и шунгита для сорбции урана гидроксидами меди (II) и никеля [42]. Авторами разработаны условия модифицирования, обсуждены особенности и общие закономерности сорбции урана. Показано увеличение сорбционной емкости модифицированными сорбентами. Однако данный способ модифицирования, являясь трудоемким и многоступенчатым, не нашел применения в промышленности. Цеолитовые породы, содержащие 50-70% или более минерала цеолита, считаются наиболее ценными. Высококремнистый цеолит, такой как клиноптилолит, обладает высокими сорбционными свойствами и селективностью [43].

Интересным и актуальным для очистки урансодержащих вод является применение сорбентов на основе местных сырьевых ресурсов [29, 30].

Сорбенты могут адсорбировать радионуклиды, тем самым уменьшая их концентрацию в растворах и снижая уровень радиационного загрязнения. Новые сорбенты должны обладать высокой сорбционной способностью, быть экологически безопасными и доступными с точки зрения стоимости.

Природные ионообменные материалы стали активно применять сначала для сорбции вредных продуктов из газообразной фазы, а позже – из водных сред. Данный способ был опробован и для извлечения радионуклидов разными природными сорбентами. Наиболее востребованными ионообменными минералами оказались цеолиты.

В Казахстане месторождения цеолитов расположены в южных и восточных областях. К основным из них можно отнести такие месторождения, как Даубабинское, Чанканай, Алтын-Эмельское, Тайжугенское, Шанханайское [44].

Природные цеолиты относятся к семейству алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов, обладают высокоэффективными сорбционными и ионообменными свойствами, которые определяются их открытой пористой микроструктурой. В кристаллическом трехмерном каркасе образована система сообщающихся каналов и полостей, в которых расположены обменные катионы и молекулы воды. Цеолитовый каркас представляет подобие кристаллической «губки» с объемом пор до 50 %. Особенность кристаллической структуры цеолитов обуславливают их сорбционную активность — так называемый «молекулярно-ситовый эффект»

В технологическом цикле переработки урановых руд для сорбции урана широко применяются синтетические сорбенты: АМП, Purolite-100, Purolite-510, Amberlite IRA 910UCI, Ambersep 920UCI и др. Проведенные исследования сорбции урана из сернокислых сред [45-46] показали, что среди изученных сорбентов по величине статической обменной емкости (СОЕ) выделяется хелатный сорбент с фосфоновыми и сульфогруппами фирмы Purolite - 957. Его емкость, в зависимости от содержания сульфат – ионов, составляет порядка 280-350 мг/г, что в 3-3,5 раза выше по сравнению с другими. Однако применение данных ионитов для переработки ЖРО нерентабельно.

В качестве эффективных природных неорганических сорбентов выделяются также материалы на основе шунгита. Шунгит – это уникальный природный минерал, содержащий высокую долю углерода, и обладающий рядом ценных свойств, включая способность адсорбировать различные вещества, в том числе радионуклиды. Матрица углесиликатного шунгитового сырья формируется из углерода и кремния. В состав шунгитов кроме углерода входят также макроэлементы: Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, в небольших количествах микроэлементы как: Sr, Co, Zn, Y, Cu, Sn, Mo, Ba, Ni, Mn, V и др. Установлено, что шунгит состоит из кварца, сидерита, доломита, мусковит, альбит, микроклина. Благодаря уникальной форме углеродной матрицы и наличию активных функциональных групп, шунгит проявляет высокую сорбционную способность, что делает его перспективным материалом для очистки водных сред.

Таким образом, анализ литературных данных показал, что наряду с синтетическими сорбентами, существуют природные ионообменные материалы, способные извлекать радионуклиды, однако существенным

недостатком последних является низкая их сорбционная емкость. Особенно это отмечается при сорбционной очистке ЖРО. В настоящее время основные исследования в области разработки сорбционных методов извлечения радионуклидов из водных сред направлены на создание материалов с улучшенными селективными и кинетическими характеристиками. Одним из способов повышения сорбционной емкости природных минералов является их модифицирование.

Шунгит — это природный углеродсодержащий минерал, характеризующийся высокой химической стойкостью и сорбционными свойствами. Впервые коксуские шунгиты применили для оздоровления малых рек Казахстана и экранирования радиоактивных пятен селитебных зон в 2011 году. [47]. Коксуское месторождение в Казахстане является одним из источников шунгита, обладающего высокой прочностью и устойчивостью к агрессивным средам. Исследования показали, что шунгит способен эффективно удалять ионы тяжёлых металлов, таких как свинец, из водных растворов [48]. Кроме того, шунгит проявляет специфическую активность в устранении из воды органических и неорганических загрязнителей, превосходя в этом активированный уголь. Шунгитовые породы представляют собой перспективный природный сорбент для очистки сточных вод, от органических и неорганических загрязнений. Благодаря сочетанию свойств минеральных и синтетических адсорбентов, модифицированный шунгит с содержанием углерода 20-35% демонстрирует высокую эффективность в сорбции. Шунгит может быть использован как в качестве заменителя кварцевого песка в насыпных фильтрах, так и как сорбционный материал для извлечения растворенных загрязнителей. Очищенная с его помощью сточная вода соответствует нормативам для сброса в рыбохозяйственные водоемы. Шунгит эффективно удаляет широкий спектр загрязняющих веществ, включая фенол (до 90%), бензол, железо (95%), медь (85%), цинк (80%), радионуклиды (до 90–99%) и даже яйца гельминтов (90%), что подтверждает его универсальность и потенциал в очистке сложных многокомпонентных сточных вод [49].

Общие запасы шунгитосодержащих пород в Казахстане оцениваются в объеме более 250 миллионов тонн, включая как разведанные, так и прогнозные ресурсы различных категорий. Основные месторождения включают Бакырчикское, Коксу, Текели, Маяк, Акбалшик, Шандашинское, Клубничное, Ильчебекское, Суукадыр и Киинтас. Из них Коксуское месторождение (Жетысуский регион), ресурсы которого, по данным геологоразведочных работ, составляют порядка 40–50 млн тонн шунгитосодержащих пород с содержанием органического углерода до 15% [50-54].

В этой связи, особого внимания заслуживают природные ионообменные материалы, запасы которых исчисляются миллионами тонн. Природные сорбенты используют в промышленности для очистки газов от диоксида серы, выхлопных газов в автомобильных глушителях, для

разделения газовых смесей, например, азота и кислорода, для очистки сточных вод от цианистых, органических соединений, нефтепродуктов, тяжелых и цветных металлов, для сбора промышленных масел, разлившейся нефти и ртути.

Природные минералы также могут применяться для захоронения радиоактивных отходов: они избирательно сорбируют рубидий, цезий, стронций, уран из ЖРО, трудности с захоронением которых общеизвестны. Несмотря на описанные варианты использования природных минералов в промышленности, следует иметь в виду, что они обладают низкой сорбционной емкостью, которая является сдерживающим моментом их еще более широкого применения.

Исследования показали, что природные сорбенты шунгиты и цеолиты могут быть использованы для эффективного удаления урана из водных растворов. Кроме того, модификация поверхности этих минералов может дополнительно улучшить их сорбционные свойства.

Разработка новых сорбентов и технологий их применения имеет важное значение для устойчивого развития урановой отрасли в Казахстане. Это не только позволит снизить экологические риски, связанные с радиационным загрязнением, но и повысит эффективность утилизации отходов, что является ключевым фактором для долгосрочного развития отрасли.

Кроме того, разработка новых сорбентов может способствовать развитию смежных областей, таких как водоочистка и экологический мониторинг. Таким образом, инвестиции в научные исследования и разработку новых технологий в урановой отрасли могут принести значительные экономические и экологические выгоды для Казахстана.

Эти примеры исследований подчеркивают значимость и актуальность разработки и изучения природных неорганических сорбентов для утилизации отходов урановой отрасли и очистки сточных вод от радиоактивных загрязнений, а также подтверждают потенциал природных неорганических сорбентов в области очистки сточных вод от радиоактивных загрязнений. Однако для практического применения этих материалов необходимы дальнейшие разработки и оптимизация технологий, а также оценка экономической эффективности и экологической безопасности.

Исследования направлены на изучение возможности использования природных материалов, в том числе, и из новых и малоизученных месторождений для их модификации и последующего применения.

1.4 Способы модифицирования природных сорбентов и применения их для извлечения радионуклидов.

Разработкой способов модифицирования природных сорбентов, которые предназначены для использования в разных отраслях промышленности, посвящено много научно-технической литературы [55-57]. Модифицированные сорбенты предлагают использовать для очистки

сточных вод химической, электротехнической, радиоэлектронной, машиностроительной и текстильной промышленности, черной и цветной металлургии, а также в технологическом цикле для доизвлечения малых количеств цветных и редких металлов, особенно урана, где применение синтетических сорбентов нерентабельно.

В процессе модификации происходит увеличение удельной поверхности и пористости сорбента. Среди способов модифицирования следует отметить изоморфное замещение Si и Al на Be и т.д.; прямой синтез различных катионных форм цеолитов; окклюзия различных солей при гидротермальной обработке с применением насыщенных растворов; ионный обмен с вариацией заселения различных структурных центров, в частности получение поликатионных форм цеолитов и цеолитов с катионами-комплексобразователями и др.

В последнее время большое внимание в исследовательской практике уделяется разработке способов модифицирования природных сорбентов с созданием нового типа сорбционно-активных материалов – так называемых полусинтетических сорбентов [58-60]. Полусинтетические сорбенты представляют собой композиционные материалы, приготовленные из природного минерального сырья путем их хемосорбционного модифицирования органическими или неорганическими соединениями, осаждением на них простых или сложных оксидов или другой обработкой [61, 62]. В результате получают сорбенты, отличающиеся от исходного минерала природой поверхности и пористостью структуры, и сочетающие в себе полезные свойства исходного минерала и синтетических сорбентов.

Так, в работе [63] описывается исследование модификации природного цеолита гидроксидом натрия для повышения его эффективности в удалении стронция и цезия из водных растворов. Результаты показали значительное улучшение в адсорбции этих радионуклидов.

Еще одно значимое исследование [64]. В этой статье рассматривается использование цеолитов и глин, модифицированных с помощью поверхностно-активных веществ, для удаления тяжелых металлов из воды. Авторы изучили механизмы адсорбции и возможности повторного использования модифицированных сорбентов.

Авторы [65] рассматривают современные подходы к модификации природных цеолитов с целью повышения их эффективности при удалении тяжелых металлов из загрязнённых вод и почв. Обзор охватывает как физико-химические методы (например, модификация оксидами металлов и ПАВ), так и примеры реального применения в инженерной практике. Особое внимание уделено улучшению катионообменной способности и селективности цеолитов. Также обсуждаются перспективы повторного использования и регенерации адсорбентов.

В исследовании [66], опубликованном в журнале "MDPI Sustainability", рассматривается широкий спектр применения натуральных цеолитов в

области экологической очистки от загрязнений. Авторы подчеркивают историческую значимость и разнообразие применений цеолитов, благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая катионная обменная способность и структурная пористость, что делает их эффективными для удаления загрязняющих веществ из окружающей среды.

Существует большое количество вариантов модифицирования цеолитов. Наиболее простым методом может быть активация. Под активацией понимают обработку природного минерала химическими реагентами: кислотами, щелочами, солями и их комбинированными растворами [67]. Химическая активация способствует увеличению таких показателей, как сорбционная емкость, пористость, удельная поверхность и т.д. В работе [68] показано влияние активации на химический и фазовый составы, микроструктуру, текстурные характеристики и адсорбционные свойства природных минеральных сорбентов. Установлено, что кислотная активация цеолита и цеолитсодержащих кремнистых образований сопровождается повышением удельной поверхности, объемов и диаметров пор, пористости и снижением истинной плотности. Уменьшение удельной поверхности с одновременным повышением суммарного объема и диаметра пор происходит как при кислотной, так и щелочной активации кремнистых природных образований, что объясняется перераспределением пор по размерам [69].

В химии модифицирования глинистых минералов в настоящее время преобладают термохимический и кислотно-щелочной методы модификации. При активации происходит перестройка кристаллической решетки природного сорбента, результатом которой является увеличение сорбционной емкости природных минералов [70].

Известны способы модифицирования неорганических сорбентов путем обработки цеолита и опоки водными щелочными растворами с последующей термообработкой [71]. Встречаются технологии модифицирования сорбентов, когда термообработку проводят как перед кислотной активацией, так и после [72]. Активация кислотой увеличивает площадь поверхности и объем пор глинистых материалов [73].

В некоторых случаях кроме кислотно-основной обработки природных минералов используют и другие реагенты. Так работа [74] посвящена оценке способности цеолита, модифицированного соединениями аммония, адсорбировать уран, присутствующий в различных водных системах, например, с преобладанием нитратов, сульфатов и карбонатов. Последние две обычно встречаются в кислотных шахтных дренажных системах, а первая – доминирует в большинстве природных водных систем.

Более сложные способы модифицирования включают обработку поверхности природных минералов соединениями редких, цветных и тяжелых металлов, а также органическими соединениями.

Авторами [75-76] предложен способ повышения селективности природных алюмосиликатов (бентонита и клиноптилолита) к цезию и

стронцию модифицированием их поверхности ферроцианидами тяжелых металлов. Установлена природа ионообменного комплекса, определена емкость и селективность по отношению к цезию и гидролитическая стабильность сорбента. Показано, что повышение солевого фона до 0,17 г/дм³ не снижает существенно степень очистки раствора, однако при увеличении концентрации солей в растворе до 1,2 г/дм³ коэффициент очистки по цезию уменьшается на 30-40 %. Наименее чувствительным к солевому фону оказался сорбент на основе клиноптилолита, модифицированного ферроцианидом никеля.

Имеются многочисленные данные по использованию органических веществ в процессе модифицирования природных материалов [77]. Авторы [78] рассмотрели применение модифицированных цеолитов и шунгита для очистки сточных вод. Цеолиты подвергались химической активации и обработке ферроцианидами. Показана высокая селективность к ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr при низкой стоимости сорбента. В работе [79] исследовали комбинации цеолита с волокнистыми полимерами для создания гибридных сорбентов. Это улучшает структурную стабильность и скорость сорбции радионуклидов, в частности ионов уранила. Автор [80] показал, что биошлаки, включая побочные фосфатсодержащие продукты, могут быть эффективно преобразованы в цеолиты для сорбции ¹³⁷Cs. Автор отмечают улучшение кинетики сорбции по сравнению с классическими цеолитами.

Рядом авторов предложен способ получения органоминеральных сорбентов, позволяющих, наряду с комплексной очисткой воды от загрязняющих катионов и анионов (в том числе и радионуклидов), одновременно проводить ее обеззараживание. Один из таких органополимеров описан в работе [81]. На основе природных цеолитсодержащих туфов и водорастворимого полимера полигексаметиленгуанидина и эпихлоргидрина, как сшивающего агента, синтезирован органоцеолит, проявляющий одновременно катионообменные, анионообменные и бактерицидные свойства. Катионообменная емкость сорбента составляет 1,0 мг-экв/г, анионообменная – 0,23 мг-экв/г. Сорбент проявляет высокую селективность к кислородсодержащим анионам и карбонатным комплексам уранил-иона. Определены кинетические характеристики сорбции урана из карбонатсодержащих поверхностных питьевых и сточных вод. Осуществлено математическое моделирование процессов очистки, в частности, очистки природных вод от уранил-иона, рассчитано время защитного действия слоя сорбента высотой в 1 м, которое составляет от 40 до 50 сут, в зависимости от скорости фильтрования раствора [82].

В работе [83] модифицирован полиэтиленимом активированный уголь и использован в качестве эффективного магнитного адсорбента для удаления ионов урана (U (VI)) из водного раствора в зависимости от параметров периодической адсорбции. Определена адсорбционная емкость моно слоя магнитного сорбента по U (VI), которая составила 115,31 мг/г при

pH = 5, температуре 20 °C и продолжительности процесса 60 мин. Испытание на возможность повторного использования показало, что магнитный сорбент обладает хорошими десорбционными характеристиками.

Следует отметить, что некоторые ученые в своих работах предлагают интересные композиционные материалы на основе синтезированных цеолитов. Так авторы [84] для удаления анионных частиц урана из загрязненных вод предлагают использовать наноккомпозит на основе синтезированного цеолита NaX и оксида цинка – ZnO, а авторы [85] - применять цеолит Y, модифицированный поверхностно-активным веществом бромида цетилтриметиламмония (СТАВ) и аминокислотой (Asp). Цеолит Y, дважды модифицированный СТАВ + Asp, достигает максимальной сорбции за 20 мин, а немодифицированный цеолит Y – за 240 мин. Данный результат обеспечивает новую концепцию разработки сорбирующих материалов для быстрого удаления Sr^{2+} , Cs^{+} и UO_2^{+} из загрязненной водной системы в аварийной ситуации.

Последнее время особый интерес, с точки зрения извлечения радионуклидов, представляют минерально-волоконистые сорбенты на основе модифицированного клиноптилолита и кислого эфира целлюлозы, содержащие гексацианоферратные группы. Показана возможность их использования для очистки жидких радиоактивных отходов [86].

Наиболее интересный способ модифицирования углеминерального сырья описан в работе [87], в которой исследованы сорбционные характеристики модифицированных ионитов при их использовании для сорбции урана из урансодержащего модельного раствора, имитирующего морскую воду. В качестве урансодержащего раствора применяли водный раствор аммонийуранилтрикарбоната $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$, с содержанием основного вещества 96,6 % масс. В результате проведенных исследований разработан способ извлечения урана из разбавленных растворов и природных вод с использованием шунгитсодержащего сорбента. Получение шунгитсодержащего сорбента включает химическую активацию природного шунгита и последующее осаждение на его поверхности гидроксида цинка. В процессе извлечения урана из имитата морской воды с использованием модифицированного сорбента получен насыщенный по урану сорбент, содержащий 6,35 % урана.

Авторы [88] разработали метод сорбционного извлечения урана из гидроминерального сырья с использованием шунгита и цеолита, модифицированного гидрооксидом цинка, трибутилфосфатом, ортофосфорной кислотой. Сорбент показал высокую эффективность даже в условиях высоких солевых фонов.

Для извлечения и концентрирования радионуклидов также применяют неорганические материалы, модифицированные фосфорнокислыми, амидоксимными или иминодиацетатными группами, а также соли гетерополикислот [89-91]. Сорбенты с амидоксимными группами на различных носителях показали высокую эффективность при извлечении

радионуклидов, а также хорошие кинетические свойства [91-92]. Для выделения радионуклидов из сложных по составу технологических растворов разработаны сорбенты с дифисфирильными аминофосфинатными карбамоилметил-фосфинатными и другими фосфорсодержащими функциональными группами, которые способны давать стабильные комплексы с радионуклидами [93].

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что из множества предлагаемых разработок в промышленности нашли применение лишь отдельные способы, в основном, для очистки газообразных продуктов. Оптимального варианта для утилизации ЖРО пока не найдено. К основным недостаткам описанных способов можно отнести сложность в исполнении и использование дефицитных реагентов, что удорожает модифицированные сорбенты. Вместе с тем, лучшие сорбционные качества проявили природные сорбенты, модифицированные фосфорсодержащими соединениями.

Несмотря на высокие результаты, достигнутые при сорбции урана синтетическими ионитами, широкому применению их для утилизации ЖРО препятствует высокая стоимость. Кроме того, важной проблемой является отсутствие в стране собственного производства синтетических сорбентов.

Востребованность таких исследований обоснована доступностью исходного сырья – природных ионообменных материалов во многих районах нашей страны, их низкой стоимостью, специфическими свойствами, простотой способа модифицирования и низкой себестоимостью модифицированных сорбентов в связи с использованием в качестве модификатора техногенного сырья. Необходимость подобных исследований диктуется также экологической обстановкой: наличием урансодержащих отходов, крупных ураноносных гидрологических провинций и мелких месторождений, которые являются опасным источником заражения радионуклидами природных вод. По мнению специалистов, наибольшую экологическую опасность представляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) и радиоактивно-загрязненные природные воды, ввиду больших объемов и возможности неконтролируемого распространения. Оптимального варианта для их утилизации пока не найдено, эта проблема остается ключевой для атомной промышленности.

Выводы к главе:

Казахстан занимает второе место в мире по запасам природного урана и лидирующие позиции в его производстве. В настоящее время в республике уран добывают только самым экологически безопасным и низкозатратным способом подземного скважинного выщелачивания. Однако накопленные на уранодобывающих предприятиях отходы прошлых лет, а также крупные ураноносные гидрологические провинции и множество мелких месторождений являются опасным источником заражения радионуклидами природных вод. Наибольшую экологическую опасность представляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) и радиоактивно-загрязненные

природные воды. Повышенная опасность данного вида отходов обусловлена их большим объемом и возможностью неконтролируемого распространения. Следует отметить, что проблема очистки радиоактивно загрязненных сточных и природных вод является ключевой для дальнейшего развития всей атомной энергетики и промышленности не только в Казахстане, но и мире.

Одним из наиболее эффективных приемов очистки является применение сорбционных методов. На сегодняшний день методы сорбции с использованием синтетических и природных сорбентов - наиболее распространенные и эффективные, а во многих случаях и безальтернативные.

Недостатком использования синтетических сорбентов является их высокая стоимость, а природных – низкая обменная емкость. С целью повышения сорбционных свойств, природные материалы, используемые для очистки растворов, подвергают различного рода модификациям. Вместе с тем, отсутствуют реальные способы получения модифицированных сорбентов, которые бы хорошо зарекомендовали себя в процессах сорбции урана. В этой связи, проблема получения модифицированных сорбентов на основе природного сырья остается актуальной для атомной промышленности.

2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДЫ АНАЛИЗОВ И РАСЧЕТОВ.

Элементный и фазовый состав природных цеолитов определяли с использованием рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового методов анализа, выполненных на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Venus 200 от PANalytical и дифрактометре D8 Advance от Bruker (излучения Cu –K α).

Химический анализ образцов проб выполнен согласно стандартным методикам. Рентгенофазовый анализ выполнялся с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 Jupiter

Термический анализ пробы выполнен на прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Перед нагревом печное пространство откачивалось (уровень достигаемого вакуума ~ 92 %) и затем продувалось инертным газом в течение 5 минут. Нагрев осуществлялся со скоростью 10 °C/мин. в атмосфере высокоочищенного аргона. Охлаждение велось со скоростью 12 °C/мин. Общий объем поступающего газа выдерживался в пределах 100 – 110 мл/мин. Обработка результатов, полученных с помощью STA 449 F3 Jupiter, производилась посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Образцы проб также изучались минералого-петрографическим методом с использованием микроскопа LEICA DM2500P в искусственных полированных брикетах, изготовленных из материала проб, в иммерсионных препаратах и прозрачных шлифах.

ИК-спектры получены на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370 CsI» в спектральном диапазоне 4000-300 см⁻¹ от препарата в виде таблетки, приготовленной прессованием 2 мг пробы и 200 мг KBr. Приставка для эксперимента: Transmission E.S.P.

Методом растрово-эмиссионного микроскопического анализа (увеличение x1000, выполненного) на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230, JEOL при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе электронного пучка до 100 нА определен элементный состав природных минералов и фосфорного шлака.

Сорбцию урана вели из модельного раствора цеолитом природными минералами модифицированными в статическом режиме. Использовали как модельные растворы, так и продуктивные. Модельный урансодержащий раствор готовили путем растворения стандарта в 5,0 % серной кислоте, а железосодержащего – сульфата трехвалентного железа. Кинетику сорбции исследовали следующим образом: навеску сорбента помещали в стеклянные колбы с исследуемым раствором. Содержимое колбы встряхивали на шейкере Orbital shaker OS-20 и по прошествии определенного времени отбирали пробы. Количество колб равнялось количеству точек на графике. Максимальная продолжительность процесса – 5 часов. Тестовые опыты по

сорбции вели аналогично в течение 4 часов без отбора проб. Отношение Т:Ж изменялось в широком диапазоне: 1:1-50.

В ходе исследований определен главный показатель активности адсорбентов – статистическая обменная адсорбционная емкость SE, которая была рассчитана по формуле [101], мг/г:

$$SE = \frac{C_0 - C}{m} * V_{p-pa}, \quad (1)$$

где C_0 , C – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе, мг/л; m – масса сорбента, г; V_{p-pa} – объем раствора, дм³. Исходная концентрация изменялась в интервале 10,1 мг/дм³ до 43,6 мг/дм³.

Для описания изотермы адсорбции использовали уравнение Ленгмюра:

$$SE = \frac{SE_{max} K_L C}{1 + K_L C}, \quad (2)$$

где SE_{max} – максимальная (предельная) адсорбционная емкость, мг/г; K_L – адсорбционный коэффициент (обратная величина константы равновесия), дм³/мг; C – равновесная концентрация адсорбата (ионы металлов) в растворе, мг/дм³.

После преобразования уравнение (2) может быть приведено к линейному виду:

$$\frac{C}{SE} = \frac{1}{SE_{max}} C + \frac{1}{SE_{max} K_L} \quad (3)$$

Десорбцию вели в статическом режиме 1,0 М растворами (NH₄)₂CO₃, NH₄HCO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃. В стеклянную колбу помещали навеску сорбента и элюента в отношении Т:Ж = 1:5. Содержимое колбы встряхивали на установке Orbital shaker OS-20. Продолжительность процесса – 4 часа.

Для обогащения шунгита использовали метод флотации. Предварительно шунгитовую породу дробили до фракции 71 мкм. Затем обогащали методом пенной флотации по углероду. Условия флотации приведены в главе 4.

Ультразвуковую обработку соляной кислоты вели в аппарате марки Elmasonik S10H. Соляную кислоту концентрации 1 н заливали в емкость аппарата и выдерживали в течение 10 - 30 мин при определенной частоте ультразвуковых колебаний. Затем цеолит и шунгит помещали в раствор соляной кислоты, обработанной ультразвуком и выдерживали в течение 12 часов. Частота ультразвуковых колебаний составляла 30 и 37 кГц. Далее вели сорбцию урана в тестовом режиме на данных природных минералах.

Модификацию природных минералов – цеолита и шунгита - осуществляли следующим образом. Природные минералы заливали экстрагентами или их смесями, указанными в таблице 2. Полученные

композиции выдерживали в течение 72 часов, сушили при комнатной температуре, а далее в сушильном шкафу при температуре 100 °С.

Таблица 2 - Варианты использования органических растворителей для модифицирования природных сорбентов.

№	Органические растворители для модификации
1	Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (30 мл)
2	Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (15 мл)
3	Трибутилфосфат
4	Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота + Трибутилфосфат
5	Трибутилфосфат +Триалкиламин
6	Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (с промывкой)
7	Трибутилфосфат (с промывкой)
8	Ди(2-этилгексил)фосфорная + Трибутилфосфат +керосин

Модифицирование природных сорбентов фосфорной кислотой и полиакриламидом вели следующим образом: навеску природного сорбента (цеолита и шунгита) обрабатывали разбавленным (1:4) раствором фосфорной кислоты, через 12 ч сорбент отмыли от избытка кислоты и сушили. Полученную смесь делили на 2 части. Одну часть отправляли на сорбцию урана, вторую –заливали раствором полиакриламида и оставляли на 12ч. Затем раствор полиакриламида сливали, смесь делили на 2 части, одну часть промывали дистиллированной водой и сушили, вторую часть сушили не промывая.

Таблица 3 - Варианты модифицирования природных сорбентов фосфорной кислотой.

№	Способ модификация
1	H ₃ PO ₄ (разб) с промывкой
2	H ₃ PO ₄ +Полиакриламид
3	H ₃ PO ₄ +Полиакриламид с промывкой

Гидротермальную активацию фосфорного шлака вели в термостатированном реакторе в растворах карбоната и хлорида натрия и интервале температур 60 - 90 °С. Концентрация карбоната натрия изменялась от 60 до 150 г/дм³, а хлорида натрия – от 100 до 150 г/дм³.

В металлические стаканы емкостью 300 см³, загружали фосфорный шлак и заливали раствором карбоната или хлорида натрия необходимой концентрации с учетом требуемого соотношения Т:Ж=1:5. Стаканы помещали в термостатированный реактор, как показано на рисунке 6. Время контакта составляло 2, 4, 6 часов. Концентрация карбоната натрия изменялась интервале 100 – 200 г/дм³, а хлорида натрия – 60-150 г/дм³. По достижении заданной рабочей температуры в интервале 150-230 °С

одновременно с нагреванием происходило перемешивание пульпы. После процесса активации кек отделяли от раствора, сушили в сушильном шкафу и анализировали рентгенофазовым методом и методом электронной микроскопии.



Рисунок 6 - Установка для активации фосфорного шлака

Модифицирование природных минералов активированным фосфорным шлаком осуществляли следующим образом: исходный сорбент и активированный фосфорный шлак перемешивали в присутствии полиакриламида (концентрация - 20 г/дм^3) и выдерживали 12 часов. Затем раствор полиакриламида сливали, сорбенты промывали дистиллированной водой и сушили.

Механическую прочность полученных модифицированных сорбентов определяли с помощью универсальной напольной испытательной машины Autograph AG-X 100 kN, фирмы «Shimadzu GmbH» Япония (рисунок 7). Прессованные брикеты изготовили при помощи гидравлического пресса ПСУ-10, предназначенного для статических испытаний стандартных образцов стройматериалов на сжатие. Так же на ней была испытана механическая прочность модифицированных сорбентов с использованием техногенного сырья.



Рисунок 7 – Напольная испытательная машина Autograph AG-X 100 kN, фирмы «Shimadzu GmbH»

Выводы к главе

Для физико-химических исследований исходного сырья применяли химический, минералого-петрографический, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный, ИК-спектроскопический и термический методы анализа, а также растрово-эмиссионный микроскоп. Использовали современное оборудование приборного парка. Применение глубокого и всестороннего исследования природных сорбентов, техногенного сырья – фосфорного шлака, а также изменения их структуры и морфологии в процессе активации и аппретирования позволило разработать соответствующие методики и предложить механизм процессов.

Для исследования процессов сорбции и расчетов константы Лэнгмюра использовали общепринятые методики.

3.ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ИХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ, СОРБЦИЯ УРАНА МОДИФИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ.

Разработке способов модифицирования природных сорбентов посвящено много научно-технической литературы.

При модификации сорбента используют прямой синтез катионных форм цеолитов, окклюзию различных солей на поверхности природных сорбентов, ионный обмен, посредством которого получают поликатионные формы цеолитов и цеолитов с катионами-комплексобразователями и др. [94, 95]

В последнее время большое внимание исследователями уделяется созданию полусинтетических сорбентов [96, 99], которые представляют собой композиционные материалы, приготовленные из природного минерального сырья путем их хемосорбционного модифицирования органическими или неорганическими соединениями.

В основном принципы модифицирования предусматривают покрытие поверхности цеолитов гидроксидами металлов [100], таких как железо, цинк и медь.

В этом случае увеличивается сорбционная емкость цеолитов, растет возможность использования их в технологии доизвлечения урана и утилизации ЖРО. Однако данные приемы модифицирования не всегда удовлетворяет предъявляемым требованиям, особенно при утилизации больших объемов ЖРО. В этой связи поиски новых модификаторов и разработка новых методов модифицирования остаются актуальными проблемами атомной промышленности.

3.1 Физико-химические свойства природных сорбентов.

Оценка потенциала использования природных цеолитов в различных областях требует анализа их состава, структуры, физико-химических и сорбционных свойств. Таблица 4 показывает элементный состав природных цеолитов, а таблица 5 представляет фазовый состав в соответствии с данными рентгенофлуоресцентного анализа. Из таблицы 4 видно, что кроме алюмосиликатной матрицы в состав исходного цеолита входят «примесные металлы», такие, как: Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Ba, Cr, Mn, Cu, Sr, Rb, Zn, P и др.

Таблица 4 – Элементный состав исходных природных цеолитов

Химические соединения	Содержание в цеолите
SiO ₂	62,2
Al ₂ O ₃	13,4
Fe ₂ O ₃	5,9
Na ₂ O	1,6
CaO	5,3

K ₂ O	6,5
MgO	2,2
P ₂ O ₅	0,4
MnO	0,2
TiO ₂	0,5
Прочие примеси	1,8
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	4,6

Отношение основных составляющих катионов SiO₂/Al₂O₃ для цеолита - 4,6. SiO₂/Al₂O₃ ≥ 4 указывает на стойкость исследуемых цеолитов к агрессивным веществам и высоким температурам.

Таблица 5 – Фазовый состав исходных цеолитов

Наименование	Формула	Цеолит
Клиноптилолит	(Na, K, Ca) ₆ (Si,Al) ₃₆ O ₇₂ ·20H ₂ O	21.5
Кварц	SiO ₂	21.3
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	19.4
Диопсид	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆	13.9
Гематит	Fe ₂ O ₃	9.3
Ломонтит	Ca(H ₂ O)2.8(Al ₂ Si ₄ O ₁₂)(H ₂ O).5	7.8
Эринит	((Fe ⁺² , Fe ⁺³ , Al)3Mg3(Ca,Na)4(Si13.5Al4.5O42)(OH) ₆ ·11.3H ₂ O	6.8
Кальцит	Ca(CO ₃)	-
Гейландит	Na7.2(Al8.9Si27.1O72)(H ₂ O)25.92	-
Анальцим	NaAlSi ₂ O ₆ (H ₂ O)	-

Основными минералами пробы являются клиноптилолит кальциевого типа и кварц, в несколько меньшем количестве присутствуют альбит и диопсид. В состав пробы входят такие минералы, как кварц, альбит, диопсид, кальцит, гематит, ломонтит, клиноптилолит.

Данные рентгенофазового анализа дополнены результатами термогравиметрического.

Методы, которые применяются для исследования термического поведения (термогравиметрия, дифференциальный термический анализ и др.) могут быть использованы не только для получения качественной информации о процессах дегидратации, но и для количественного определения содержания цеолита в породах.

Результаты термогравиметрического исследования образцов исходных цеолитов представлены на рисунках 8 – 10.

На рисунке 8 ДТА пробы цеолита зафиксирован эндотермический эффект с экстремумами при 236 °С, 364 °С и экзотермический эффект с пиком при 749,5 °С, что можно интерпретировать как проявление цеолита гармотом – Ba[Al₂Si₆O₁₆]. Первые два эффекта отражают поэтапную дегидратацию, экзотермический эффект – разрушение решетки, аморфизацию продуктов распада. Сочетание эндотермического эффекта с максимальным развитием при 236 °С (кривая dДТА) и экзотермического

эффекта с пиком при 822,8 °С (кривая dДТА) может быть отражением наличия цеолита шабазит – $(\text{Ca}, \text{Na}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})6\text{H}_2\text{O}$. В области развития эндотермического эффекта проходит процесс дегидратации, а в области экзотермического – процесс разрушения кристаллической структуры с образованием рентгеноаморфной фазы. Сочетание экзотермического эффекта с пиком при 464,6 °С (кривая ДТА) и эндотермического эффекта с максимальным развитием при 236 °С (кривая dДТА) может быть проявлением клиноптилолита кальциевого типа – $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}]6\text{H}_2\text{O}$.

Эндотермический эффект с максимальным развитием при 582,8 °С (кривая ДТА) мог проявиться в результате реализации различных процессов в самых разных фазах. На кривой dДТА видно, что этот эффект распадается на два эффекта – с экстремумами при 553,5 °С и 573,4 °С. На кривой ДТГ также присутствуют два минимума – при 555,9 °С, 571,7 °С. Поэтому, в области его развития возможна дегидратация цеолита анальцима – $\text{Na}_2[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Также, здесь вероятна дегидратация примесей некоторых глинистых минералов – иллита (гидрослюда) $(\text{Ca}, \text{Na})\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{H}_2\text{O})_2$, афросидерита (железистый хлорит) – $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{FeO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. В наложение, эндотермический эффект с максимальным развитием при 573,4 °С может быть проявлением полиморфного превращения кварца (SiO_2). Эндотермический эффект с максимальным развитием при 721,7 °С может быть отражением диссоциации кальцита. Эндотермический эффект с максимальным развитием при 853,3 °С (кривая dДТА) может быть отражением перехода примеси калисилита $(\text{K}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2)$ из гексагональной в ромбическую модификацию. Этот же эффект, в наложение может отражать распад решетки иллита. Эндотермический эффект с экстремумом при 788,1 °С может быть проявлением дегидратации примеси тонкодисперсного мусковита – $\text{K}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_36\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Слабый экзотермический эффект с пиком при 995,6 °С может отражать кристаллизацию продуктов распада решетки иллита.

В наложение, сочетание эндотермических и экзотермических эффектов в области температур 100 – 600 °С может быть проявлением гидроксидов железа – гётита, лепидокрокита, аморфного гидроксида. Указанный в результатах РФА клиноптилолит образует изоморфный ряд с гейландитом. Возможно, поэтому его термограмма отдельно не приведена в сборнике эталонных термограмм.

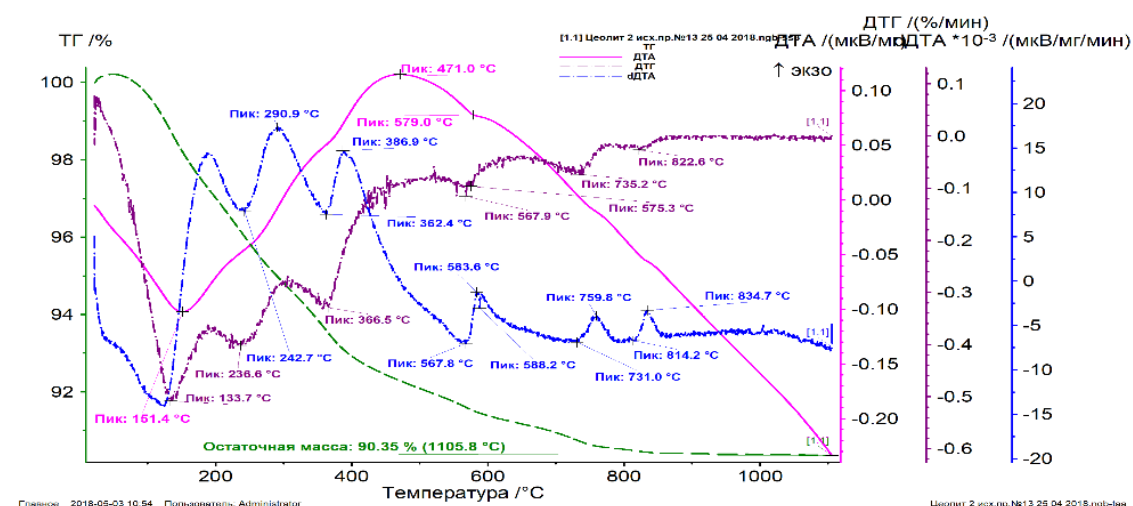


Рисунок 8 - Термограмма цеолита

Далее, в ходе исследований, проведен минералогический анализ двух шлифов, выполненных из пробы цеолита. Внешне образцы бурого цвета с мелкими светлыми включениями (рисунки 9 и 10).

Под микроскопом один из образцов представлен брекчией псаммитовой размерности (рисунок 9), другой – кристалловитрокластическим цеолитизированным туфом (рисунок 10).

Брекчия состоит из обломков и цементирующей массы, которая составляет около 40 - 45 % площади шлифа. Обломки полуокатанные, окатанные, округлой и угловатой формы. Большая их часть представлена базальтовыми и андезибазальтовыми порфиритами – вулканитами основного состава с различной структурой основной массы. Реже встречаются зерна плагиоклаза. Цемент кальцит-цеолитовый.

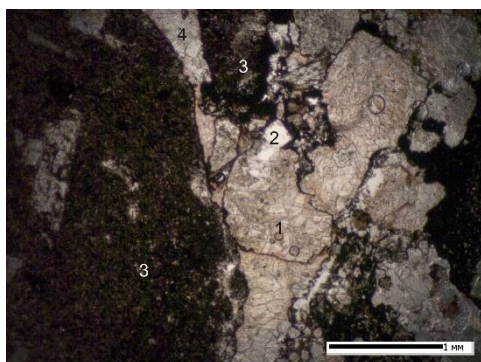


Рисунок 9 - Брекция с обломками порфиритов (3) и кальцит (4) - цеолитовой (1) цементирующей массой с включениями кварца (2). Прозрачный шлиф, увеличение x25

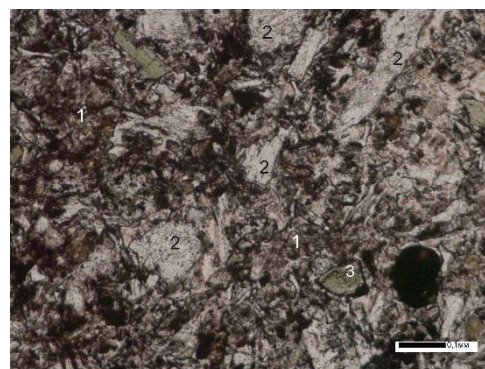


Рисунок 10 - Туф кристалловитрокластический, с туфовым и стекловатым мезостазисом (1) пузыристый, цеолитизированный с кристаллами амфибола (2) и пироксена (3)

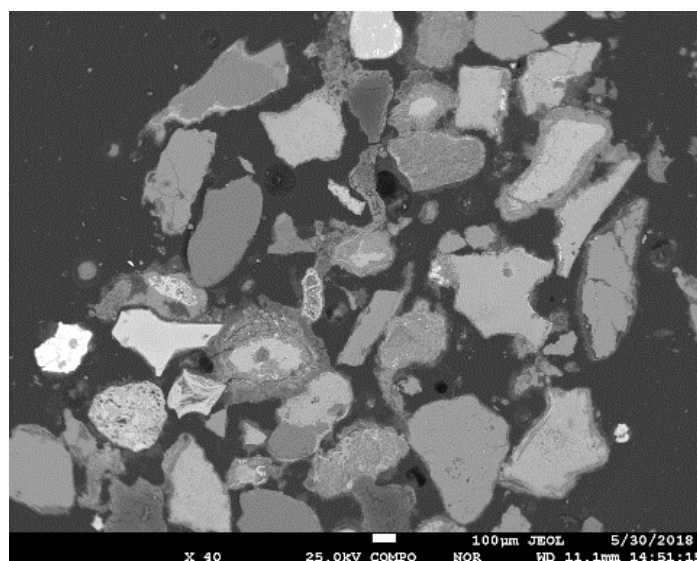
Туф кристалловитрокласический с обильными пузырьчатыми образованиями, которые заполнены цеолитом. Структура породы определяется присутствием обломков минералов, таких как пироксен и амфибол и обломков стекловатых пород и цеолитов. Порода пузырьчатая, где цеолиты заполняют пустоты в ассоциации с кремнистым веществом. Структура цеолитов от криптокристаллической до мелкозернистой. В цементе мелкие обломки порфиритов с темно-бурой стекловатой массой. Встречаются рагульчатые образования, столь характерные для туфового материала.

По данным минералогического и рентгенофазового анализа в пробе присутствуют следующие минералы (%): минералы группы цеолитов - клиноптилолит - 21,5, и ломонтит - 7,8, кварц и кремнистые образования - 21,3 альбит -19,4, диопсид - 13,9, гематит - 9,3, кальцит - 6,8.

Кристаллы минерала клиноптилолита (Ca, Na_2) $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), присутствуют в цементе брекчии и имеют таблитчатый облик, спайность, и низкое двупреломление. В цементирующей массе он присутствует, обычно, в скоплениях зерен, часто ассоциирует с кальцитом. Показатели преломления: $N_g=1,505$, $N_p=1,498$, твердость 3,5 - 4,0, удельный вес 2,18 - 2,22. От других цеолитов отличается по пластинчатому облику кристаллов.

Ломонтит встречается чаще в туфах, где он заполняет пустоты в виде скоплений мелкозернистых до криптокристаллических агрегатов в ассоциациях с кремнеземом. Показатели преломления: $N_g=1,517$ - 1,525, $N_p=1,513$ - 1,505, твердость 3,5 - 4,0, удельный вес - 2,23.

На рисунке 11 представлены данные, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. На рисунке 11 отмечены, светлые частицы которые характеризуют более тяжелые элементы, а более темные частицы - легкие элементы. Полученные результаты подтвердили химический состав исследованных природных цеолитов.



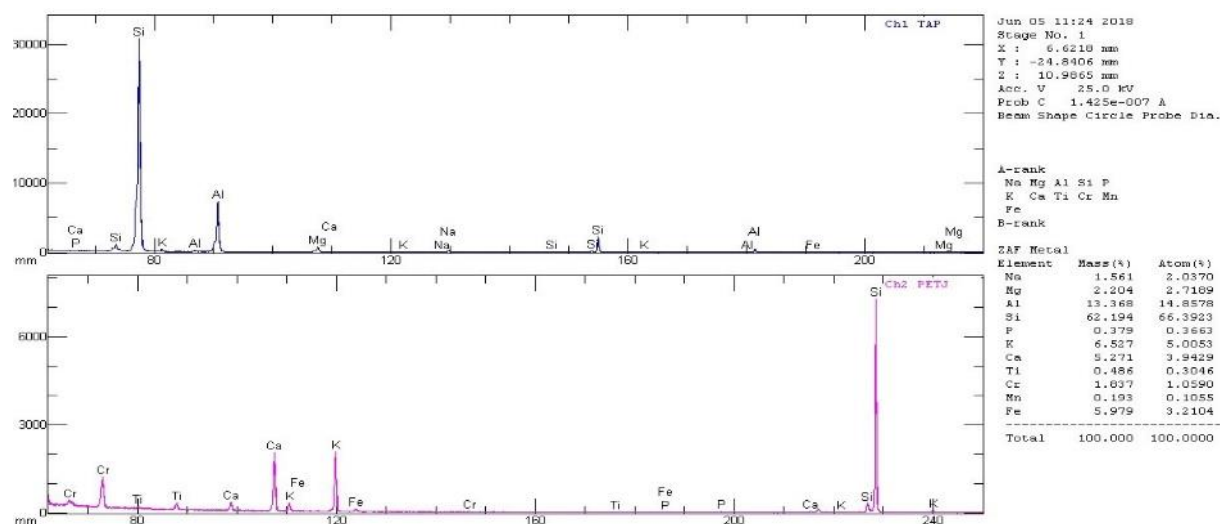


Рисунок 11 - Электронно-микроскопические снимки цеолита

Необходимо отметить, что в состав цеолита входит фаза клиноптилолита кальциевого типа. Из цеолитового сырья Казахстана наиболее изучена руда Шанханайского месторождения, которая состоит из клиноптилолита натриевого типа и содержат гейландит, который близок по свойствам клиноптилолиту натриевого типа. Исследуемый материал относится к менее изученному цеолиту кальциевого типа, не характерному для цеолитового сырья Казахстана, отличается структурными особенностями, присущими клиноптилолиту кальциевого типа.

Образец цеолита был дополнительно исследован ИК-спектроскопическим методом.

Спектры, полученные на ИК-Фурье спектрометре «ALPHA» в спектральном диапазоне 4000-400 см⁻¹ от препаратов в виде таблетки, приготовленной прессованием 30 мг смеси образца с Kerr (1:100), показали (рисунок 9) наличие в составе природного цеолита плагиоклаза типа альбита Na[AlSi₃O₈] при 787, 762, 745, 725, 648, 590, 531, 466 см⁻¹. В пробе присутствуют карбонаты – 1426 см⁻¹. Возможно, присутствует ломонтита Ca[Al₂Si₂O₆](OH)₂·4 H₂O - 1029, 762 см⁻¹ [101].

Из данных ИК-спектров следует (рисунки 12), что наиболее интенсивная полоса около 1000 см⁻¹, характерна для слоистых силикатов и относится к антисимметричным валентным колебаниям группы Si-O-Al [102]. В интервале частот 1630-1650 см⁻¹ наблюдаются деформационные колебания групп OH⁻, связанные в молекуле H₂O. Валентные колебания OH⁻ групп наблюдаются в длинноволновой области спектра 3480-3800 см⁻¹, интенсивность которых зависит от содержания молекул воды на поверхности и в поровом пространстве цеолита.

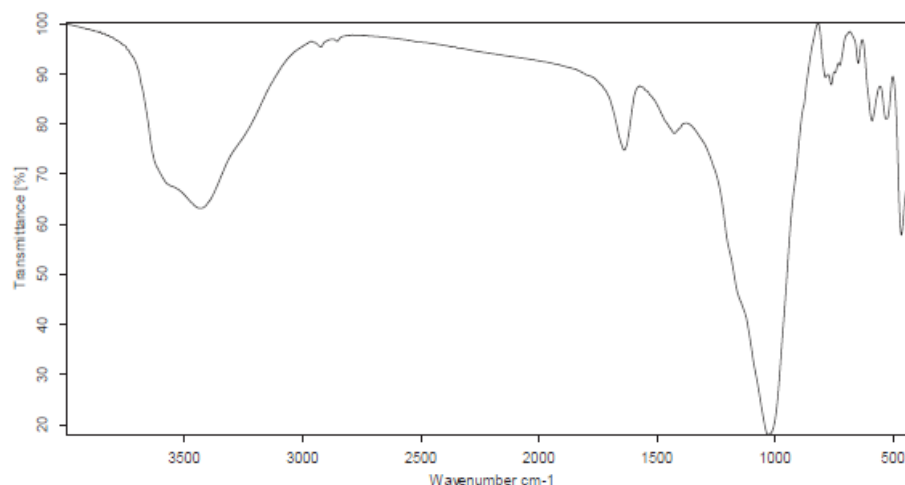


Рисунок 12 – ИК-спектр исходного цеолита

Таким образом, исследования показали, что цеолиты – минералы из группы водных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов с тетраэдрическим структурным каркасом, включающим полости (пустоты), занятые катионами и молекулами воды. Химический состав цеолитов в обобщённом виде может быть представлен формулой $MeO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot H_2O$, где Me – Na, K, Ca, Mg, Ba [32]. Важное свойство цеолита - наличие клиноптилолита кальциевого типа, не характерного для исследованного цеолитового сырья Казахстана, обменная емкость которого по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr больше емкости клиноптилолита других типов.

Следует отметить, что анализ научной литературы позволяет установить, что алюмосиликатное и угольно-минеральное сырье приобрели в последнее время значительное значение в области научных исследований и практики в качестве сорбентов. Среди различных видов углеродных материалов, шунгит играет значительную роль.

Шунгит представляет собой уникальное природное образование, которое образует уплотненную механическую смесь, залегающее в виде толщ шунгитовых пород. Его основными компонентами являются тонкодисперсные фазы некристаллического углерода и диоксида кремния, которые образуют единую композиционную систему [103].

В ходе исследований был использован шунгит из месторождения Коксу. В таблице 6 ниже представлены результаты рентгенофлуорисцентного анализа исходного сырья из указанного месторождения.

Рентгенофлуорисцентный анализ показал, что образцы шунгита содержат следующие элементы: C, K, Al, Si, Fe, Na, Mg, Ca, в небольших количествах – S, V, Mn и др.

Таблица 6 – Состав исходного шунгита

С	К	Al	Si	Fe	S	Na	Mg	P	Ca	Ti	V	O	Mn
Шунгит месторождения Коксу													
15,0	0,83	3,52	14,9	2,9	0,05	0,12	0,90	0,26	16,43	0,26	0,16	43,2	0,12

В таблице 7 приведены результаты рентгенофазового анализа проб шунгита месторождения Коксу. Как следует из таблицы 7, шунгит состоит из кварца, сидерита, мусковита, альбита и клинохлора.

Таблица 7 - Результаты рентгенофазового анализа исходного шунгита, %

Наименование	Формула	Полуколичественный состав
		Шунгит месторождения Коксу
Кварц	SiO_2	47,4
Сидерит	FeCO_3	5,8
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-
Мусковит	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	3,3
Альбит	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	2,1
Микроклин	KAlSi_3O_8	-
Клинохлор	$\text{Mg}_{2.5}\text{Fe}_{1.65}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{2.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	3,9

На рисунке 13 приведен ИК- спектр шунгита месторождения Коксу. Из рисунка следует, что в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ регистрируется полосы при $1166, 1082, 799, 779, 695, 520, 474\text{ см}^{-1}$, характеризующие кварц $\alpha\text{-SiO}_2$ – $1166, 1082, 799, 779, 695, 520, 474\text{ см}^{-1}$ и при $3625, 1034\text{ см}^{-1}$ - мусковит $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ [101].

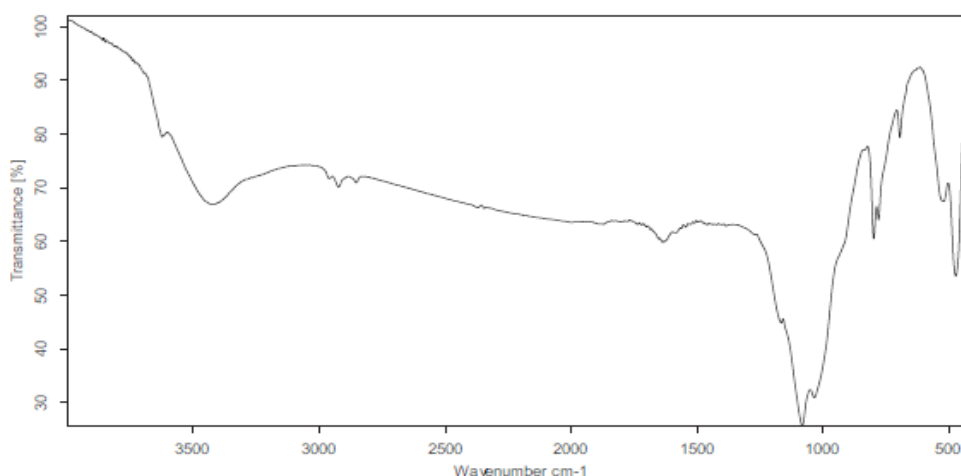


Рисунок 13 – ИК-спектр исходного шунгита месторождения Коксу

На рисунке 13 представлены данные исследования шунгита, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. Как видно из рисунка, частицы легкой фракции представляют собой оксиды алюминия, кремния, кальция и калия. Тяжелая фракция характеризуется наличием частиц, содержащих железо.

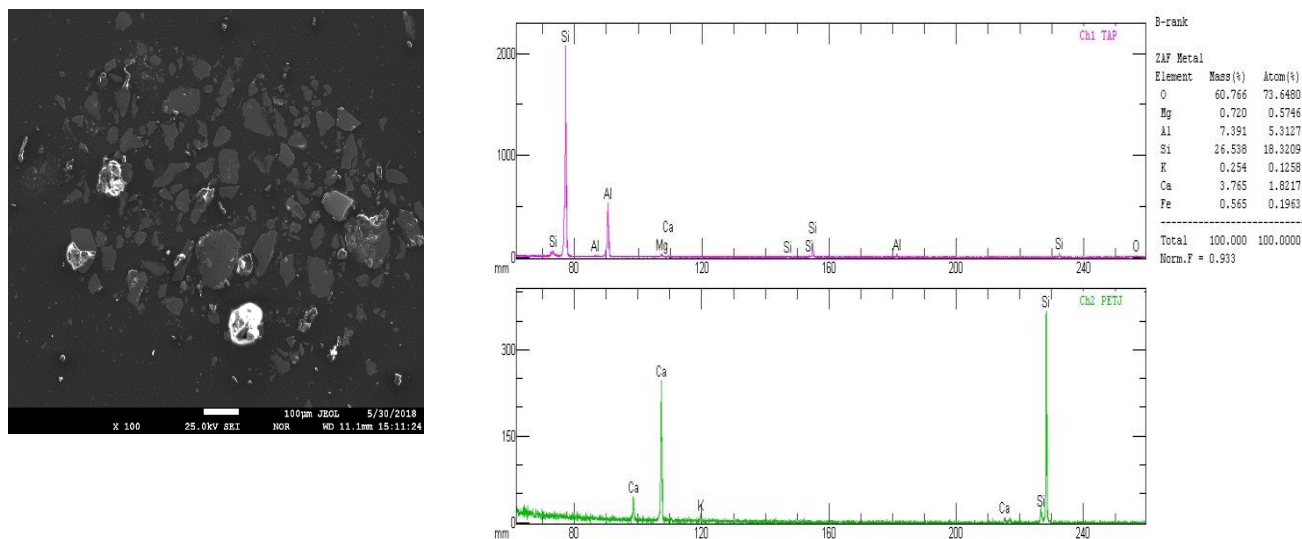


Рисунок 14 - Электронно-микроскопические снимки шунгита месторождения Коксеу

Таким образом, результаты физико-химических исследований подтвердили, что шунгиты можно рассматривать как природные углеродсиликатные композиции с взаимопроникающими фазами, т.е. проведенные исследования еще раз подчеркнули полифункциональность поверхности шунгитовых сорбентов.

Физико-химические исследования шунгитовых пород позволяют выявить предпосылки использования их в качестве сорбентов, а детальное исследование сорбционной емкости – наметить пути ее повышения. Из литературных источников известно [104], что одним из способов увеличения сорбционной емкости шунгита является его обогащение. Для обогащения использовали метод флотации. В ходе исследований был изучен процесс флотации согласно четырем вариантам (рисунок 15-18). Предварительно шунгитовую породу дробили до фракции 71 мкм. Затем обогащали методом пенной флотации по углероду. Флотация проведена при различных расходах реагентов.

Опыт №1. Навеска исходного вещества составляла 100 г. В качестве аполярного собирателя применяли – керосин и в качестве вспенивателя применили – Т-80. Схема флотации приведена на рисунке 15.



Рисунок 15 – Схема флотации, опыт №1

Опыт №2. Навеска исходного вещества составляла 100 г. Подавали известь для создания рН среды равной 8,0-9,0; для депрессии минералов пустой породы добавляли жидкое стекло. Использовали следующие реагенты в качестве собирателя – керосин; вспенивателя – Т-80. Схема флотации представлена на рисунке 16.

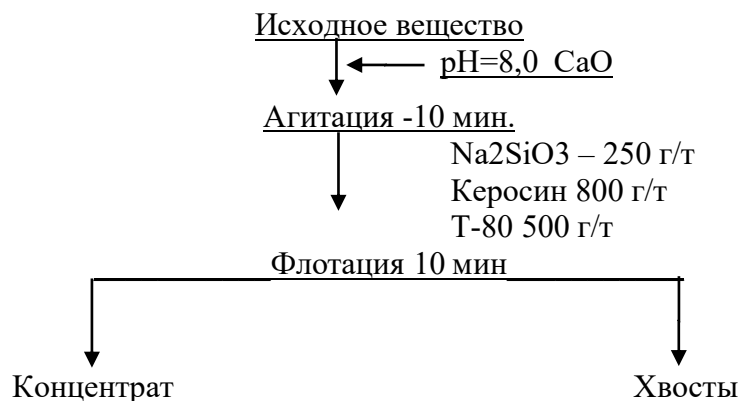


Рисунок 16 – Схема флотации шунгита (таурит) - образец №2

Опыт №3. Навеска исходного вещества составляла 100 г. В исходное вещество добавляли жидкое стекло для депрессии минералов пустой породы. Использовали следующие реагенты: в качестве собирателя – керосин, в качестве вспенивателя – Т-80 (рисунок 17).



Рисунок 17 – Схема флотации шунгита - образец №3

Опыт №4. Навеска исходного вещества составляло 100 г. Исходное вещество подавалось на флотацию без предварительной агитации. В качестве собирателя использовали керосин; вспенивателя – Т-80 (рисунок 18).

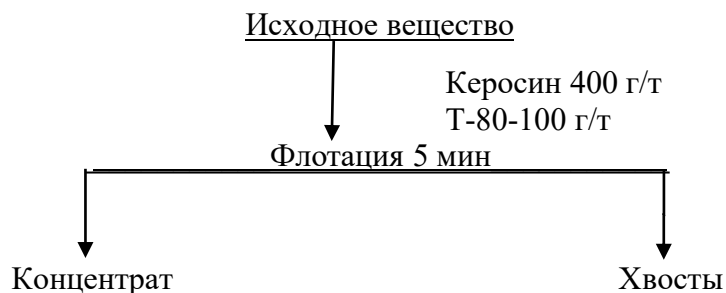


Рисунок 18 – Схема флотации шунгита - образец №4

Полученные результаты представлены в таблице 8. Из таблицы следует, что изменение соотношения флотореагентов влияет на состав полученных концентратов. Наиболее обогащенный по углероду концентрат №3.

Таблица 8 - Состав шунгита месторождения Коксу до и после флотации

Наименование продукта	Выход, %	C	O	Al	Si	S	K	Fe	C	O	Al	Si	S	K	Fe
Исходный шунгит		15	43,2	3,52	14,9	0,05	0,83	2,9	15,0	43,2	3,52	14,9	0,05	0,83	2,9
		Содержание, %							Извлечение, %						
		C	O	Al	Si	S	K	Fe	C	O	Al	Si	S	K	Fe
Опыт №1															
Концентрат	27	21,1	42,1	3,3	15,3	0,07	0,78	3,1	38,9	25,7	24,2	26,6	36,8	24,7	28,0
Хвосты	73	12,2		3,8	15,6	0,05	0,88	2,9	61,1	74,3	75,8	73,4	63,2	75,3	72,0
Руда	100	14,6	44,2	3,7	15,5	0,05	0,85	2,9	100	100	100	100	100	100	100
Опыт №2															
Концентрат	28	20,8	39,5	3,22	14,5	0,08	0,74	3,1	40,6	25,7	26,4	27,5	39,1	25,6	30,4
Хвосты	72	11,8	44,4	3,48	14,8	0,05	0,83	2,7	59,4	74,3	73,5	72,5	60,9	74,4	69,6
Руда	100	14,3	43,0	3,41	14,7	0,05	0,80	2,8	100	100	100	100	100	100	100
Опыт №3															
Концентрат	43,2	21,0	40,9	3,29	14,8	0,05	0,77	3,1	60,5	40,8	40,3	42,9	47,9	39,9	46,1
Хвосты	56,8	10,4	45,0	3,7	14,9	0,04	0,88	2,8	39,5	59,2	59,7	57,1	52,1	60,0	53,9
Руда	100	15,0	43,2	3,52	14,9	0,05	0,83	2,9	100	100	100	100	100	100	100
Опыт №4															
Концентрат	26,8	22,6	43,9	3,14	15,5	0,05	0,71	3,1	43,1	26,6	23,2	27,4	25,4	22,9	29,7
Хвосты	73,2	10,9	44,4	3,81	15,0	0,06	0,88	2,7	56,9	73,4	76,8	72,6	74,6	77,1	70,2
Руда	100	14,0	44,3	3,63	15,1	0,05	0,83	2,8	100	100	100	100	100	100	100

Из таблицы 8 следует, что в процессе флотации изменяется исходный состав шунгита, в частности, увеличивается содержание углерода.

Сравнивая полученные результаты с данными работы [105], можно заключить, что в нашем случае получен концентрат с более высоким содержанием углерода и меньшими экономическими затратами.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что фазовый состав шунгита до и после флотации различается незначительно (таблицы 9). В

пробах шунгита после флотации наблюдается увеличение мусковита, имеет место преобразование клинохлора.

Таблица 9 – Фазовый состав шунгита до и после флотации

Название соединений	Формула	Полуколичественный состав			
Исходный шунгит					
Кварц	SiO ₂	47,4			
Сидерит	FeCO ₃	5,8			
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	-			
Мусковит	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	3,3			
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	2,1			
Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	-			
Клинохлор	Mg _{2.5} Fe _{1.65} Al _{1.5} Si _{2.2} Al _{1.8} O ₁₀ (OH) ₈	3,9			
Шунгит после флотации					
		Опыт №1	Опыт №2	Опыт №3	Опыт №4
Кварц, син.	SiO ₂	45.4	44.6	47.9	48.6
Кальцит	Ca (CO ₃)	40.4	43.4	41	43.1
Мусковит-2М1, син.	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	10.5	8.2	7.9	5.2
Клинохлор (Пб-4)	Mg _{4.882} Fe _{0.22} Al _{1.881} Si _{2.96} O ₁₀ (OH) ₈	3.7	3.8	3.2	3.2

Далее в ходе исследований нами использовался шунгитовый концентрат.

3.2 Разработка способов модифицирования природных сорбентов

Научные исследования в сфере разработки методов сорбции для извлечения радионуклидов из водных растворов сосредоточены на создании сорбентов с повышенными селективными и кинетическими свойствами.

Нами были исследованы физические и химические способы модифицирования природных минералов.

3.2.1 Физические методы модифицирования природных сорбентов

Ультразвуковая активация – один из современных способов ускорения протекания различных химических процессов. Подвергая ультразвуковой обработке жидкую среду можно провести химические реакции, невозможные в других случаях.

Ультразвуковые колебания – это упругие, механические колебания с частотой выше порога слышимости человеческого уха (более 20 кГц), распространяющиеся в различных материальных средах и используемые для воздействий на жидкие, твердые и газообразные вещества [106]. При распространении ультразвуковых колебаний интенсивностью более 1–2 Вт/см² в жидкости возникают такие физико-химические явления, как акустическая кавитация, обусловленная ультразвуковым давлением, интенсивное перемешивание, переменное движение частиц, интенсификация массообменных процессов. Ультразвуковая кавитация – основной инициатор

физико-химических процессов, возникающих в жидкости под действием ультразвука [107, 108].

В ряде случаев мощный ультразвук применяется для ускорения окислительных процессов. Ультразвук используется для различных технологических целей. Авторы [109] изучали влияние воздействия ультразвука, микроволновой и гидротермальной обработки на свойства поверхности монтмориллонита. В исследованиях [110] использовали ультразвук для регулирования пористой структуры вермикулита. Ультразвуковое воздействие интенсифицирует процессы сорбции, позволяет резко сократить продолжительность насыщения сорбента, а иногда и увеличить его емкость [111-113].

Ультразвук оказывает воздействие на кинетику протекания сорбционных процессов. Явления, вызываемые ультразвуком определенной частоты и интенсивности, главным образом кавитация, приводят к более полному раскрытию микропор в зернах сорбента и к полной очистке их поверхности, что неизбежно вызывает заметное увеличение сорбционной емкости сорбента. Ультразвук не только действует на поверхностные слои зерен сорбента, но и изменяет их капиллярную структуру, а также увеличивает компенсированные молекулярные силы на общей поверхности, включая и поверхность, «выстилающую» стенки микро- и макрокапилляров. Кавитационные явления, обуславливающие интенсивное перемешивание жидкости в макро-, а в особенности в микрообъемах, снижают градиенты концентрации растворенных веществ на границе твердой и жидкой фаз, что уменьшает время насыщения сорбента извлекаемыми из растворов ценными компонентами.

Были проведены исследования кинетики сорбции ионов натрия из раствора поваренной соли на катионите КУ-2 под действием ультразвуковых колебаний частотой 16,4 кГц. Показано, что с уменьшением толщин граничного диффузионного слоя процесс может ускориться в несколько раз. Равновесное состояние под действием ультразвука достигалось за 2,5–3 ч, в то время как без ультразвука в тех же условиях лишь за 16 ч. Озвучивание толстых слоев смолы показало, что наиболее эффективно ультразвук действует лишь в пределах 1 см толщины лежащего неподвижно (без перемешивания) слоя катионита. Увеличение интенсивности ультразвука приводит к ускорению процесса сорбции. Действие ультразвука на процесс ионного обмена в статических условиях приводит к увеличению скорости сорбции в 3–5 раз [114].

Установлено, что при использовании ультразвукового воздействия на доломит путем создания кипящего слоя, происходит интенсификация физико-химических процессов сорбции. Время удаления примесей тяжелых металлов сократилось с 1,4 до 12,1 раз за 5 с обработки [111]. В исследованиях [115] ультразвуковая обработка сорбента – диоксида титана, дает положительный результат: в сравнении с необработанным сорбентом остаточная концентрация примесей железа и марганца уменьшалась в

несколько раз. Подготовка сорбента, проведенная в различных средах, изменяет его поведение в процессах сорбции – десорбции во времени.

Запатентован [112] способ интенсификации молекулярной сорбции из водных растворов в динамическом режиме воздействием ультразвука (30 – 60 мин), увеличивающий емкость угольных сорбентов в 1,2–1,5 раза скорости сорбции в 1,3–1,5 раза. Показано, что использование акустических колебаний в процессах сорбции позволяет резко сократить продолжительность насыщения сорбента и увеличить его емкость [116].

Таким образом, в настоящее время имеется достаточно широкий ассортимент методов ультразвукового воздействия на сорбенты, позволяющий интенсифицировать процесс. В основе воздействия ультразвука лежат следующие теоретические положения.

Скорость химических реакций, протекающих в гетерогенных системах, зависит от скорости диффузии молекул к границам раздела фаз, химического взаимодействия и диффузии продуктов реакции. В большинстве случаев скорость химического взаимодействия достаточно велика по сравнению со скоростями диффузии, и вследствие этого скорость всей реакции в целом при достаточно развитой поверхности контакта фаз определяется скоростью диффузии реагентов и продуктов реакции. При наложении ультразвукового поля процесс значительно ускоряется. Кавитация, акустическое давление, вызывают интенсивные турбулентные потоки не только во всей массе жидкости, но и в непосредственной близости к границе раздела фаз, отчего сильно уменьшается граничный диффузионный слой и увеличивается скорость реакции в целом.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что ультразвуковая обработка сорбентов в жидкой среде способствует возникновению кавитации, которая является одной из главных причин ускорения физико-химических процессов, что приводит к интенсификации сорбционного извлечения компонентов из жидкой среды. Однако в ряде случаев, воздействие ультразвука на сорбент может являться одной из причин, снижающих его механическую прочность, особенно природных сорбентов.

В этой связи нами предложено воздействовать не на сорбенты, а на жидкую среду (химические реагенты) с последующей активацией ими природных материалов.

Разработанный способ модифицирования природных цеолита и шунгита путем физического воздействия включал ультразвуковое воздействие на реагент - соляную кислоту, которым впоследствии активировался природный сорбент.

Исследования выполнены с использованием цеолита и шунгита после флотации. Эффективность метода оценивалась в процессе тестовых опытов по изменению степени сорбции урана на модифицированных природных материалах.

Модифицирование природных сорбентов вели 1н соляной кислотой, предварительно обработанной ультразвуком, а тестовые опыты по сорбции урана модифицированными сорбентами – из разбавленных продуктивных растворов уранодобывающего предприятия.

Далее была проведена сорбция урана из продуктивных растворов согласно описанной методике в главе 2. Результаты сорбции урана приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты сорбции урана из продуктивных растворов на активированных сорбентах с обработкой и без обработки ультразвуком

Сорбенты	Компоненты для модификации	Время УЗО, мин.	Частота колебаний, кГц	Извлечение урана, %	
				С _{исх} - 4 мг/дм ³	С _{исх} - 26,7 мг/дм ³
Цеолит	1 н HCl	-	-	82,8	67,24
		10	37	93,67	79,71
		20	37	93,71	81,19
		30	37	93,78	83,6
Шунгит		-	-	80,9	65,1
		10	37	92,35	79,83
		20	37	92,98	80,25
		30	37	93,08	82,81
Цеолит		30	30	86,1	73,82
Шунгит		30	30	85,9	74,03

Из таблицы следует, что активация природных сорбентов соляной кислотой, предварительно обработанной ультразвуком позволяет увеличить сорбционную емкость природных ионообменных материалов в одинаковой степени. При низкой исходной концентрации урана в растворе – 4 мг/дм³ достаточно 10 минут обработки раствора соляной кислоты ультразвуком. При этом степень извлечения урана превышает 90 %, при увеличении исходной концентрации урана время обработки возрастает. Так при ультразвуковой обработке раствора соляной кислоты в течение 10 минут степень извлечения модифицированным цеолитом урана при исходной его концентрации 26,7 мг/дм³ составила 79,71 %, а при 30 минутной обработке – 83,6 %, в то время как сорбция урана исходным природным сорбентом активированным 1н раствором соляной кислотой без обработки ультразвуком равна всего 67,24 %. Аналогичная зависимость наблюдается и для шунгита.

Увеличение частоты звуковых колебаний от 30 до 37 кГц способствует повышению степени сорбции урана от 86,1 до 93,8 %.

Установлено, что частота и продолжительность предварительной ультразвуковой обработки соляной кислоты перед активацией ею природных сорбентов зависит от концентрации урана в технологическом растворе. Согласно теоретическим основам ультразвукового воздействия,

возникающая в различных средах кавитация изменяет энергетическое состояние системы, ее структуру, что приводит к смещению термодинамического равновесия и, следовательно, к ускорению процессов. Данный метод позволяет увеличить сорбционную емкость природных ионообменных материалов (как шунгита, так и цеолита) на 10-15%.

Таким образом, исследования показали, что обработка исходных реагентов для активации природных сорбентов ультразвуком способствует увеличению их сорбционной емкости. Согласно теоретическим основам ультразвукового воздействия, возникающая в различных средах кавитация изменяет энергетическое состояние системы, ее структуру, что приводит к смещению термодинамического равновесия и, следовательно, к ускорению процессов.

3.2.2 Химические методы модифицирования природных сорбентов

Способы химического модифицирования предусматривают получение сорбентов на базе природных минералов и экстрагентов радионуклидов. Такие «твердофазные экстрагенты», с закрепленными на полимерных матрицах функциональными группами, способными образовывать комплексные соединения, характеризуются хорошими сорбционными свойствами.

Введение в структуру сорбента дополнительных функциональных групп приводит к формированию новых адсорбционных центров, увеличивая сорбционную емкость и избирательность сорбента. Правильно подобрав способ модификации можно сохранить жесткий каркас минерала и придать ему новые качества и свойства, увеличив степень извлечения урана.

В качестве природных сорбентов использовали цеолит месторождения Кусмурун и шунгит месторождения Коксу после предварительной флотации.

С целью повышения сорбционной способности природных сорбентов путем их модификации, далее исследованы оценка сорбционной способности ионитов после модифицирования и выбор способа модификации сорбентов.

Тестовые опыты по сорбции урана модифицированными ионитами проводили по методике, указанной в главе 2. Полученные результаты представлены в таблицах 11, 12.

Таблица 11 – Результаты сорбции урана из продуктивных растворов природными сорбентами, модифицированными органическими растворителями

№	Органические растворители для модификации	Цеолит	Шунгит после флотации
		Степень извл., %	Степень извлечения, %
1	Ди-2 ЭГФК(30 мл)	99,8	-
2	Ди-2 ЭГФК(15 мл)	99,8	99,7
3	ТБФ	50,5	57,0

4	Ди-2 ЭГФК+ТАА	99,86	99,4
5	ТБФ+ТАА	81,3	88,3
6	Ди-2 ЭГФК(с промывкой)	99,87	99,9
7	ТБФ (с промывкой)	80,95	50,1
8	Ди-2 ЭГФК+ ТБФ+керосин	99,9	99,8

Ди-2 ЭГФК – ди-2-этилгексилфосфорная кислота; ТБФ – трибутилфосфат; ТАА- триалкиламин.

Как показано в таблице 11 цеолит модифицированный смесью Ди2+ТБФ+керосин полностью извлекает уран из раствора, так же максимальное извлечение - 99,9 %, достигнуто при сорбции образцами, модифицированными Ди-2 ЭГФК и смесью экстрагентов (ТБФ-ТАА; ДИ-2 - ТАА). При сорбции модифицированным шунгитом после флотации степень извлечения достигает 99,9 % при обработке ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Ди-2 ЭГФК) и смесью экстрагентов, а также ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в смеси с трибутилфосфатом и керосином. Модификация цеолита и шунгита трибутилфосфатом и смесью трибутилфосфата и триалкиламина не дает полного извлечения урана. Уран максимально извлекается на 81,3 % и 88,3 % при модификации цеолита и шунгита соответственно. Модифицированные трибутилфосфатом сорбенты извлекают уран на: 57,0 % - шунгит после флотации, 54,76 % - исходный шунгит, 50,5 % - цеолит.

В таблице 12 приведены результаты тестовых опытов по сорбции урана природными ионитами модифицированными фосфорной кислотой.

Таблица 12 – Результаты сорбции урана из продуктивных растворов природными сорбентами модифицированными фосфорной кислотой и полиакриламидом.

№	Способ модификация	Цеолит	Шунгит после флотации
		Степень извл., %	Степень извлечения, %
1	H ₃ PO ₄ (разб) с промывкой	34,24	98,0
2	H ₃ PO ₄ +ПАА	-	98,2
3	H ₃ PO ₄ +ПАА с промывкой	-	99,8

*ПАА – полиакриламид.

Из приведенных в таблице 12 данных видно, что цеолит модифицированный фосфорной кислотой сорбирует уран на 34,24 %, а модифицирование смесью фосфорной кислоты и полиакриламида не способствует сорбции урана. Шунгит после флотации модифицированный фосфорной кислотой, смесью фосфорной кислоты и полиакриламида показали максимальные значения степени извлечения урана - 99,8 %.

На основании проведенных исследований и полученных результатов нами были выбраны модифицированные сорбенты способом №8 (таблица 11), способом №3 (таблица 12).

Таким образом, на основании полученных результатов для дальнейших исследований были выбраны следующие способы модифицирования: для цеолита, - смесью экстрагентов (ДИ-2-ЭГФК, ТБФ, керосин), для шунгита - фосфорной кислотой в присутствии полиакриламида.

3.3 Исследование физико-химических и сорбционных свойств модифицированных природных сорбентов

Из литературных источников известно, что основные сведения о сорбционных свойствах природных материалов и характере сорбции определенных веществ могут быть получены из изотерм адсорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности от концентрации сорбируемого компонента при постоянной температуре, т.е. при изучении кинетики поверхностных реакций удобнее рассматривать изотерму как функцию концентрации [117, 118].

Теория изотермы адсорбции Ленгмюра предусматривает модель однослойной адсорбции на однородной поверхности, в которой можно пренебречь силами притяжения между молекулами адсорбата и их подвижностью вдоль поверхности. Изотерма адсорбции Ленгмюра характерна для малых концентраций адсорбируемых компонентов. С увеличением концентрации для описания адсорбции применяют уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха. В наших исследованиях использовались модельные растворы, концентрация урана в которых изменялась в интервале от 10,1 мг/дм³ до 43,6 мг/дм³. Сорбцию изучали на примере модифицированного смесью экстрагентов (Ди-2-ЭГФК и ТБФ, растворитель – керосин) цеолита. Рассчитанные значения сорбционной емкости представлены в таблице 13

Таблица 13 – Значения сорбционной емкости модифицированного цеолита по урану.

Показатель сорбции урана модифицированным цеолитом	Значение показателей сорбции при концентрации урана в растворе, мг/дм ³			
	10,1	19,4	38,9	43,6
Сорбционная емкость, мг/г	0,0504	0,0969	0,1943	0,2174

Полученные зависимости приведены к линейно преобразованному уравнению Ленгмюра и описываются прямой линией (рис.).

Исходя из уравнения $\frac{C}{SE} = \frac{1}{SE_{max}} C + \frac{1}{SE_{max} K_L}$ рассчитаны значения K_L для концентрации урана 10,1, 19,4 и 38,9 мг/дм³, которые равны соответственно 0,0298, 0,0415 и 0,216. Учитывая, что константа Ленгмюра является величиной, обратной константе скорости реакции, из полученных данных следует, что с увеличением концентрации урана скорость реакции снижается.

Таким образом, в исследуемом интервале концентраций урана, сорбция урана модифицированным цеолитом описывается изотермой адсорбции Ленгмюра.

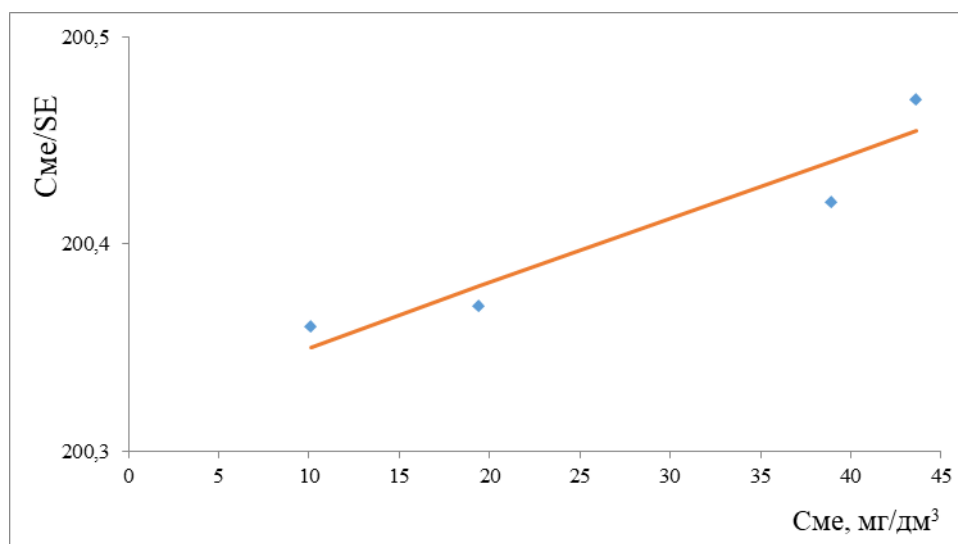


Рисунок 19 - Изотерма Ленгмюра для адсорбции ионов урана модифицированным цеолитом

С целью прогнозирования возможного механизма сорбции урана, были сняты ИК-спектры модифицированных смесью экстрагентов Ди-2-ЭГФК, ТБФ, керосин и фосфорной кислотой в присутствии ПАА цеолита и шунгита.

На рисунке 20 представлены ИК-спектры цеолита модифицированного смесью Ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, трибутилфосфата и керосина (проба №1).

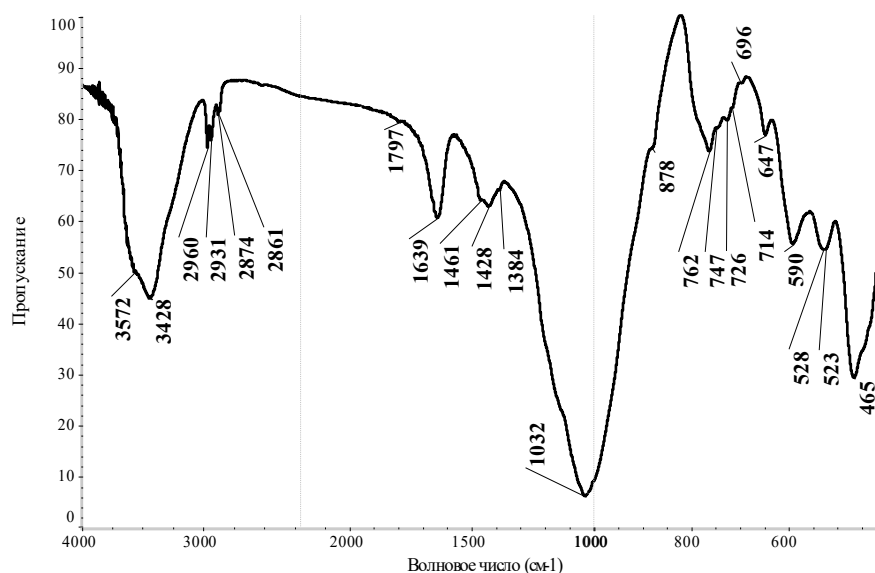


Рисунок 20 – ИК-спектр цеолита модифицированного смесью Ди-2-ЭГФК, ТБФ и керосина

В пробе образца присутствуют спектры плагиоклаза типа альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – 762, 747, 726, 647, 590, 528, 465 cm^{-1} . Возможно, присутствуют: гейландит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 3428, 1032, 523, 465 cm^{-1} , ломонтит $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 3572, 1032, 762, 523 cm^{-1} , филипсит К, $\text{Ca}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –

3428, 1639, 1032, 590 см^{-1} , кварц $\alpha\text{-SiO}_2$ – 696, 465 см^{-1} , кальцит CaCO_3 – 1797, 1428, 878, 714 см^{-1} [101], Ди-2-ЭГФК ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4$) - 2960, 2931, 2874, 2861, 1461, 1384 см^{-1} и трибутилфосфат ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{PO}_4$) - 2960, 2874, 1461, 1384 см^{-1} [119].

В спектре цеолита, модифицированного фосфорной кислотой и полиакриламидом заметных изменений не выявлено, ввиду чего мы его не приводим.

На рисунке 21 приведены ИК-спектры шунгита после флотации модифицированного смесью Ди-2-ЭГФК, ТБФ и керосина.

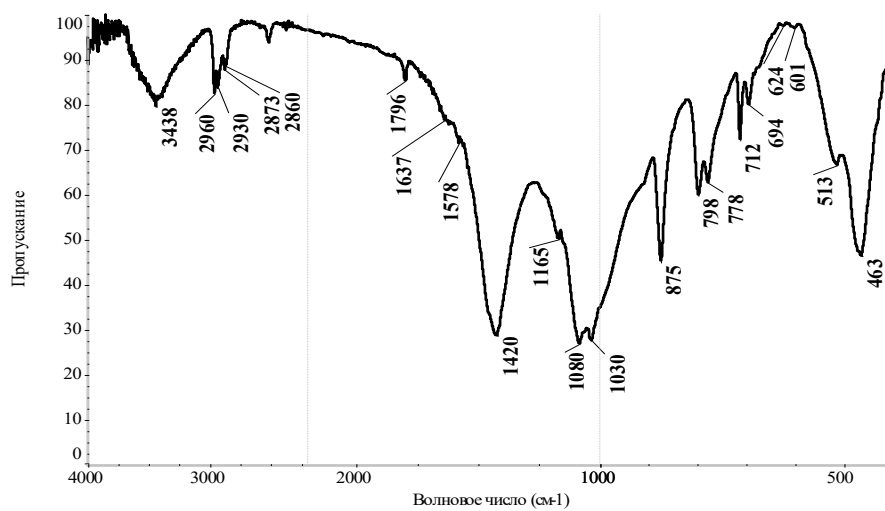


Рисунок 21 – ИК-спектр шунгита после флотации модифицированного смесью Ди-2-ЭГФК, ТБФ и керосина

В пробе образца присутствуют кварц SiO_2 – 1165, 1080, 798, 778, 694, 513, 463 см^{-1} [101], кальцит CaCO_3 – 1796, 1420, 875, 712 см^{-1} $\nu(\text{OH})$ - 3438 см^{-1} , $\delta(\text{OH})$ – 1637 см^{-1} [101, 120, 121]. Возможно, присутствуют: мусковит $\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ – 1030 см^{-1} [101], группа $[\text{SO}_4]^{2-}$ – 624, 601 см^{-1} [121], ди-2 этилгексилфосфорная кислота ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4$) - 2960, 2930, 2873, 2860, 1030, 601 см^{-1} , трибутилфосфат ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{PO}_4$) - 2960, 2873 см^{-1} [119]. Полоса при волновом числе 1578 см^{-1} попадает в область проявления скелетных колебаний С–С цикла [122].

На рисунке 22 представлены ИК-спектры шунгита после флотации модифицированного смесью фосфорной кислоты и ПАА (после промывки). В пробе образца присутствуют кварц SiO_2 – 798, 779, 694, 469 см^{-1} , кальцит CaCO_3 – 1794, 1425, 875, 713 см^{-1} , кальций фосфорнокислый двухзамещённый, дигидрат (брушит) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 3539, 3488, 3308, 3161, 1649, 1202, 1139, 1121, 1073, 1004, 987, 875, 798, 661, 577, 528 см^{-1} [123]. Полоса при волновом числе 1578 см^{-1} попадает в область проявления скелетных колебаний С–С цикла [122].

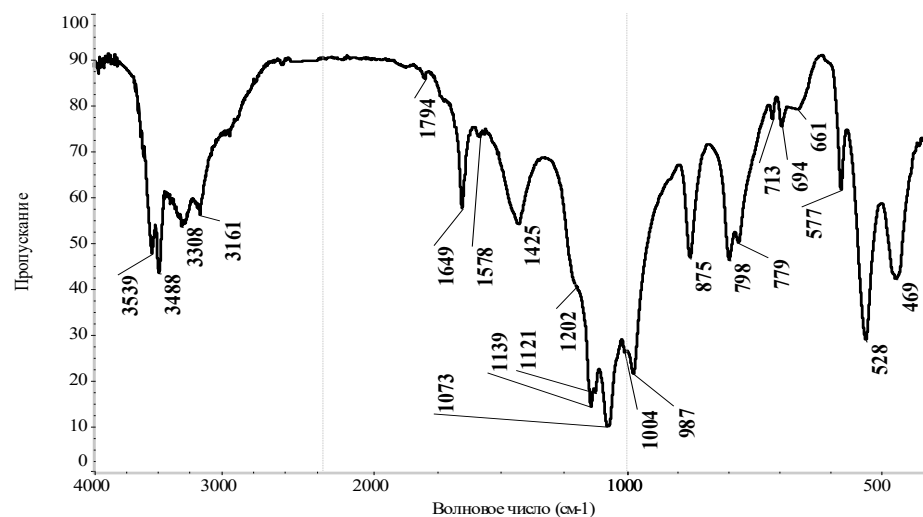


Рисунок 22 – ИК-спектр шунгита после флотации модифицированного смесью фосфорной кислоты и ПАА

Из представленных рисунков следует, что при модифицировании цеолита и шунгита смесью Ди-2-ЭГФК, ТБФ и керосина, а также цеолита, модифицированного фосфорной кислотой и полиакриламидом получаем сорбенты с закрепленными функциональными группами на поверхности полимерной матрицы. Сорбция урана, в этом случае, будет сопровождаться комплексообразующими соединениями. Этот способ позволяет использовать для синтеза известные экстрагенты в сравнительно небольших количествах. Получаемые таким способом комплексообразующие сорбенты - «твердофазные экстрагенты» - характеризуются, как мы видели, хорошими сорбционными свойствами.

При модифицировании шунгита смесью ортофосфорной кислоты и ПАА в результате взаимодействия матрицы с модификаторами образуются новые соединения, в частности, соединения кальция, входящие в состав шунгита взаимодействуют с ортофосфорной кислотой с образованием двухзамещённого фосфорнокислого кальция.

Таким образом, из полученных данных следует, что механизм образования модифицированных сорбентов может иметь разную природу.

Далее был изучен процесс сорбции урана в присутствии железа модифицированными сорбентами. Сорбцию вели из модельных растворов с концентрацией урана 43,6, а железа 75,3 мг/дм³. На рисунках 23, 24 представлены кинетические зависимости степени сорбции урана (рис 23) и железа (рис 24) модифицированными цеолитом и шунгитом.

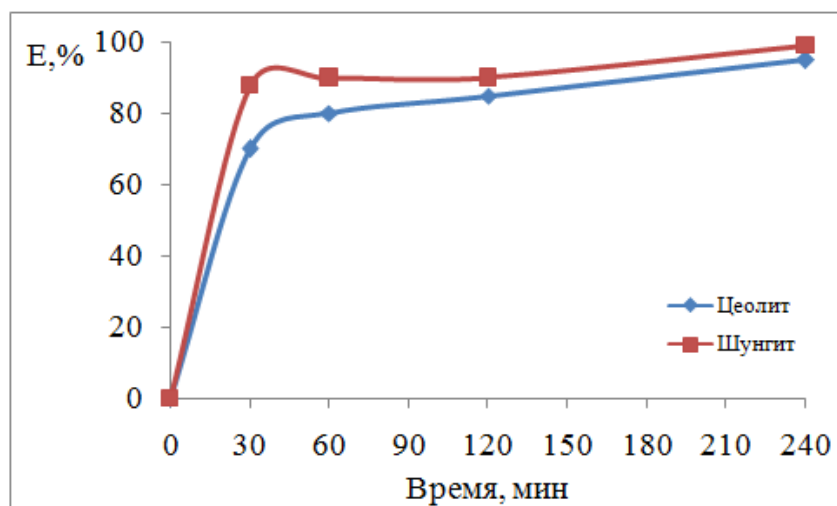


Рисунок 23 - Зависимость степени извлечения урана модифицированными цеолитом и шунгитом от продолжительности процесса

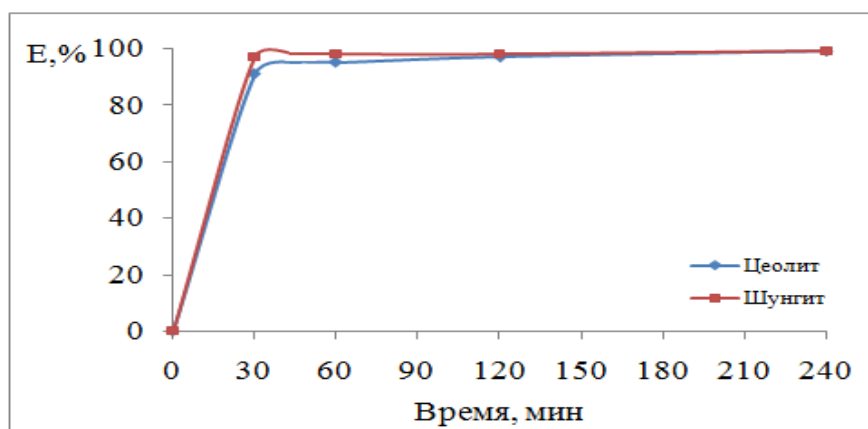


Рисунок 24 - Зависимость степени извлечения железа модифицированными цеолитом и шунгитом от продолжительности процесса

Из рисунков следует, что и железо и уран из данных продуктивных растворов активно извлекаются модифицированными сорбентами, причем железо с большей скоростью, что, возможно, связано с тем фактом, что ионы железа имеют меньший ионный радиус и являются более подвижными в сравнении с ураном.

Процесс элюирования исследовали из предварительно насыщенных ураном и железом модифицированных смесью экстрагентов цеолита и шунгита. Десорбцию вели в статическом режиме 1,0 М растворами Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и раствором серной кислоты с концентрацией 20 г/дм³.

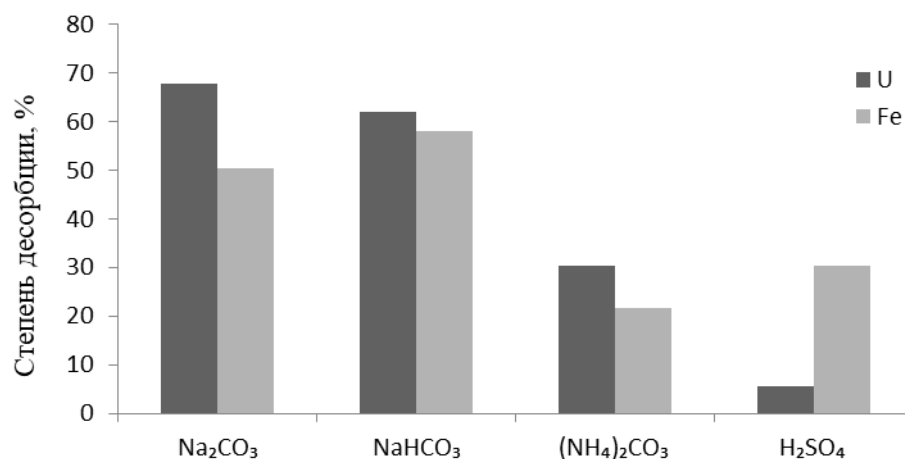


Рисунок 25 – Степень десорбции урана и железа из фазы модифицированного цеолита разными элюентами

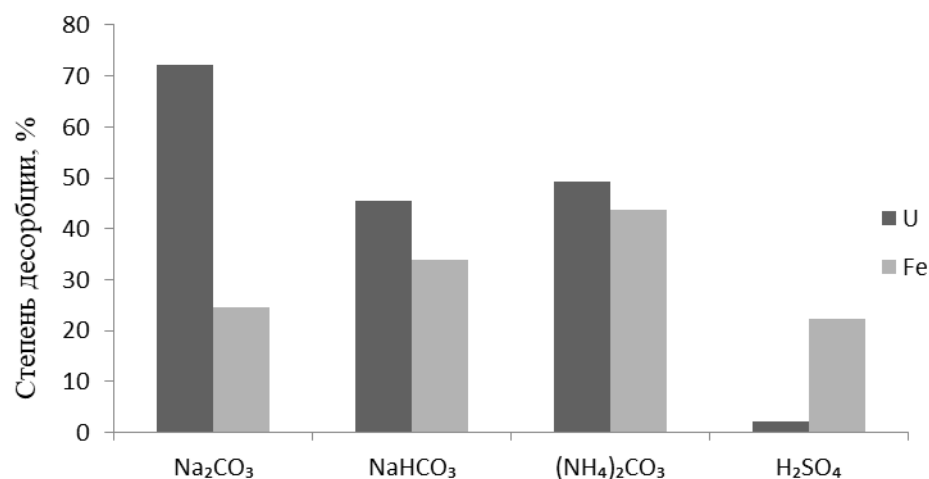


Рисунок 26 – Степень десорбции урана и железа из фазы модифицированного шунгита разными элюентами

Из рисунков следует, что уран легче элюируется карбонатами, а железо – серной кислотой.

Исследования показывают [124, 125], что углеродные материалы являются хорошей матрицей для последующего модифицирования и, зачастую, образуют на поверхности комплексы с модифицирующим реагентом. В этой связи, для разработки эффективного и экономичного способа модифицирования природных ионообменных материалов нами был выбран шунгит и изучена его сорбционная способность по отношению к урану.

Таким образом, исследования показали, что, в силу своих структурных особенностей, и шунгит и цеолит сорбируют уран из слабокислых растворов при низкой его концентрации, однако широкое применение их в качестве сорбентов сдерживается малой сорбционной емкостью.

Выводы к главе

Проведены всесторонние исследования состава, структуры, физико-химических и сорбционных свойств природных сорбентов: цеолита месторождения Кушмурын и шунгита месторождения Коксу.

Получены новые данные о структурных особенностях природных сорбционных материалах республики. В частности, цеолит месторождения Кушмурын отличается наличием клиноптилолита кальциевого типа, не характерного для исследованного цеолитового сырья Казахстана, обменная емкость которого по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr больше емкости клиноптилолита других типов.

Шунгит месторождения Коксу можно рассматривать как природные углеродсиликатные композиции с взаимопроникающими фазами, т.е. проведенные исследования еще раз подчеркнули полифункциональность поверхности шунгитовых сорбентов.

Разработаны способы модифицирования цеолита и шунгита физическими и химическими методами

Метод физической модификации включает предварительную обработку реагента (соляная кислота) ультразвуком и последующую активацию обработанным реагентом природных сорбентов. Установлено, что данный метод позволяет увеличить сорбционную емкость природных ионообменных материалов (как шунгита, так и цеолита) на 10-15%.

Химические методы включали получение модифицированных сорбентов по методу «твердофазных экстрагентов» - насыщение природных сорбентов органическими экстрагентами, используемыми в урановой промышленности - трибутилфосфатом (ТБФ), триалкиламином (ТАА), ди-2-этилгексил фосфорной кислотой (Ди-2 ЭГФК), а также отафосфорной кислотой. Определены оптимальные условия модифицирования.

Исследованы процессы сорбции и десорбции урана и сопутствующего металла - железа с использованием модифицированных сорбентов из технологических растворов.

Установлено, что лучшие результаты по сорбции урана получены при извлечении его модифицированными сорбентами: цеолитом, модифицированным смесью экстрагентов (ДИ-2-ЭГФК, ТБФ, керосин), шунгитом, модифицированным ортафосфорной кислотой в присутствии полиакриламида. Степень извлечения урана превышает 90%.

На основании ИК-спектроскопических исследований модифицированных сорбентов предложили варианты механизма модификации в зависимости от исходной матрицы и модификатора.

Наиболее эффективным десорбентом является карбонат натрия, который позволяет перевести в раствор около 70,0 % сорбированного урана.

Полученные в ходе исследований равновесные данные процесса сорбции были приведены к линейно преобразованному уравнению Ленгмюра и графически отражены прямой линией, что подтверждает модель однослойной адсорбции. Рассчитаны значения константы Ленгмюра - K_L .

4. РАЗРАБОТКА СПОСОБА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ТЕХОГЕННЫМ СЫРЬЕМ

Анализ научной и патентной литературы по вопросам, касающимся вариантов модифицирования природных сорбентов и применения их для извлечения радионуклидов из водных систем показал, что лучшие сорбционные качества проявили природные сорбенты, модифицированные фосфорсодержащими соединениями. А между тем, на территории республики имеются фосфорсодержащие отходы (например, шлаки фосфорного производства), которые могут быть использованы в качестве фосфорсодержащего материала при модифицировании. С целью снижения себестоимости процесса модифицирования, нами предложено использовать в качестве фосфорсодержащих соединений техногенное сырье - шлак фосфорного производства Жамбылского филиала ТОО «Казфосфат».

Фосфорный шлак, являющийся побочным продуктом производства фосфора, содержит оксиды кальция, кремния и других металлов, что делает его перспективным материалом для модификации сорбентов. Исследования показали, что сорбенты на основе вспененного фосфатного стекла, полученные из фосфорного шлака, обладают высокой эффективностью в удалении нефтепродуктов из загрязнённых почв и водных поверхностей [126]

Кроме того, разработаны способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов, включая фосфорный шлак, что расширяет возможности их применения в различных областях [127]

4.1 Физико-химические исследования техногенного сырья

На первом этапе проведены физико-химические исследования фосфорного шлака.

Результаты полуколичественного анализа представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Полуколичественный анализ фосфорного шлака

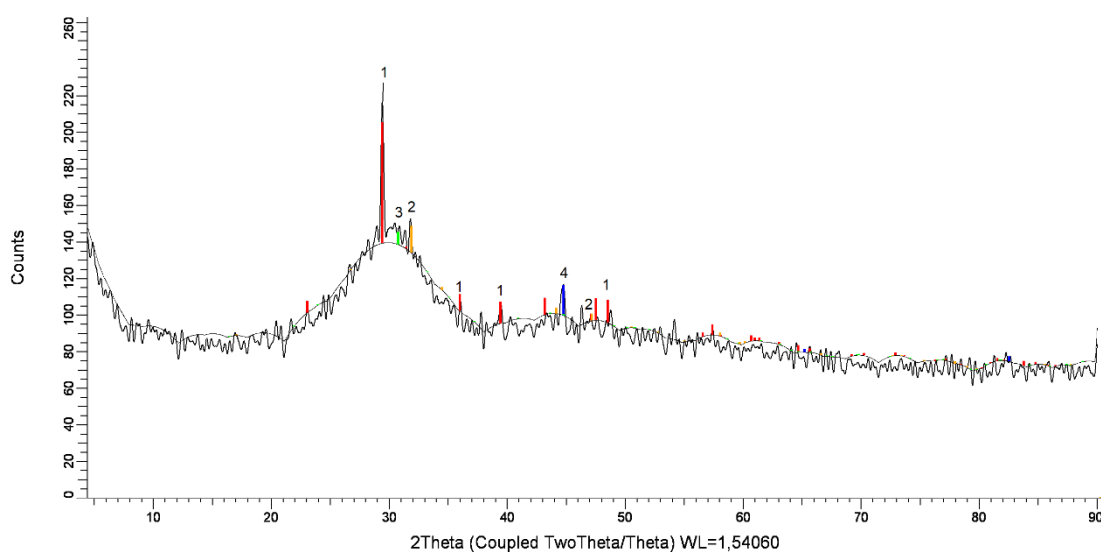
Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
O	45,791	K	0,360
F	1,028	Ca	24,644
Na	0,292	Ti	0,124
Mg	1,146	Mn	0,089
Al	1,535	Fe	0,843
Si	15,970	Sr	0,108
P	0,538	Y	0,019
S	0,133	Ba	0,114
Cl	0,008	Pb	0,006

Из таблицы следует, что кислород, кальций и кремний являются наиболее представительными в образце шлака, с концентрациями 45.791,

24.644 и 15.970% соответственно. Высокий уровень кислорода указывает на то, что большинство элементов в шлаке присутствует в форме оксидов, что типично для шлаков. Присутствие таких элементов как алюминий, магний, железо, может влиять на физические свойства шлака, такие как твёрдость, пластичность.

Для уточнения содержания основных компонентов шлака проведен химический анализ пробы, согласно которому в пробе содержится, мас. %: Mg 2,17; Al 2,91; Si 17,36; P 0,53; Ca 24,48; Fe 1,40.

Результаты рентгенофазового анализа шлака представлены на рисунке 27. Согласно рентгенофазовому методу анализа основа фосфорного шлака – кальцит. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что вещество пробы шлака находится в рентгеноаморфном состоянии.



1 - Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ – 73,67 %; 2 - Calcium Silicide CaSi_2 11,43; 3 - Ankerite - $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$ 9,13 %, Iron Silicon ($\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$) 5,77 %

Рисунок 27 - Дифрактограмма фосфорного шлака

Термогравиметрические исследования представили более многогранную картину (рисунок 28). На кривой ДТА проявились экзотермические эффекты с пиками при 466 °С, 873,8 °С, 902,4 °С. Также надо отметить слабый эндотермический эффект с максимальным развитием при 759 °С. На кривой dDTA зафиксирован дополнительный эндотермический эффект с экстремумом при 697,4 °С и дополнительный экзотермический эффект с пиком при 1075,2 °С. На кривой ДТГ проявились минимумы при 174,6 °С, 733,4 °С, 753 °С.

Мощный экзотермический эффект с пиком при 466 °С, сопровождающийся интенсивным снижением массы навески, что видно из хода кривой ДТА, является отражением окисления примеси графита остаточным кислородом. Этот процесс сопровождается образованием газовой фазы, выделение которой ведет к снижению массы навески. На

кривой ДТГ этому процессу соответствует интенсивный минимум при 733,4 °С. В наложение, вышеназванный минимум и эндотермический эффект с экстремумом при 697,4 °С на кривой dDTA иллюстрируют разложение кальцита – CaCO_3 .

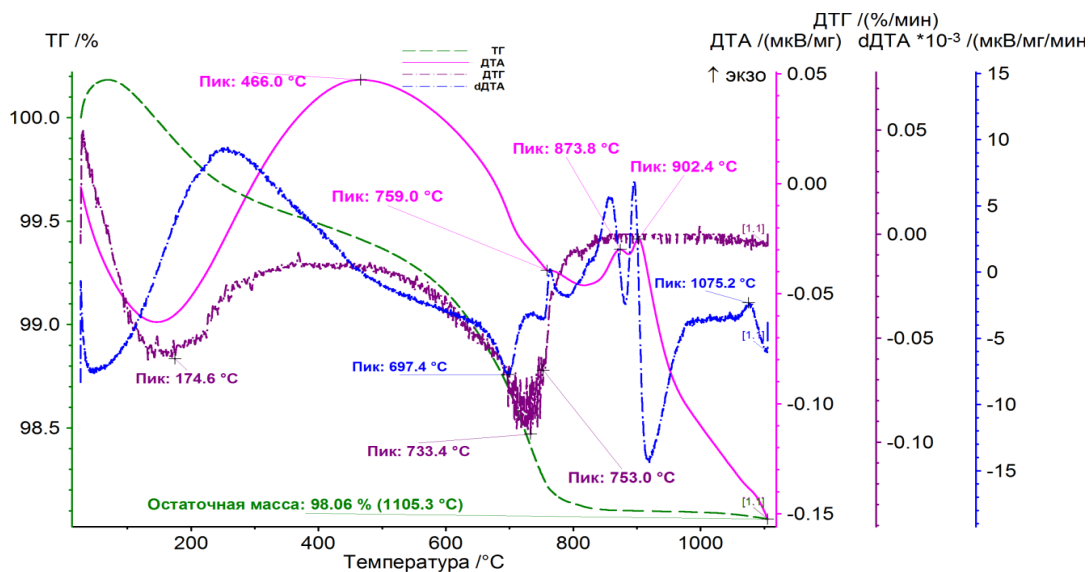


Рисунок 28 - Термический анализ исходной пробы фосфорного шлака

Сочетание слабого эндотермического эффекта с экстремумом при 759 °С на кривой ДТА и двух экзотермических эффектов с пиками при 873,8 °С, 902,4 °С является проявлением фосфата сложного состава - лазулита - $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Al}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_4$. В наложение, экзотермические пики (873,8 °С, 902,4 °С) отражают кристаллизацию стёкол. Также в наложение, в области развития слабого эндотермического эффекта с экстремумом при 759 °С на кривой ДТА идет полиморфное превращение $\alpha\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Экзотермический эффект с пиком при 1075,2 °С на кривой dDTA может быть проявлением кристаллизации $4\text{AlPO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ после дегидратации, прошедшей в области развития минимума при 174,6 °С на кривой ДТГ. Общая формула данного фосфата - $4\text{AlPO}_4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Минералогический состав пробы фосфорного шлака показывает, что проба более чем на 90 % представлена аморфными минеральными фазами, имеющими различные показатели преломления. Преобладает аморфная фаза с показателем преломления около 1,615-1,625, близкая к природному волластониту. По литературным данным [128], указанная искусственная минеральная фаза встречается в трех модификациях: α -фаза, называемая псевдоволластонитом, сингония псевдоромбическая, триклинная, с уд. в. 2,905, показателями преломления $n_p = 1.610$, $n_m = 1.611$, $n_g = 1.654$. При температуре 1125 °С превращается в β -фазу, называемую параволластонитом с показателями преломления от 1.614 до 1.631. Из α -фазы легко образуется Υ -фаза с показателями преломления от 1,620 до 1,634. Оптические константы описанных фаз – форма зерен, показатели преломления, угол 2V и прочие

свойства, как минералов двуосных и анизотропных, не соответствуют аморфной фазе, полученной в описываемом шлаке. Как изотропная она обладает одним показателем преломления, указанным выше. На основании минералогического, химического и рентгенофазового анализов изучаемая фаза отнесена к изотропной искусственной волластонитовой стеклофазе. Наряду с этим, большая часть других минеральных фаз также являются изотропными и принадлежат к искусственным стеклофазам. В небольшом количестве присутствует кристаллические фазы карбонатов – кальцита и анкерита, а также силикат оксида кальция и силикат железа, диагностированные с помощью рентгенофазового анализа. Проба в катодно-люминисцентных лучах светится желтым цветом, что характерно для природного волластонита. Не исключено присутствие фосфора в виде лазулита, подтвержденного термическим методом анализа.

ИК – спектроскопический анализ пробы (рисунок 29) показал наличие в спектре полос при волновых числах 1039, 922, 754, 497 см^{-1} , соответствующих многокомпонентному стеклу [129]. Полоса при 1039 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей Si–O–Si, полоса 922 см^{-1} - к валентным колебаниям концевых связей Si–O [130].

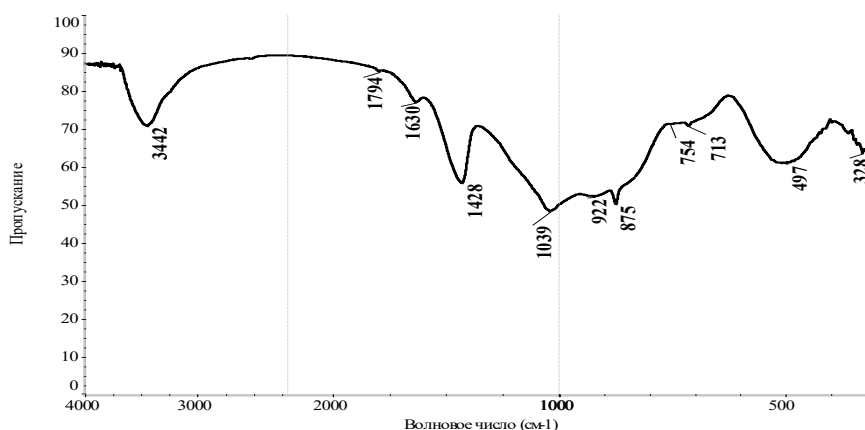


Рисунок 29 - Инфракрасный спектр исходной пробы фосфорного шлака

При изучении стекол системы CaO–SiO₂ [131] авторы сообщают «о структурной неоднородности сетки стекла, где одновременно должны присутствовать, с одной стороны, цепочечные группировки метасиликатного типа (1030-1040 см^{-1}), а с другой, изолированные ионами металла комплексы тетраэдров в виде диортогрупп (940-950 см^{-1}) и тройных колец (740-750 см^{-1})». При этом, согласно [129] ионы Ca²⁺, как и ионы Na⁺ являются катионами-деполимеризаторами, а «атомы магния могут размещаться по тетраэдрическим позициям, и в виде тетраэдров MgO₄ входят в анионный каркас стекла. В сетке бесщелочных кальциево-магниевосиликатных стекол ионы магния так же, как ионы кальция, выполняют функцию катионов-деполимеризаторов сетки». В работе [132] установлено, что «катионы Al³⁺ в сетке малощелочных алюмосиликатных стекол не играют роли деполимеризаторов связей Si–O–Si». Авторами [133] при изучении системы

$\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ установлено, что «катионы Fe^{3+} участвуют в построении смешанного железокремнекислородного каркаса», при этом максимум полосы валентных колебаний концевых связей $\text{Si}-\text{O}^-$ в представленных спектрах стёкол при увеличении содержания Fe_2O_3 сдвигается в длинноволновую область до 920 см^{-1} . Calcite CaCO_3 характеризуется наличием в спектре полос при волновых числах – 1794, 1428, 875, 713 см^{-1} [134-135]. Полоса при волновом числе 328 см^{-1} попадает в диапазон проявления связей $\text{Ca} - \text{O}$ [136].

Методами рентгенофазового, ИК-спектроскопического анализов и минералогических исследований пробы шлака установлено, что наличие значительной части аморфной части представлено волластанитом CaSiO_3 .

С целью уточнения фазового состава и структуры фосфорного шлака получены изображения во вторичных электронах (рисунок 30) и в обратно рассеянных электронах (рисунки 31-34) методом электронной микроскопии. Топографическая информация, полученная во вторичных электронах, показывает наличие рассыпчатой и неоднородной фазы (рисунок 30).

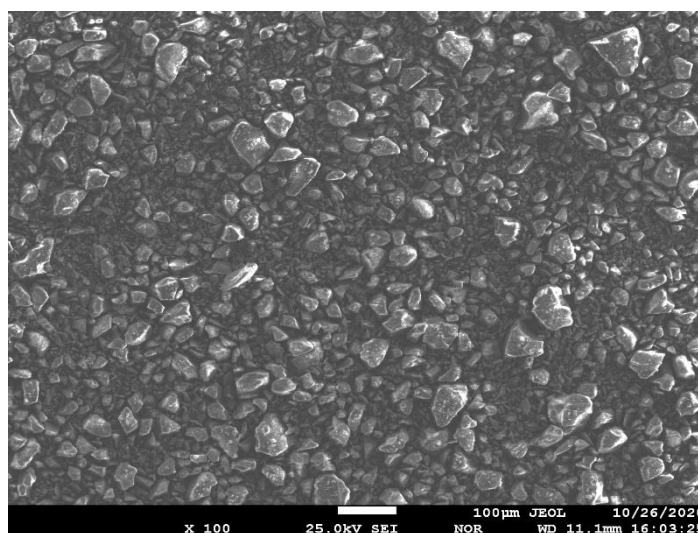
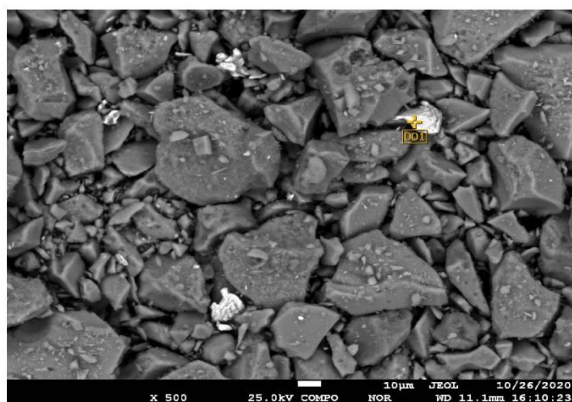
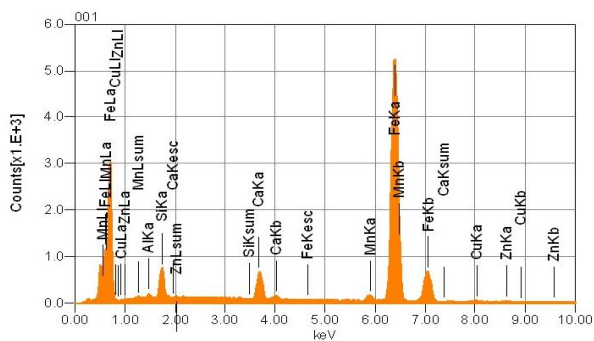


Рисунок 30 – Изображение во вторичных электронах фосфорного шлака



Volt : 25.00 kV
Mag. : x 500
Date : 2020/10/26
Pixel : 1280 x 960



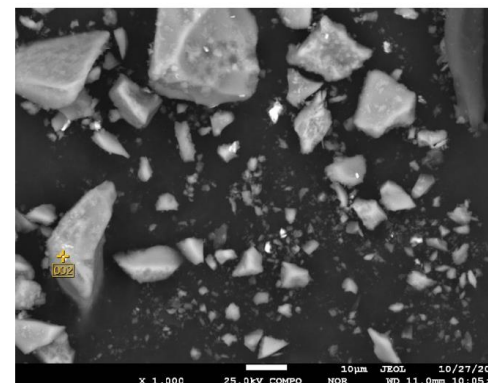
Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 25.00 kV
Current : 2.00 nA
Process Time : T3
Live time : 60.00 sec.
Real Time : 67.72 sec.
DeadTime : 11.00 %
Count Rate : 3472.00 CPS

Elements	ms%
Al*	0.53
Si	4.28
Ca	3.86
Mn*	2.52
Fe	87.37
Cu*	0.72
Zn*	0.73
Total	100.00

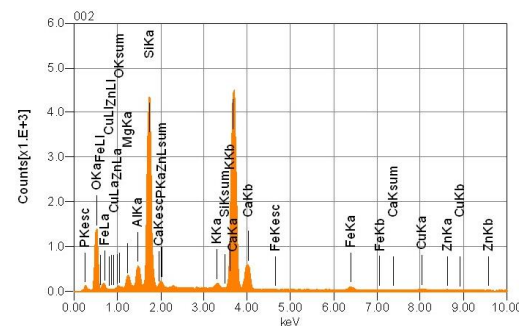
JEOL EDS System

JEOL

Рисунок 31 – Изображение и спектр частицы металлического железа



Volt : 25.00 kV
Mag. : x 1,000
Date : 2020/10/27
Pixel : 1280 x 960



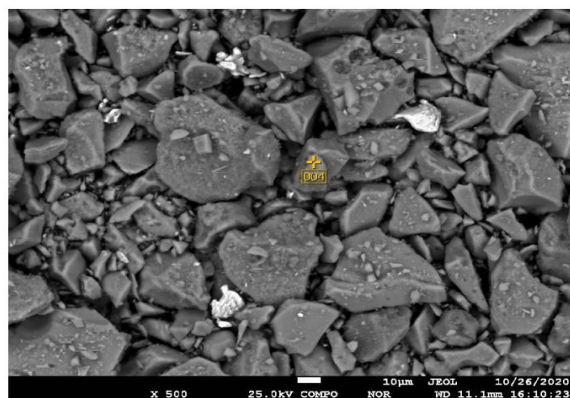
Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 25.00 kV
Current : 2.00 nA
Process Time : T3
Live time : 60.00 sec.
Real Time : 67.29 sec.
DeadTime : 11.00 %
Count Rate : 2641.00 CPS

Elements	ms%
O	51.36
Mg	1.31
Al	1.88
Si	16.24
P	0.82
K*	0.64
Ca	25.43
Fe	0.94
Cu*	0.78
Zn*	0.60
Total	100.00

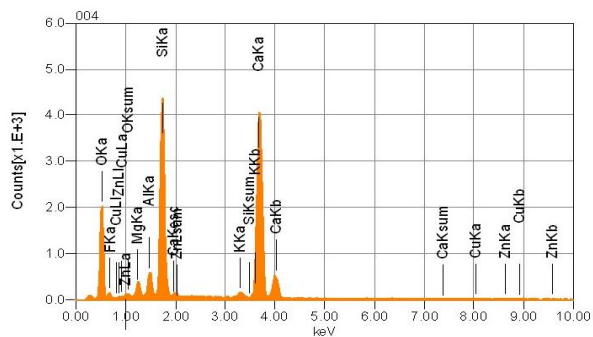
JEOL EDS System

JEOL

Рисунок 32 – Изображение и спектр частицы фосфата алюминия в оболочке силиката кальция



Volt : 25.00 kV
Mag. : x 500
Date : 2020/10/26
Pixel : 1280 x 960



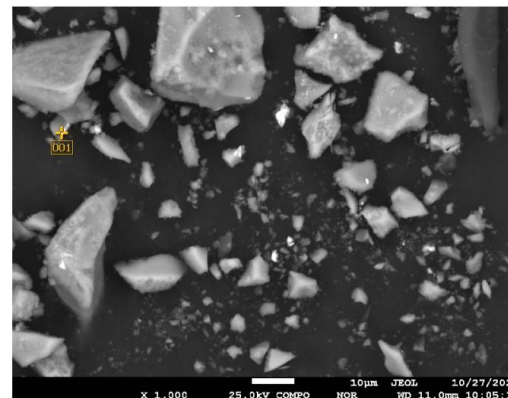
Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 25.00 kV
Current : 2.00 nA
Process Time : T3
Live time : 60.00 sec.
Real Time : 66.85 sec.
DeadTime : 11.00 %
Count Rate : 2537.00 CPS

Elements	ms%
O	53.62
F*	6.25
Mg	1.36
Al	1.87
Si	15.00
K*	0.46
Ca	20.58
Cu*	0.35
Zn*	0.51
Total	100.00

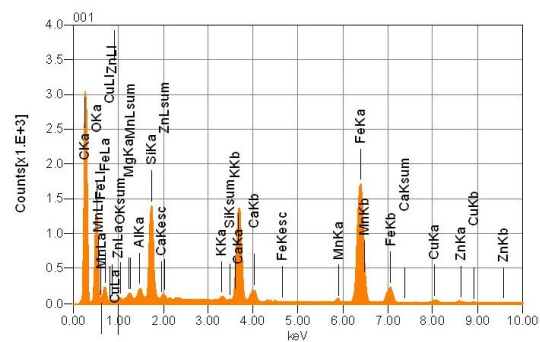
JEOL EDS System

JEOL

Рисунок 33 – Изображение и спектр сростков фторидов и силикатов щелочноземельных металлов



Volt : 25.00 kV
Mag. : x 1,000
Date : 2020/10/27
Pixel : 1280 x 960



Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 25.00 kV
Current : 2.00 nA
Process Time : T3
Live time : 60.00 sec.
Real Time : 66.87 sec.
DeadTime : 10.00 %
Count Rate : 2309.00 CPS

Elements	ms%
C	46.70
O	29.36
Mg	0.28
Al	0.35
Si	3.00
K*	0.12
Ca	4.24
Mn*	0.28
Fe	14.65
Cu*	0.49
Zn*	0.54
Total	100.00

JEOL EDS System

JEOL

Рисунок 34 – Изображение и спектр частицы графита

Анализ результатов физико-химических исследований шлака фосфорного производства показал, что аморфная фаза изучаемой пробы фосфорного шлака - волластонит, также присутствуют кальцит, силицид кальция, анкерит и силикат железа, фосфор присутствует в виде лазулита. Наличие в фосфорном шлаке волластонита, соединений фосфора, служат предпосылками для использования шлака фосфорного производства в качестве модификатора природных сорбентов урана, для его эффективного использования в качестве модификатора необходима предварительная химическая активация минералогического состава и структуры.

Основываясь на анализе научно - технической и патентной литературы и результатах физико-химических исследований техногенного сырья – шлаков фосфорного производства – был определен выбор направления исследований для разработки способа модифицирования природных сорбентов, в основу которого были положены следующие положения:

- согласно анализу научно-технической и патентной литературы и собственному опыту, лучшие сорбционные свойства проявили природные сорбенты, модифицированные фосфорсодержащими соединениями. На территории республики имеется фосфорсодержащее техногенное сырье - шлаки фосфорного производства;

- методами рентгенофазового, ИК-спектроскопического анализов и минералогических исследований пробы шлака установлено, что наличие значительной части аморфной части представлено волластонитом CaSiO_3 ;

- известен гидротермальный метод обработки минерального сырья, в частности, волластонита [5], благодаря которому изменяется структура частиц, возрастает дисперсность осадка, что способствует увеличению активной поверхности минерала.

В этой связи, предложено модифицировать природные сорбенты техногенным сырьем, предварительно активированным методом термогидролиза а далее - модифицировать активированным шлаком природные минералы. Исследования, проведенные в этом направлении, позволяют определить оптимальные условия активации фосфорного шлака и модифицирования природных минералов.

4.2 Разработка способа модифицирования природных сорбентов техногенным сырьем.

Проведены исследования гидротермального способа активирования фосфорного шлака и последующего модифицирования природных сорбентов – цеолита и шунгита активированным шлаком согласно указанной в главе 2 методике.

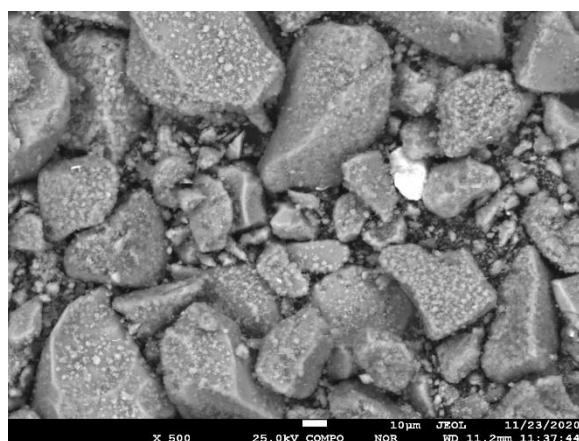
В таблице 15 приведены результаты рентгенофазового анализа активированного шлака.

Таблица 15 - Фазовый состав фосфорного шлака после активации

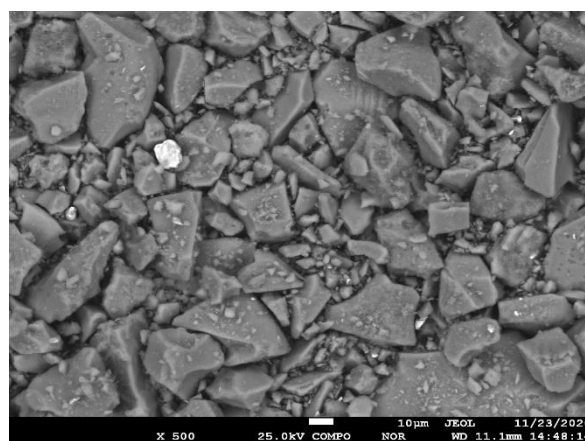
№	Наименование реагента	Параметры		Наименование	Формула
		Концентрация реагента, г/л	t, °C		
1	Na ₂ CO ₃	150	90	Магнезиальный кальцит	(Mg _{0.06} Ca _{0.94})(CO ₃)
2	Na ₂ CO ₃	150	60	Кальцит, Магnezит Карбонат	(Ca,Mg)(CO ₃)
3	Na ₂ CO ₃	60	90	Кальцит, магнезит Силикат кальция Геленит, магнезит	(Mg _{0.064} Ca _{0.936})(CO ₃) CaSiO ₃ Ca ₂ (Mg _{0.25} Al _{0.75})(Si _{1.25} Al _{0.75} O ₇)
4	NaCl	100	90	Галит Кальцит	Основа - аморфная фаза NaCl Ca(CO ₃)

Из данных таблицы следует, что в растворе карбоната натрия трансформация аморфной фазы фосфорного шлака происходит уже при 60 °C (концентрации 150 г/дм³), и концентрации карбоната натрия 60 г/дм³ (90 °C). При гидротермальной обработке фосфорного шлака раствором хлорида натрия аморфная фаза сохраняется.

Исследования структуры фосфорного шлака после гидротермальной обработки на растровом эмиссионном микроскопе показали, что во всех пробах частицы преимущественно имеют форму осколков дробления с закругленными гранями (рисунок 35). На поверхности наблюдаются мелкие частицы. Размеры частиц колеблются от 0,5 – 200 микрон. По размерам и по морфологии отличия нет.



а



б

Рисунок 35 - Микроструктура фосфорного шлака после активации при температуре 90 °C (увеличение x500): а -Na₂CO₃; б – NaCl

На следующем этапе проведена активация фосфорного шлака в растворах карбоната и хлорида натрия при повышенной температуре в автоклавной установке.

В таблице 16 приведены результаты рентгенофазового анализа активированного фосфорного шлака при 150 °С и продолжительности процесса 2 часа.

Таблица 16 - Фазовый состав активированного фосфорного шлака при продолжительности процесса 2 часа

Способ активации	Наименование	Формула	Полуколичественный анализ, %
Na ₂ CO ₃ - 150 г/дм ³ , 150 °С, 2 ч.	Кальцит, магнезиальный	(Mg _{0.06} Ca _{0.94})(CO ₃)	100

Из таблицы следует, что при гидротермальной активации фосфорного шлака карбонатом натрия при 150 °С уже в течении первых двух часов его структура меняется: аморфная фаза претерпевает изменения трансформируясь в кристаллическую. Процесс продолжается при увеличении температуры до 230 °С и времени обработки до 6 часов.

В таблицах 17 и 18 приведен фазовый состав фосфорного шлака после активации при изменении температуры и концентрации карбоната натрия в интервале 100 – 200 г/дм³ в течение 6 часов. Из таблиц следует, что с ростом температуры и концентрации карбоната изменения фазового состава более выражены.

Таблица 17 – Фазовый состав активированного в автоклаве фосфорного шлака в карбонатной среде

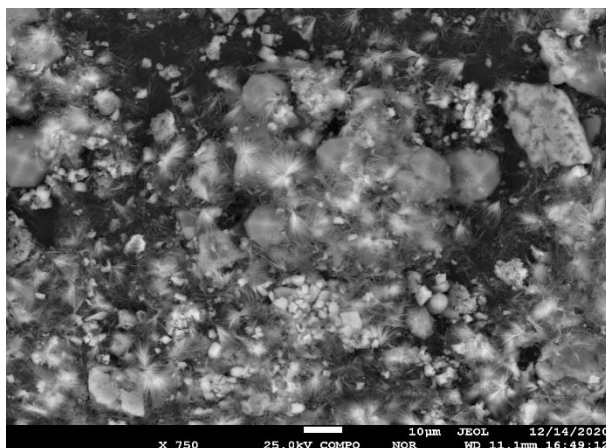
Наименование	Формула	Полуколичественный анализ, %		
		150 °С	190 °С	230 °С
Кальцит	Ca(CO ₃)	70,3	69,7	57,5
Анальцит-М	NaAl(Si ₂ O ₆)(H ₂ O)	29,7	30,3	20,4
Анкерит	Ca(Fe+2Mg)(CO ₃) ₂	-	-	14,9
Фосфид алюминия	AlP	-	-	4,7
Кварц	SiO ₂	-	-	2,4

Таблица 18 - Фазовый состав активированного в автоклаве фосфорного шлака при разной концентрации карбоната натрия (t - 230 °С)

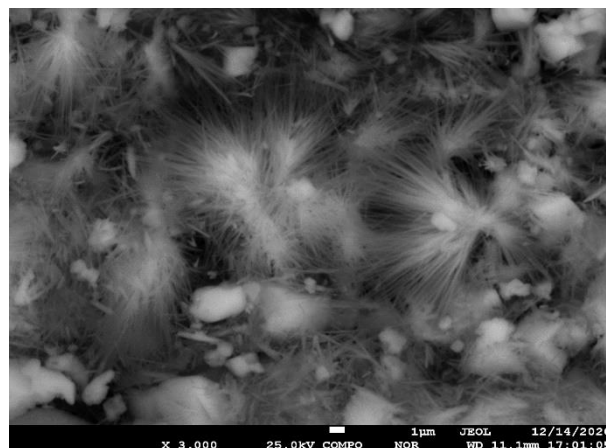
Наименование	Формула	Полуколичественный анализ, %		
		100 г/дм ³	150 г/дм ³	200 г/дм ³
Кальцит	Ca(CO ₃)	60,8	57,5	55,5
Анальцит-М	NaAl(Si ₂ O ₆)(H ₂ O)	31,6	20,4	7,8

Анкерит	$\text{Ca}(\text{Fe}+2\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	5,7	14,9	-
Фосфид алюминия	AlP	-	4,7	-
Кварц	SiO_2	1,9	2,4	-
Тоберморит-11А	$\text{Ca}_{4,5}\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$	-	-	36,7

С повышением температуры меняется и морфология частиц: существующие в исходной пробе конгломераты постепенно изменяют свою форму и превращаются в частицы игольчатого строения (рисунок 36).



а



б

Рисунок 36 – Частицы активированного ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - 150 \text{ г/дм}^3$, $t - 230 \text{ }^\circ\text{C}$) фосфорного шлака при увеличении: а - $\times 750$; б - $\times 3000$

Совсем другая картина наблюдается при гидротермальной обработке фосфорного шлака хлоридом натрия. Согласно рентгенофазовому анализу (таблица 19), резкого изменения фазового состава шлака в интервале температур $150\text{-}230 \text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации $100\text{-}200 \text{ г/дм}^3$ не происходит. Аморфная составляющая шлака в структуре сохраняется даже при повышенных температурах (рисунок 37).

Таблица 19 - Фазовый состав фосфорного шлака активированного хлоридом натрия

Способ (условия) активации	Наименование	Формула
$\text{NaCl} - 150 \text{ г/дм}^3$, $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 ч.	Основа - аморфная фаза, галит кальцит	NaCl CaCO_3

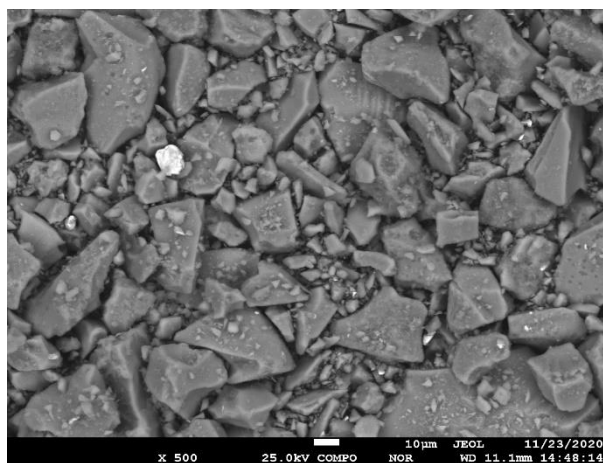


Рисунок 37 – Частицы активированного ($\text{NaCl} - 150 \text{ г/дм}^3$, $t - 230 \text{ }^\circ\text{C}$) фосфорного шлака при увеличении $\times 500$

Таким образом, на основании проведенных исследований можно предположить, что при химической активации фосфорного шлака в карбонатной среде происходит изменение его состава и структуры: частично разлагаются минеральные компоненты, увеличивается число дефектов в матрице, что приводит к возникновению в системе новых активных центров, которые играют в дальнейшем определенную роль в построении новой рациональной для данных условий структуры. Идет активная перестройка структуры в целом с образованием сначала промежуточных фаз, а затем новых соединений, т.е. при гидротермальной обработке фосфорного шлака карбонатом натрия меняется его фазовый состав и структура.

При обработке хлоридом натрия в тех же условиях основная аморфная фаза сохраняется.

Активированный разными способами фосфорный шлак был использован далее для аппретирования природных минералов – цеолита и шунгита. Предложено и изучено 5 вариантов модификации природных минералов активированным фосфорным шлаком (таблица 20).

Таблица 20 – Варианты модификации природных минералов активированным фосфорным шлаком

№	Методика
1	2
Способ №1	Смешение природного сорбента (цеолита или шунгита) с активированным в хлоридной или карбонатной среде фосфорным шлаком и обработку раствором полиакриламида. В реактор загружали определенное количество природного минерала и фосфорного шлака в отношении 3:1 и заливали раствором полиакриламида концентрации 20 г/дм^3 . Выдерживали 72 часа.
Способ №2	Смешение природного сорбента (цеолита или шунгита) с фосфорным шлаком, измельчение до размера частиц $0,071 \text{ мм}$ и дальнейшую обработку раствором полиакриламида согласно методу 1. Данный способ включал 3 варианта

	механоактивации природных минералов с фосфорным шлаком: 1) с исходным шлаком; 2) с предварительно активированным в карбонатной или хлоридной среде шлаком; 3) с предварительно активированным в карбонатной или хлоридной среде шлаком и последующей обработкой полиакриламидом (ПАА).
--	--

Продолжение таблицы 20

1	2
Способ №3	Активация смеси фосфорного шлака и природного сорбента (цеолита или шунгита) в условиях повышенной температуры (90 -230 °С) карбонатом или хлоридом натрия и последующая обработка раствором полиакриламида. В реакционный сосуд автоклава загружали расчетное количество фосфорного шлака, природного сорбента и добавляли карбонат или хлорид натрия определенной концентрации. Продолжительность процесса 4 часа, интервал заданной температуры 150 – 230 °С.
Способ №4	Активация фосфорного шлака в условиях повышенной температуры (90 – 230 °С) карбонатом или хлоридом натрия с одновременным добавлением полиакриламида (ПАА) и дальнейшее аппретирование им природных минералов (цеолита или шунгита).
Способ №5	Предварительная активация природного сорбента (цеолита или шунгита) соляной кислотой и активация фосфорного шлака в условиях повышенной температуры (90-230 °С) карбонатом или хлоридом натрия и последующая обработка смеси природного сорбента и фосфорного шлака раствором полиакриламида согласно варианту №1.

В таблицах 21 и 22 представлен фазовый состав модифицированных природных сорбентов по способу 3. Согласно условиям аппретирования, природный сорбент и исходный шлак обрабатывают при высокой температуре в автоклаве в карбонатной или хлоридной среде. В карбонатной среде состав композита отличается от состава исходных компонентов. При изменении условий опыта меняется лишь соотношение компонентов.

Таблица 21 – Фазовый состав модифицированного цеолита

Наименование соединений	Формула соединений	Параметры модификации		
		90 °С, Na ₂ CO ₃ – 150 г/дм ³	230 °С, Na ₂ CO ₃ – 150 г/дм ³	230 °С, Na ₂ CO ₃ – 2 00 г/дм ³
Анальцим-М	NaAl(Si ₂ O ₆)(H ₂ O)	43,9	49,6	65,7
Кальцит	CaCO ₃	34,4	42	22,3
Кварц	SiO ₂	11,6	-	12,1
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	10,2	8,4	-

Таблица 22 – Фазовый состав модифицированного шунгита

Наименование соединений	Формула соединений	Параметры модификации		
		Na ₂ CO ₃ – 150 г/дм ³ ; 190 °С	Na ₂ CO ₃ – 100 г/дм ³ ; 230 °С	Na ₂ CO ₃ – 200 г/дм ³ ; 230 °С
Кальцит	CaCO ₃	54,1	67,1	45,2
Анальцим-М	NaAl(Si ₂ O ₆)(H ₂ O)	7,5	14,2	13,9
Кварц	SiO ₂	38,4	11,6	6,5
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	-	3,8	-
Оксид натрия, алюминия, железа	Na ₂ Al _{0.5} Fe _{9.5} O ₁₅	-	3,4	-
Анкерит	Ca(Fe+2Mg)(CO ₃) ₂	-	-	12,8
Пектолит-1А	NaCa ₂ Si ₃ O ₈ (OH)	-	-	10,5
Фосфат натрия, калия	KNa ₂ (PO ₃) ₃	-	-	6,4

Из приведенных таблиц следует, что в процессе совместной активации природных сорбентов (цеолита и шунгита) при повышенных температурах в карбонатной среде происходят фазовые превращения как природных минералов, так и фосфорного шлака. Основными фазами образовавшегося композита на основе цеолита и фосфорного шлака являются анальцим, кальцит, кварц, альбит. Состав продукта на основе шунгита более многообразен.

В хлоридной среде аморфная фаза фосфорного шлака частично сохраняется. Следует отметить, что с повышением температуры идет разрушение конгломерата, появляются области более мелких частиц (рисунок 38), для цеолита такие превращения более наглядны.

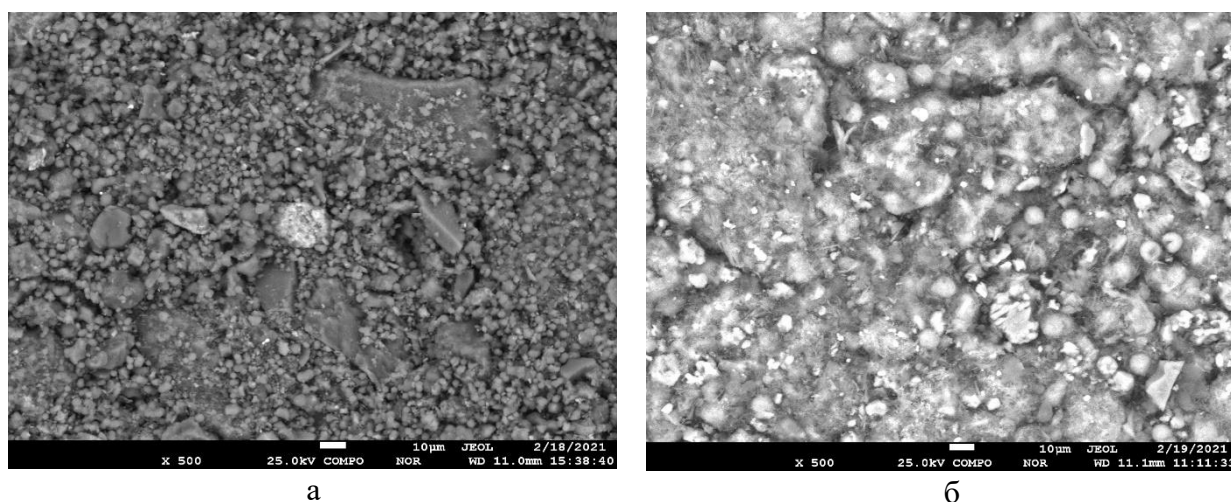


Рисунок 38 - Микроструктура модифицированных сорбентов активированным фосфорным шлаком: а – цеолит; б – шунгит

Известно, что высокодисперсные осадки имеют большую площадь поверхности. Одним из условий формирования высокодисперсных осадков, получаемых массовой кристаллизацией из раствора, является высокая скорость образования зародышей с малой скоростью их роста [5-9], [137-144]. Для торможения роста кристаллов широко используют поверхностно-активные вещества, которые покрывают кристаллы стабильной инертной оболочкой и предотвращают агрегацию частиц [145].

В этой связи был опробован способ аппретирования №4, согласно которому активацию фосфорного шлака в условиях повышенной температуры (90-230 °С) карбонатом или хлоридом натрия ведут с одновременным добавлением полиакриламида и дальнейшее аппретирование им природных минералов (цеолита или шунгита). Исследования показали (таблица 23), что в условиях повышенных температур в присутствии полиакриламида происходит трансформация фосфорного шлака в карбонатной среде, а в хлоридной- основная фаза фосфорного шлака – аморфная, сохраняется.

Таблица 23 - Фазовый состав активированного фосфорного шлака в присутствии полиакриламида

Наименование	Формула	(ФШ+NaCl)+ ПАА, 230 °С	(ФШ+Na ₂ CO ₃)+ ПАА, 230 °С
Кальцит	Ca(CO ₃)	7,5	56,6
Анальцим-М	NaAl(Si ₂ O ₆)(H ₂ O)	-	21,5
Кварц	SiO ₂	-	7,2
Анкерит	Ca(Fe+2,Mg)(CO ₃) ₂	-	14,7
Галит, syn		3,4	-
Аморфная фаза		89,1	-

Из полученных результатов следует, что способ №4 является вариантом способа №3. Способ №5 включает предварительную активацию природного сорбента (цеолита или шунгита) соляной кислотой активацию фосфорного шлака в условиях повышенной температуры (90-230 °С) карбонатом или хлоридом натрия и последующую обработку смеси природного сорбента и фосфорного шлака раствором полиакриламида согласно способу №1.

Что касается способа №5, то ранее была исследована методика активации природных сорбентов соляной кислотой [146]. Настоящий метод модифицирования дополнен активированным фосфорным шлаком.

Индикатором процесса аппретирования является сорбционное извлечение урана и сопутствующих элементов из продуктивных растворов. Результаты процесса сорбции урана и железа приведены на рисунке 39.

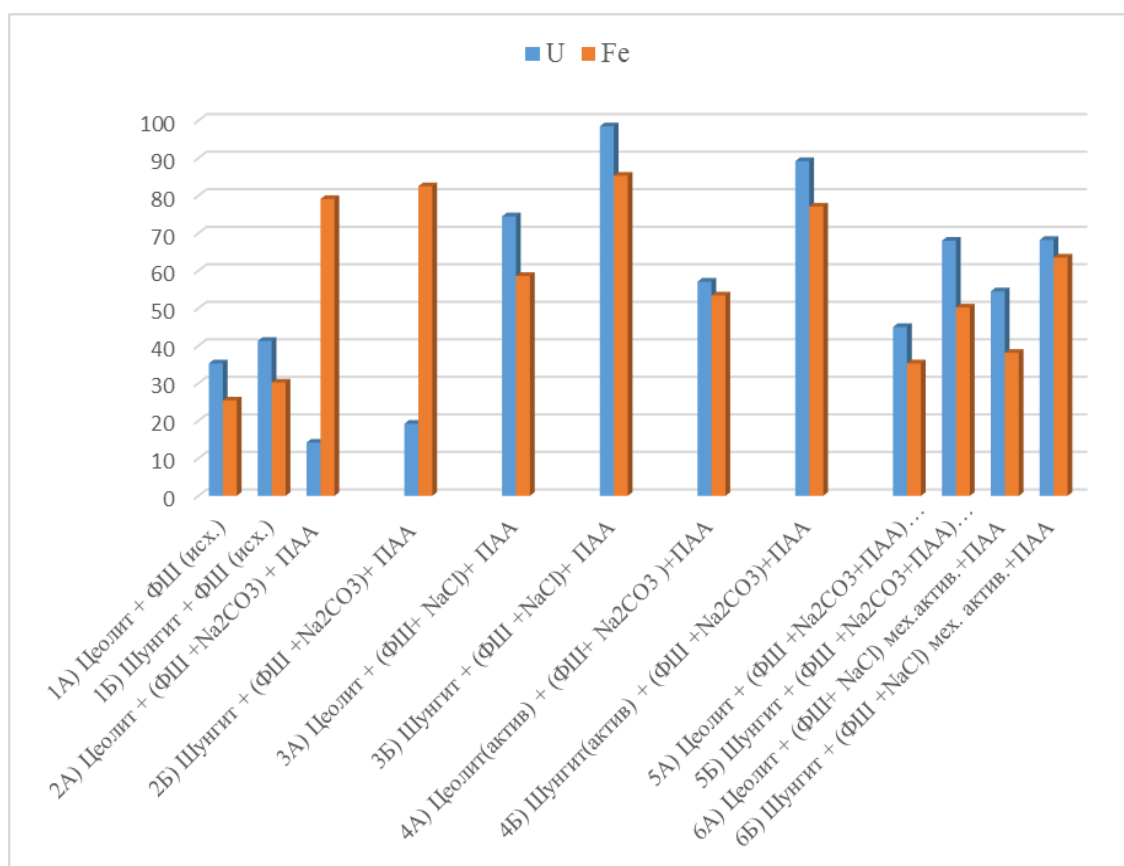


Рисунок 39 - Результаты сорбции урана и железа модифицированными сорбентами (цеолит и шунгит) при разных условиях активации

Установлено, что наиболее активно сорбируют уран и железо природные сорбенты, модифицированные активированным в хлоридной среде шлаком, с использованием связующего – полиакриламида. Если шлак активирован в карбонатной среде, то модифицированные на его основе сорбенты активно сорбируют железо, сорбция урана в этом случае снижена.

Полиакриламид, кроме роли связующего, также увеличивает сорбционную способность полученных композитов. При механоактивации смеси цеолита и фосфорного шлака, а также шунгита и фосфорного шлака степень извлечения урана и железа составляет немногим более 60 %. При активировании фосфорного шлака в хлоридной среде степень извлечения и урана и железа увеличивается при модифицировании цеолита до 74,5 и 58,6 %, при модифицировании шунгита до 98,5 и 85,3 соответственно, а при активировании в карбонатной среде – увеличивается степень извлечения только железа и составляет 79,2 и 82,5 %.

Таким образом, лучшим способом можно считать способ №1, причем если фосфорный шлак предварительно активируют в хлоридной среде, то модифицированный сорбент активно извлекает как уран, так и железо, а в карбонатной – только железо. Этим свойством можно воспользоваться для их разделения.

Нами были проведены исследования фосфорного шлака, активированного хлоридом натрия, ИК- спектроскопическим методом (рисунок 40).

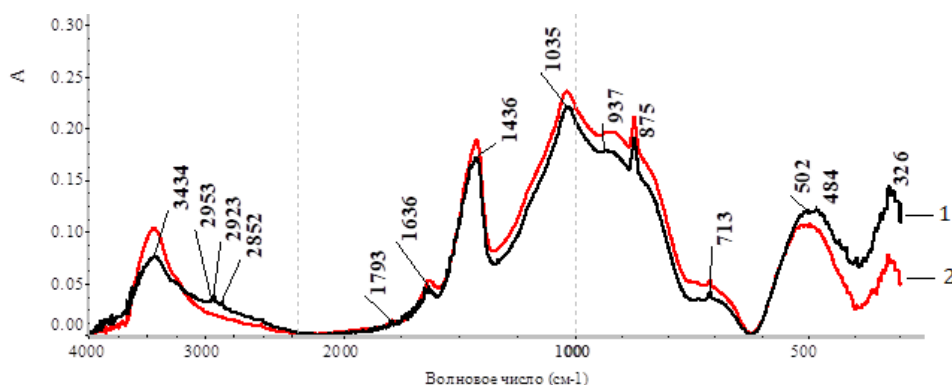


Рисунок 40 – ИК- спектр исходного (1) фосфорного шлака и активированного хлоридом натрия (2)

ИК – спектроскопический анализ пробы показал наличие в спектре полос при волновых числах 1039, 922, 754, 497 см^{-1} , соответствующих многокомпонентному стеклу. Полоса при 1039 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей Si–O–Si, полоса 922 см^{-1} - к валентным колебаниям концевых связей Si–O⁻ [147].

Зафиксированный сдвиг максимума полосы валентных колебаний концевых связей Si–O⁻ стекла в высокочастотную область до 937 см^{-1} , при снижении содержания Fe_2O_3 относительно исходного шлака, свидетельствует об изменении состава стекла и, соответствует, например, представлению авторов [148] об участии катионов Fe^{+3} в сетке стекла, согласно которому катионы Fe^{3+} участвуют в построении смешанного железокремнекислородного каркаса.

При активации шлака раствором хлорида натрия, содержание ионов железа в каркасе снижается. Подобные дефекты способствуют повышению степени сорбции урана фосфорным шлаком. Полученные данные подтверждены рентгенофлуорисцентным методом анализа (таблица 24). Из таблицы следует, что в процессе активации шлака хлоридом натрия наблюдается снижение содержания в его составе не только железа, но и, в небольших количествах, кальция, магния, алюминия и кремния. Учитывая данные исследований [5], образующиеся «пустоты» легко могут быть заполнены сорбируемыми ионами, например, ураном.

Таблица 24 - Результаты исследования активированного фосфорного шлака рентгенофлуорисцентным методом анализа

Способ активации фосфорного шлака	Mg, %	Al, %	Si, %	K, %	Ca, %	Fe, %
Исходный фосфорный шлак	1,15	1,54	15,97	0,36	24,64	0,84
NaCl (100 г/л), 90 °С	1,01	1,31	13,7	0,37	22,72	0,68
NaCl (50 г/л), 90 °С	1,07	1,39	14,68	0,28	23,27	0,71
NaCl (200 г/л), 90 °С	0,97	1,30	13,6	0,31	21,94	0,67

Что касается сорбции железа, то лучшие результаты получены при извлечении его из продуктивных растворов модифицированными природными минералами в карбонатных средах, где решающую роль играют карбонат-ионы. Кроме того, карбонаты щелочноземельных элементов обладают повышенными сорбционными свойствами за счет адсорбции ионов на развитой поверхности.

Таким образом, проведенные исследования показали, что оптимальный способ модифицирования включает смешение природного сорбента (цеолита или шунгита) с активированным в хлоридной или карбонатной среде фосфорным шлаком и обработку раствором полиакриламида. Полиакриламид, кроме роли связующего, также увеличивает сорбционную способность полученных композитов. Если фосфорный шлак предварительно активируют в хлоридной среде, то модифицированный сорбент активно извлекает как уран, так и железо, а в карбонатной – только железо. Этим свойством можно воспользоваться для их разделения.

4.3 Определение оптимальных условий модифицирования природных сорбентов фосфорных шлаков с помощью построения математической модели

Адсорбционные свойства природных минералов зависят от условий предварительной активации фосфорного шлака и в конечном итоге являются определяющими при модифицировании природных сорбентов. Для этого исследованы оптимальные условия активации модифицирующего реагента с помощью построения математической модели [149].

Для сокращения количество экспериментов по определению оптимальных условий активации с помощью построения математической модели применялся метод математического планирования экспериментов. В данной главе изложены результаты экспериментальных данных, в том числе математического планирования экспериментов.

Проведенные исследования по извлечению урана из растворов с применением природных сорбентов после активации фосфорсодержащими отходами показали, что степень извлечения урана (y) зависит преимущественно от количества добавленного хлорида натрия (x_1), температуры (x_2) и продолжительности опыта (x_3). Функциональная связь между этими параметрами в простейшем случае может быть выражена в виде уравнения ряда Тейлора:

$$y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 + B_1 X_1 X_2 + B_1 X_2 X_3 \quad (1)$$

Характеристика факторов, в зависимости от которых была изучена степень извлечения урана из растворов, представлена в таблице 25.

Таблица 25 – Факторы и диапазоны их варьирования

Показатели	Факторы		
	X ₁ -конц. NaCl, г/дм ³	X ₂ - температура, °C	X ₃ -продолжительность, мин
Основной уровень	100	160	180
Интервал варьирования	50	70	60
Верхний уровень	150	230	240
Нижний уровень	50	90	120

Полученные результаты представлены в таблице 26. Значения степени извлечения урана из растворов приведены как среднеарифметические по результатам трех параллельных опытов.

Таблица 26 – Матрица планирования по изучению степени извлечения урана из растворов

Опыты	Фактор X ₁	Фактор X ₂	Фактор X ₃	Функция отклика
1	1	1	1	55,32
2	1	1	-1	7,94
3	1	-1	1	98,15
4	1	-1	-1	13,16
5	-1	1	1	65,28
6	-1	1	-1	28,37
7	-1	-1	1	49,19
8	-1	-1	-1	70,35

По результатам восьми опытов эксперимента были вычислены коэффициенты уравнения регрессии по формуле:

$$b_{(i)} = \frac{\sum y_p}{n} \quad (2)$$

где, y_n – степень извлечения урана в соответствующей строке.

Для проверки адекватности уравнения были рассчитаны его статические оценки. Основой для нахождения экспериментальной ошибки (дисперсии) опыта являются параллельные наблюдения.

В наших исследованиях при реализации матрицы планирования каждый опыт дублировался трижды. Дисперсия опыта определяется по формулам:

$$S_y^2 = \sum \frac{Si^2}{N}, S_i^2 = \sum \frac{(y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad (3)$$

S_y^2 – среднеарифметическая дисперсия опытов;

S_i^2 – дисперсия опыта в i -той точке;

N – число опытов;

Y_{ij} – отклик j -того параллельного опыта

$\bar{Y}$ – средний отклик в данном опыте

m – число параллельных опытов.

Усреднение дисперсий можно производить только в случае их однородности. Гипотеза об однородности дисперсий проверяется по критерию Кохрена, так как кратность дублирования для всех опытов одинакова ($m=3$). Критерий Кохрена вычисляется по формуле:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{макс}}^2}{\sum S^2} < G_{\text{крит}} \quad (4)$$

где, G – критерий Кохрена;

$S_{i \text{ макс}}^2$ – максимальная дисперсия;

S_i^2 – дисперсия i -го опыта;

В результате расчетов критерий Кохрена составил $G_{\text{расч}} = 0,203$. Табличное значение критерия Кохрена для 5 %-ного уровня значимости и степеней свободы $f=m-1=2$, $n=8$ равно 0,516. Так как расчетное значение критерия Кохрена меньше табличного, гипотеза об однородности дисперсии принимается, и за дисперсию опыта можно признать среднеарифметическую всех дисперсий $S_{y_i}^2 = 0,051$.

Оценку значимости коэффициентов уравнения (1) проводили с помощью построения доверительных интервалов. Доверительные интервалы $b_1 = 5,91$, $b_2 = -2,82$, $b_3 = -9,81$, $b_{12} = -1,08$, $b_{13} = 5,12$, $b_{23} = 11,43$, $b_{123} = 12,96$. Значимость коэффициентов регрессии проверяли для каждого коэффициента по критерию Стьюдента.

Дисперсию коэффициентов воспроизводимости S_{bj} рассчитали по формулам:

$$S_{bj} = \sum Sy / N \quad (5)$$

где, S_{bj} – оценка коэффициента уравнения регрессии, определяемая по формуле:

$$S_{\text{воспр}} = \sqrt{\frac{S_j^2}{N}} \quad (6)$$

где, N – число опытов полного факторного эксперимента ($N=8$)

S_j^2 – дисперсия единичного измерения, определяемая по формуле:

$$S_j^2 = (Y_1 - \bar{Y}) + (Y_2 - \bar{Y}) \quad (7)$$

Рассчитанные величины дисперсии при сорбции урана из растворов с применением природных сорбентов после модификации:

$S_1^2 = 0,280$; $S_2^2 = 1,936$; $S_3^2 = 0,038$; $S_4^2 = 0,110$; $S_5^2 = 0,630$; $S_6^2 = 1,742$; $S_7^2 = 0,028$; $S_8^2 = 0,250$; $S_{\text{воспр}}^2 = 0,627$; $S_{bj}^2 = 0,354$.

Оценку значимости коэффициентов проводили по критерию Стьюдента:

$$t_j = \frac{|b_i|}{S_{b_j}} \quad (8)$$

в сопоставлении со справочным табличным его значением 2,31 для уровня значимости $p=0,05$ и числа степеней свободы:

$$f = N(m-1)$$

где, m - количество параллельных опытов ($m=2$ и $f = 8(3-1)=16$).

Если t_j больше $t_{кр.табл.}$ то этот коэффициент значим: $t_1 = 8,701$ – значим; $t_2 = 30,324$ – значим; $t_3 = 3,364$ – значим; $t_{12} = 15,823$ – значим; $t_{13} = 35,314$ – значим; $t_{23} = 13,041$ – значим; $t_{123} = 40,037$ – значим.

Незначимых коэффициентов нет. Поэтому уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$y = 47,76 + 5,91x_1 - 2,82x_2 - 9,82x_3 - 1,08x_1x_2 + 5,12x_1x_3 + 11,43x_2x_3 + 4,22x_1x_2x_3$$

$$|b_i| \geq S_{b_i} t, \quad (9)$$

где, b – коэффициент уравнения регрессии;

t – критерий Стьюдента;

Адекватность уравнения регрессии проверяется с помощью критерия Фишера:

$$F_p = \frac{\max(S_{ад}^2, S_y^2)}{\min(S_{ад}^2, S_y^2)}, \quad (10)$$

где, $S_{ад}^2$ – оценка дисперсии адекватности.

Оценку дисперсии вычисляют по формуле:

$$S_{ад}^2 = \frac{1}{N-B} \sum (Y_j^э - Y_j^р) \quad (11)$$

где, B – число коэффициентов регрессии искомого уравнения.

$Y_j^э$, $Y_j^р$ - экспериментальное и расчетное значение функции в j -том опыте;

N – число опытов полного факторного эксперимента.

С дисперсией адекватности связано число степеней свободы

$$f = N - B \quad (12)$$

Уравнение регрессии считается адекватным, если выполняется условие $F_p \leq F_{табл.}$ $F_{расч} = 4,783$.

Табличное значение критерия Фишера при 5 %-ном уровне значимости $F_{табл.}$ (0,95; 2; 8) равно 6,59. Расчетное значение критерия Фишера $F_{расч}$ меньше табличного значения $F_{табл.}$, гипотеза об адекватности модели, принимается.

Уравнение, описывающие извлечение урана в процессе сорбции из продуктивных растворов, показало, что зависимость степени сорбции от внешних параметров может быть выражена полиномом второй степени. Все исследуемые факторы оказывают значимое влияние на степень сорбции

урана из растворов. По степени влияния, выражаемой соответствующим коэффициентом в уравнении регрессии, факторы можно расположить в ряд: продолжительность активации фосфорного шлака > температура > концентрация реагента. В нелинейной части полинома отражено синергетическое действие факторов концентрации реагента (положительный коэффициент перед слагаемым x_1x_3 , x_2x_3) и антагонистское действие факторов x_1x_2 (отрицательный коэффициент перед слагаемым). Это означает, что одновременное повышение концентрации реагента и продолжительности взаимодействия, а также одновременное повышение температуры и продолжительности взаимодействия дают дополнительный вклад в увеличение степени сорбции урана, в то время как при одновременном повышении концентрации реагента и температуры наблюдаемый эффект меньше, чем можно ожидать на основании линейной зависимости.

Оптимальными условиями активации фосфорного шлака можно считать: концентрация карбоната или хлорида натрия 100-150 г/дм³, температурный режим 150-200 °С, а модифицирования природных сорбентов активированным фосфорным шлаком: смешение цеолита или шунгита с предварительно активированным фосфорным шлаком и обработку смеси раствором полиакриламида (20 г/дм³) в течение 72 часов.

4.4 Исследование десорбции

Десорбцию вели в статическом режиме.

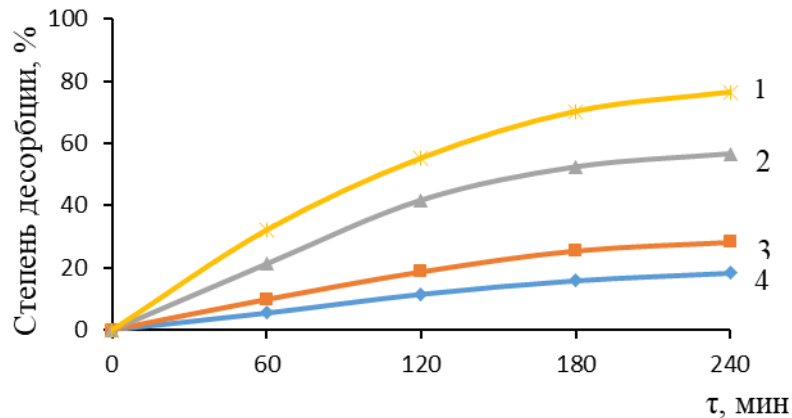


Рисунок 41 - Кинетические зависимости десорбции урана из цеолита разными элюентами (1 - Na₂CO₃, 2 - NaHCO₃, 3 - (NH₄)₂CO₃, 4 - NH₄HCO₃)

Из рисунка следует, что наиболее эффективным десорбентом является карбонат натрия, который позволяет перевести в раствор около 70,0 % сорбированного урана, меньше урана элюируется гидрокарбонатом натрия. По степени десорбции далее следуют карбонат и гидрокарбонат аммония.

Такая же зависимость сохраняется и при элюировании урана из шунгита, однако степень десорбции в каждом случае несколько выше.

4.5 Исследование механической прочности модифицированных сорбентов

В ходе исследований была определена механическая прочность модифицированных шунгита и цеолита фосфорным шлаком, предварительно активированным в хлоридной и карбонатной средах. Механическая прочность материала характеризуется способностью сопротивляться различным внешним механическим воздействиям и характеризуется пределами прочности: 1) при сжатии; 2) при растяжении; 3) при изгибе и 4) прочность на истирание. Нами исследована прочность природных сорбентов на сжатие.

Как правило механическую прочность материала определяют по испытаниям стандартных образцов, изготовленных из того же материала. Для определения воздействия активаторов на механическую прочность было изготовлено 6 проб в виде прессованных брикетов (рисунок 42) предварительно модифицированных природных сорбентов (цеолит и шунгит):

1. Исходный
2. Сорбент, модифицированный фосфорным шлаком, предварительно активированным в хлоридной среде.
3. Сорбент, модифицированный фосфорным шлаком, предварительно активированным в карбонатной среде.

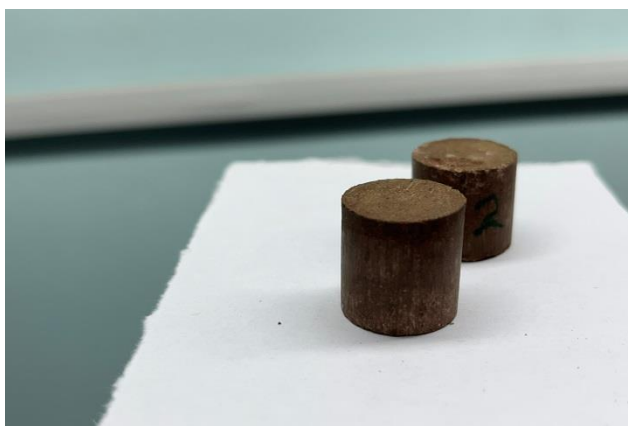


Рисунок 42 - Прессованные природные сорбенты цеолит и шунгит

С целью определения свойства исследуемого материала огромное значение имеет определение прочности материала с помощью приборов и приспособлений, обеспечивающие достаточную точность измерений.

В первом случае все пробы прессовали при нагрузке 200 кг/дм^3 , в качестве связующего использовали жидкое стекло, получили брикеты в форме цилиндра ($r=8$, $h=16$), которые тщательно высушили и вели сжатие до первой трещины. Скорость сжатия $0,1 \text{ мм/сек}$. Полученные результаты представлены в таблице 27, из которой следует, что шунгит обладает свойством механической прочности на много выше, чем цеолит.

В качестве связующего использовали жидкое стекло (таблица 27).

На рисунке 43 приведены зависимости изменения степени деформации образцов шунгита и цеолита, модифицированных фосфорным шлаком, предварительно активированным в хлоридной и карбонатной средах, от напряжения.

Таблица 27 - Влияние активированного фосфорного шлака на механическую прочность модифицированных природных сорбентов (связующее – жидкое стекло)

Сорбент	Исходный		Фосфорный шлак активированный NaCl		Фосфорный шлак активированный Na ₂ CO ₃	
	Н	МПа	Н	МПа	Н	МПа
Шунгит	6274,54	28,9919	5120,93	25,4694	9683,23	48,1604
Цеолит	1303,88	6,02464	3769,45	18,7477	9366,80	46,5866

Из рисунка 43 следует, что степень деформации модифицированного шунгита выше по сравнению с исходным, причем, этот эффект более сильно выражен при использовании для модифицирования фосфорного шлака, предварительно активированного в карбонатной среде, по отношению к хлоридной.

Для цеолита наблюдается несколько иная зависимость. Степень деформации цеолита, модифицированного фосфорным шлаком, предварительно активированным в карбонатной среде значительно выше по сравнению с исходным, а в хлоридной – ниже.

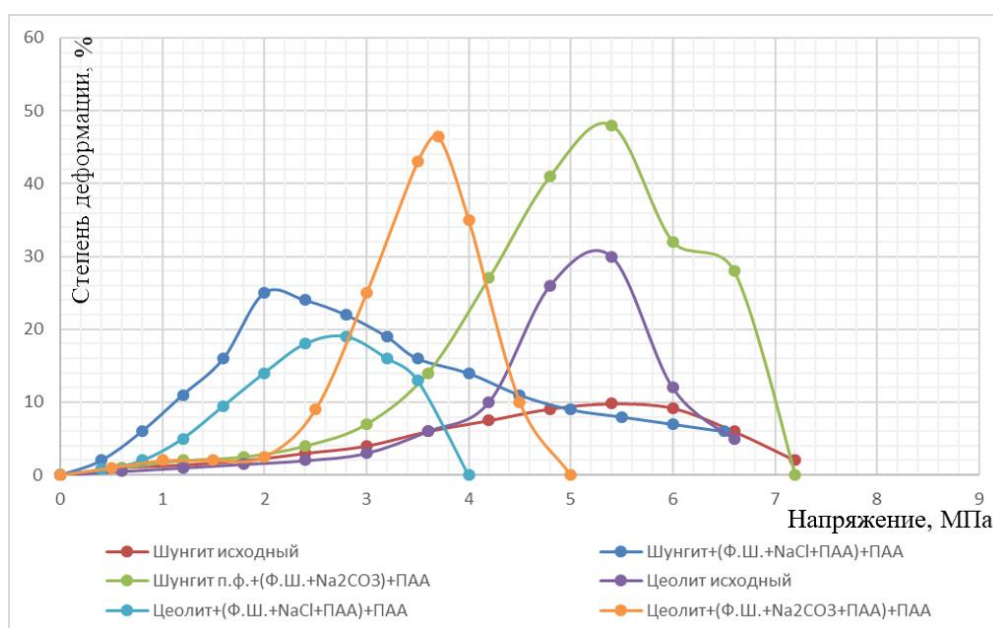


Рисунок 43 - График зависимости изменения степени деформации исходных и модифицированных природных сорбентов от напряжения

Таким образом, итоги испытания модифицированных сорбентов на механическую прочность показали, что предварительная активация фосфорного шлака в карбонатной среде способствует повышению механической прочности модифицированного цеолита, а в хлоридной - незначительному снижению. Для модифицированного шунгита величина механической прочности увеличивается независимо от способа предварительной активации фосфорного шлака.

Выводы к главе:

На основании литературных данных и собственных исследований, представленных в 3 главе, было установлено, что наиболее эффективными модификаторами природных минералов являются фосфорные соединения. В связи с этим, было предложено в качестве модификатора использовать шлаки фосфорного производства, которые образуются при электротермическом получении желтого фосфора.

Физико-химические исследования показали, что основная фаза фосфорного шлака отнесена к изотропной искусственной волластонитовой стеклофазе, присутствуют в небольших количествах Calcite - $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, Calcium Oxide Silicate - $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$, Ankerite - $\text{Ca}(\text{Fe}+2\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ Iron Silicon ($\text{Fe}_{0.9} \text{Si}_{0.1}$), фосфор представлен лазулитом. Кроме наличия фосфора, несомненным достоинством шлака является наличие матрицы в виде волластонита, который обладает выраженными сорбционными свойствами.

С целью усреднения неоднородного состава шлака и вовлечения в процесс фосфора – перевода его в форму фосфатов – разработан способ гидротермальной активации шлака.

В ходе исследований установлено, что при гидротермальной активации фосфорного шлака карбонатом натрия его структура меняется: аморфная фаза претерпевает изменения трансформируясь в кристаллическую. С ростом температуры и продолжительности процесса изменения более выражены. С повышением температуры меняется и морфология частиц: существующие в исходной пробе конгломераты постепенно изменяют свою форму и превращаются в частицы игольчатого строения.

Совсем другая картина наблюдается при гидротермальной обработке фосфорного шлака хлоридом натрия. Резкого изменения фазового состава шлака не происходит. Аморфная структура шлака сохраняется даже при повышенных температурах.

На следующем этапе проведены исследования аппретирования природных минералов активированным фосфорным шлаком. Предложено 5 вариантов и на основе результатов сорбции урана модифицированными сорбентами определен оптимальный, согласно которому концентрация карбоната или хлорида натрия при активации составляет 100-150 г/дм³, температурный режим 150-200 °С; модифицирование природных сорбентов активированным фосфорным шлаком проводят при смешивании цеолита или

шунгита с предварительно активированным фосфорным шлаком и обработку смеси раствором полиакриламида (20 г/дм³) в течение 72 часов.

В ходе исследований построена математическая модель активации фосфорного шлака, которая показала влияние каждого факторов (концентрация реагентов, продолжительность, температура) на процесс.

Исследованы сорбционные свойства и механическая прочность модифицированных сорбентов

Разработанный метод модификации природных сорбентов с использованием активированного фосфорного шлака позволяет создать сорбционные материалы, хорошо зарекомендовавшие себя в процессе извлечения урана из иммитатов жидких радиоактивных отходов.

5. УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА И СОРБЦИИ УРАНА

5.1 Укрупнено-лабораторные испытания разработанного способа модифицирования природных сорбентов и сорбции урана модифицированными сорбентами

В условиях АО «ИМиО» были проведены укрупнено-лабораторные испытания технологии модифицирования природных сорбентов техногенным сырьем – шлаками фосфорного производства. Природные сорбенты и шлаки предварительно измельчали до класса крупности 0,071 мм. Далее фосфорный шлак подвергали активации при температуре 230⁰ С в растворах хлорида и карбоната натрия концентрации 100 г/дм³. Активацию вели в автоклавной установке, представленной на рисунке 6 (приведенный в главе 2) в периодическом режиме с целью наработки необходимого количества активированного шлака.

После активации фосфорный шлак использовали для модифицирования шунгита и цеолита. Модифицирование вели следующим образом: исходный сорбент и активированный фосфорный шлак перемешивали в присутствии полиакриламида (концентрация - 20 г/дм³) и выдерживали 12 часов. Затем раствор полиакриламида сливали, сорбенты промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу.

Далее проведены исследования зависимости степени извлечения урана из ЖРО от соотношения Т:Ж. Результаты исследований представлены на рисунке 44. Из рисунка следует, что при данной исходной концентрации урана в растворе лучшим соотношением Т:Ж является интервал 1:5 - 1:25.

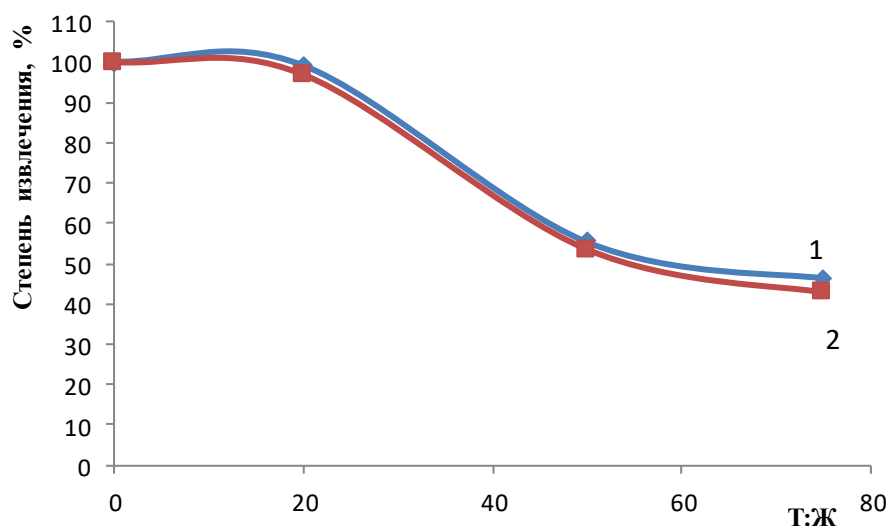


Рисунок 44 – Зависимость степени извлечения урана от соотношения Т:Ж; 1 - шунгит, 2 – цеолит

Зависимость степени извлечения урана от значений pH представлена на рисунке 45. Значения pH имитата регулировали серной кислотой.

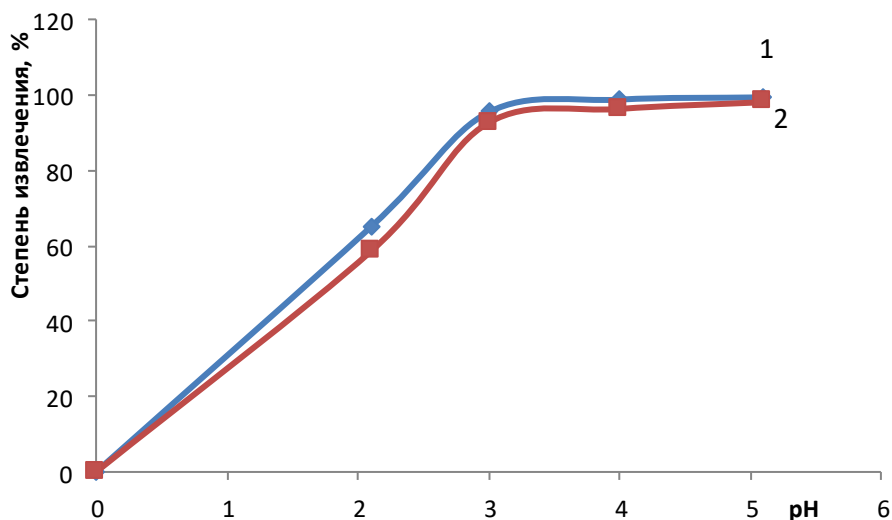


Рисунок 45 – Зависимость степени извлечения урана от значения pH имитата: 1 – шунгит; 2 - цеолит

Из рисунка следует, что сорбцию урана следует вести при pH 2,5 и выше.

Сорбцию модифицированными природными сорбентами вели в реакторе при перемешивании урансодержащего раствора. Использовали установку, изображенную на рисунке 46.



Рисунок 46 - Установка для сорбции урана в статическом режиме.

Сорбцию вели в течение 4-х часов при комнатной температуре при отношении Т:Ж=1:25. Концентрация урана в растворе составляла 20,4 мг/дм³, а железа – 480,0 мг/дм³. В ходе исследований переработано по 2,5 дм³

иммитата в каждом случае. Остаточное содержание урана в иммитате и степень извлечения приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Результаты сорбции урана

Способ модифицирования природных минералов	Остаточное содержание урана, мг/дм ³	Степень извлечения, %
Шунгит, модифицированный фосфорным шлаком, активированным в хлоридной среде	0,99	95,1
Шунгит, модифицированный фосфорным шлаком, активированным в карбонатной среде	1,88	82,6
Цеолит, модифицированный фосфорным шлаком, активированным в хлоридной среде	1,86	91,5
Цеолит, модифицированный фосфорным шлаком, активированным в карбонатной среде	1,75	85,8

Из таблицы следует, что степень извлечения урана шунгитом, модифицированными фосфорным шлаком, предварительно активированным в хлоридной среде, составила 95,1 и 91,5 %, а в карбонатный цеолит 82,6 и 85,8 % соответственно.

Для подтверждения полученных теоретических и расчетных данных были проведены укрупненные испытания в условиях действующего производства ТОО «Kazatomprom-SaUran». Испытания позволили оценить работоспособность предложенных технических решений и методов в реальных производственных условиях, а также подтвердить их эффективность. Подробные результаты и методика проведения испытаний представлены в Акте о проведении испытаний (Приложение А).

Таким образом, проведенные укрупненно-лабораторные испытания показали перспективность разработанных способов активации фосфорного шлака и последующей модификации им природных минералов. Установлена принципиальная возможность сорбции урана модифицированными сорбентами.

5.2 Технологическая схема

На основании проведенных исследований предложена технология модифицирования природных минералов активированным фосфорным шлаком и последующей сорбции урана из сточных вод, техногенных и сбросных растворов.

Разработана технологическая схема, включающая активацию природных сорбентов, их модифицирование техногенными шлаками, сорбцию, десорбцию.

Технологическая схема представлена на рисунке 47.

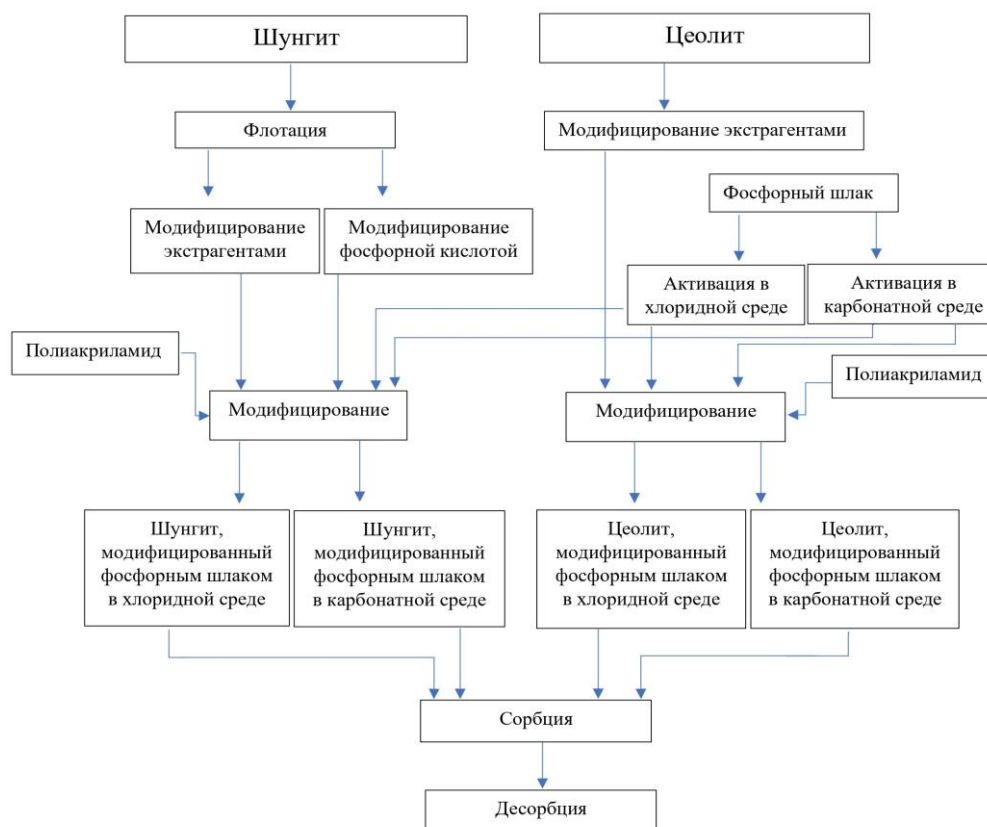


Рисунок 47 – Технологическая схема модифицирования природных минералов и сорбции урана

Согласно технологической схеме исходное сырье – природные минералы и фосфорный шлак измельчаются до крупности 0,071 мм. Затем фосфорный шлак подается на активацию. Активацию проводят растворами хлорида или карбоната натрия при температуре 230 °С в течение 6 часов. Далее активированный фосфорный шлак и измельченные природные минералы подаются на модифицирование. Модифицирование осуществляют в реакторе при комнатной температуре. В реактор также подается 20 % раствор полиакриламида. Перемешивание осуществляется мешалкой пропеллерного типа в течение 12 часов, далее раствор сливают, а модифицированный сорбент отправляют на сушку. Высушенный сорбент поступает на сорбцию урана. Сорбцию урана ведут в статическом режиме.

5.3 Характеристика исходного сырья, используемых реагентов и готовой продукции

В процессе модифицирования природных сорбентов техногенным сырьем используют следующие материалы и реагенты:

1. Природные минералы – цеолит и шунгит.

2. Фосфорный шлак.
3. Хлорид натрия ГОСТ 4233-77
4. Карбонат натрия ГОСТ 83-79
5. Полиакриламид ТУ -6-01-1049-81

Полученные в процессе модификации сорбенты представляют собой композиты, в состав которых входят следующие соединения (таблица 28).

Таблица 28 – Состав модифицированных сорбентов

Способ модифицирования природных минералов	Состав модифицированных сорбентов
Шунгит, модифицированный фосфорным шлаком, активированным в хлоридной среде	SiO_2 ; CaCO_3 ; $(\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12})(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$; $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Шунгит, модифицированный фосфорным шлаком, активированным в карбонатной среде	SiO_2 ; CaCO_3 ; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$; $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})$; $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Цеолит, модифицированный фосфорным шлаком, активированным в хлоридной среде	SiO_2 CaCO_3 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Fe_2O_3 $\text{Ca}_{3.6}\text{K}_{0.8}\text{Al}_{8.8}\text{Si}_{27.4}\text{O}_{72} \cdot 26.1\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_{2.8})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ $(\text{Na}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})(\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{2.98}\text{O}_8)$ $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Ca}_{47.04}(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{119}$
Цеолит, модифицированный фосфорным шлаком, активированным в карбонатной среде	SiO_2 ; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Fe_2O_3 $(\text{Na}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})(\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{2.98}\text{O}_8)$ $\text{Ca}_{3.6}\text{K}_{0.8}\text{Al}_{8.8}\text{Si}_{27.4}\text{O}_{72} \cdot 26.1\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_{2.8})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ $\text{Ca}_{47.04}(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{119}$ $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})$

Модифицированные сорбенты используются для сорбции урана из сточных вод, техногенных и сбросных растворов, а также из растворов с низким его содержанием.

5.4. Удельные нормы расхода реагентов и энергоресурсов

Расходные коэффициенты технологии переработки техногенных минеральных отходов с получением концентрата редкоземельных элементов оптимизировали исходя из данных укрупнено-лабораторных испытаний и технологического регламента редкоземельного производства. Удельные нормы расхода реагентов и энергоресурсов приведены в таблице 29.

Таблица 29 - Удельные нормы расхода реагентов и энергоресурсов на получение 1 кг модифицированного сорбента

№ п/п	Наименование	Удельные нормы расхода	
		Единица измерения	Величина
1	Хлорид натрия	кг	20
2	Карбонат натрия	кг	6,3

3	Полиакриламид	кг	7,4
4	Фосфорный шлак	кг	9,1
5	Электроэнергия	кВт	1000

5.5. Расчет экономической эффективности технологии получения модифицированных сорбентов из природных минералов и техногенных отходов

Расчет экономической эффективности произведен из расчета получения 1 т модифицированных сорбентов (таблица 30).

Таблица 30 – Предварительный расчет экономической эффективности технологии получения модифицированных сорбентов

№	Статьи затрат	Ед. изм.	В ПЛАНОВЫХ ЦЕНАХ 2022 г.		
			на единицу	на объем	
			Цена за един.	Кол-во	Сумма, тенге
	Модифицированный сорбент	<i>т</i>		1	1 860 000
	<i>Итого</i>	<i>тенге</i>			1 860 000
1	ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И РЕАГЕНТЫ				
	Хлорид натрия	<i>кг</i>	<i>752</i>	<i>166,5</i>	<i>125 208</i>
	Карбонат натрия	<i>кг</i>	<i>2240</i>	<i>166,5</i>	<i>372 960</i>
	Полиакриламид	<i>кг</i>	<i>1777</i>	<i>20,0</i>	<i>35540</i>
	Итого материалов	<i>тенге</i>			<i>533 708</i>
2	ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЯ	<i>кВт</i>	<i>29тенге</i>	<i>1000</i>	<i>29000</i>
	ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ СЕБЕСТОЙМОСТЬ	<i>тенге</i>			<i>562 708</i>

Ориентировочный экономический эффект при производстве 1 т модифицированных сорбентов составит 1 297 292 тенге.

Таким образом, в ходе укрупненно-лабораторных испытаний, - опробованы технологические параметры активации техногенного сырья термогидролизом и аппретирования природных сорбентов активированным техногенным сырьем, дана оценка сорбционной способности модифицированных сорбентов для извлечения урана. Проведена предварительная оценка экономической эффективности технологии получения модифицированных сорбентов.

В ходе проведенных укрупнено-лабораторных испытаний в условиях АО "ИМиО" подтверждена высокая эффективность разработанной технологии модификации природных сорбентов с использованием техногенных отходов — фосфорных шлаков. Испытания показали, что предварительная активация шлаков в растворах хлорида и карбоната натрия значительно улучшает сорбционные свойства шунгита и цеолита, особенно для урана, где была достигнута степень извлечения до 95,1% для шунгита, активированного в хлоридной среде.

Выводы к главе

Укрупненно-лабораторные испытания технологии модификации природных сорбентов техногенным сырьем – фосфорными шлаками были проведены в условиях лаборатории специальных методов гидрометаллургии АО "ИМиО". В ходе испытаний природные сорбенты – шунгит и цеолит – модифицировались активированным фосфорным шлаком, что позволило значительно улучшить их сорбционные свойства.

Согласно результатам укрупненно-лабораторных испытаний, степень извлечения урана из иммитатов ЖРО составила:

- для шунгита, модифицированного фосфорным шлаком, активированным в хлоридной среде – 95,1%;
- для шунгита, модифицированного в карбонатной среде – 82,6%;
- для цеолита, модифицированного в хлоридной среде – 91,5%;
- для цеолита, модифицированного в карбонатной среде – 85,8%.

Укрупненно-лабораторные испытания показали принципиальную возможность модификации природных сорбентов с использованием фосфорных шлаков и эффективное извлечение урана. Это открывает возможности для утилизации отходов фосфорного производства и повышения экологической безопасности промышленных процессов.

Укрупненно-лабораторные испытания в условиях производства, а также технико-экономический расчет подтвердили экономическую эффективность разработанной технологии.

РЕКОМЕНДАЦИИ

Сорбция–десорбция урана в динамических условиях.

Рекомендуемая принципиальная аппаратурная схема сорбции–десорбции урана с использованием указанных сорбентов в динамическом режиме из сточных вод, техногенных и сбросных растворов уранового производства представлена на рисунке 48. В основу схемы, представленной на рисунке, положено использование каскада колон сорбции–десорбции урана.

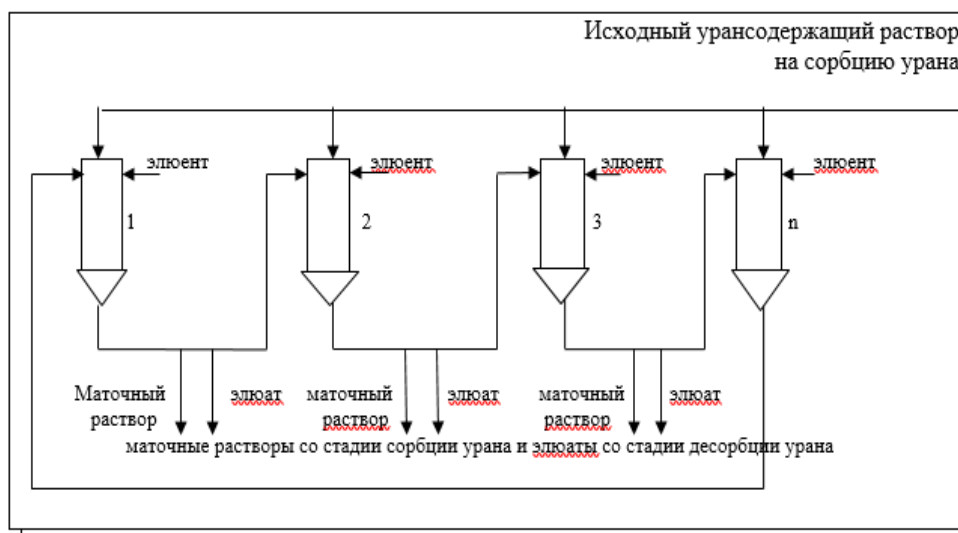


Рисунок 48 – Принципиальная схема процесса ступенчатой сорбции–десорбции урана в динамическом режиме

Согласно указанной схеме головной ступенью каскада сорбции является колонна 1. Маточный раствор сорбции колонны 1 направляется в колонну 2 для доизвлечения урана и так последовательно до колонны N. При достижении необходимой концентрации урана в колонне 1, она выводится посредством запорной арматуры из цикла сорбции на операцию десорбции. При этом в качестве головной ступени каскада сорбции запускается в работу колонна 2 и т. д.

Такая схема позволяет обеспечивает достаточно полное извлечение урана модифицированными природными минералами – шунгитом и цеолитом предварительно активированными фосфорным шлаком.

Процесс десорбции проводится последовательно в каждой колонне, либо может быть использован статический метод элюирования.

Сорбция–десорбция урана в статических условиях.

Процесс сорбции в статических условиях эффективно протекает при использовании в технологической схеме принципа ступенчатой противоточной сорбции-десорбции урана [150]. В основу схемы положено использование каскада отстойников сорбции–десорбции урана. При этом пульпа сгущённого сорбента из первой (головной) ступени каскада сорбции подаётся в последнюю ступень каскада десорбции урана. Непрерывное встречное движение элюента и сорбента с ураном во всех ступенях каскада

десорбции предназначено для достижения в головной ступени этого каскада минимального содержания урана в сорбенте с целью возможного его использования в последующих циклах сорбции.

Получаемые в процессе сорбции- десорбции элюаты могут поступать в основное производство. При динамическом режиме образуется насыщенный по урану сорбент, который может быть использован в качестве подшихтовки при переработке урансодержащего сырья, либо направлен на элюацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Казахстан занимает второе место в мире по запасам природного урана и лидирующие позиции в его производстве. В настоящее время в республике уран добывают только самым экологически безопасным и низкзатратным способом подземного скважинного выщелачивания. Однако накопленные на уранодобывающих предприятиях отходы прошлых лет, а также крупные ураноносные гидрологические провинции и множество мелких месторождений являются опасным источником заражения радионуклидами природных вод. Наибольшую экологическую опасность представляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) и радиоактивно-загрязненные природные воды. ввиду больших объемов и неконтролируемого распространения.

Один из наиболее эффективных приемов очистки – использование сорбционных методов. При этом недостатком синтетических сорбентов является их высокая стоимость, а природных – низкая обменная емкость. В этой связи существует множество вариантов модифицирования природных сорбентов, однако отсутствуют реальные способы с получением эффективных и не дорогих сорбентов. В рамках настоящей работы решается проблема разработки способов модифицирования природных сорбентов для утилизации ЖРО.

Проведены всесторонние исследования состава, структуры, физико-химических и сорбционных свойств природных сорбентов: цеолита месторождения Кусмурын и шунгита месторождения Коксу.

Получены новые данные о структурных особенностях природных сорбционных материалах республики. В частности, цеолит месторождения Кусмурын отличается наличием клиноптилолита кальциевого типа, не характерного для исследованного цеолитового сырья Казахстана, обменная емкость которого по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr больше емкости клиноптилолита других типов.

Шунгит месторождения Коксу можно рассматривать как природные углеродсиликатные композиции с взаимопроникающими фазами, т.е. проведенные исследования еще раз подчеркнули полифункциональность поверхности шунгитовых сорбентов.

Разработаны способы модифицирования цеолита и шунгита физическими и химическими методами

Метод физической модификации включал предварительную обработку реагента (соляная кислота) ультразвуком и последующую активацию обработанным реагентом природных сорбентов. Установлено, что данный метод позволяет увеличить сорбционную емкость природных ионообменных материалов (как шунгита, так и цеолита) на 10-15%.

Химические методы включали получение модифицированных сорбентов по методу «твердофазных экстрагентов» - насыщение природных сорбентов органическими экстрагентами, используемыми в урановой промышленности - трибутилфосфатом (ТБФ), триалкиламином (ТАА), ди-2-

этилгексил фосфорной кислотой (Ди-2 ЭГФК), а также ортофосфорной кислотой. Определены оптимальные реагенты и условия модифицирования.

Исследованы процессы сорбции и десорбции урана и сопутствующего металла - железа с использованием модифицированных сорбентов из технологических растворов.

Установлено, что лучшие результаты по сорбции урана получены при извлечении его модифицированными сорбентами: цеолитом, модифицированным смесью экстрагентов (ДИ-2-ЭГФК, ТБФ, керосин), шунгитом, модифицированным ортофосфорной кислотой в присутствии полиакриламида. Степень извлечения урана превышает 90%.

На основании ИК-спектроскопических исследований модифицированных сорбентов предложены варианты механизма модификации в зависимости от исходной матрицы и модификатора.

Наиболее эффективным десорбентом является карбонат натрия, который позволяет перевести в раствор около 70,0 % сорбированного урана.

Полученные в ходе исследований равновесные данные процесса сорбции были приведены к линейно преобразованному уравнению Ленгмюра и графически отражены прямой линией, что подтверждает модель однослойной адсорбции. Рассчитаны значения константы Ленгмюра - K_L .

На основании литературных данных и собственных исследований, представленных в 3 главе, было установлено, что наиболее эффективными модификаторами природных минералов являются фосфорные соединения. В связи с этим, было предложено в качестве модификатора использовать шлаки фосфорного производства, которые образуются при электротермическом получении желтого фосфора.

Физико-химические исследования показали, что основная фаза фосфорного шлака отнесена к изотропной искусственной воластонитовой стеклофазе, присутствуют в небольших количествах Calcite - $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, Calcium Oxide Silicate - $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$, Ankerite - $\text{Ca}(\text{Fe}+2\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ Iron Silicon ($\text{Fe}_{0.9} \text{Si}_{0.1}$), фосфор представлен лазулитом. Кроме наличия фосфора, несомненным достоинством шлака является тот факт, что волостанит обладает выраженными сорбционными свойствами.

С целью усреднения неоднородного состава шлака и вовлечения в процесс фосфора – перевода его в форму фосфатов – разработан способ гидротермальной активации шлака.

В ходе исследований установлено, что при гидротермальной активации фосфорного шлака карбонатом натрия его структура меняется: аморфная фаза претерпевает изменения трансформируясь в кристаллическую. С ростом температуры и продолжительности процесса изменения более выражены. С повышением температуры меняется и морфология частиц: существующие в исходной пробе конгломераты постепенно изменяют свою форму и превращаются в частицы игольчатого строения.

Совсем другая картина наблюдается при гидротермальной обработке фосфорного шлака хлоридом натрия. Резкого изменения фазового состава

шлака не происходит. Аморфная структура шлака сохраняется даже при повышенных температурах.

На следующем этапе проведены исследования аппретирования природных минералов активированным фосфорным шлаком. Предложено 5 вариантов и на основе результатов сорбции урана модифицированными сорбентами определен оптимальный, согласно которому концентрация карбоната или хлорида натрия при активации составляет 100-150 г/дм³, температурный режим 150-200 °С; модифицирование природных сорбентов активированным фосфорным шлаком проводят при смешивании цеолита или шунгита с предварительно активированным фосфорным шлаком и обработку смеси раствором полиакриламида (20 г/дм³) в течение 72 часов.

В ходе исследований построена математическая модель активации фосфорного шлака, которая показала влияние каждого факторов (концентрация реагентов, продолжительность, температура) на процесс.

Исследованы сорбционные свойства и механическая прочность модифицированных сорбентов

Разработанный метод модификации природных сорбентов с использованием активированного фосфорного шлака позволяет создать сорбционные материалы, хорошо зарекомендовавшие себя в процессе извлечения урана из иммитатов жидких радиоактивных отходов.

Укрупненно-лабораторные испытания технологии модификации природных сорбентов техногенным сырьем – фосфорными шлаками были проведены в условиях лаборатории спецметодов гидрометаллургии АО "ИМиО". В ходе испытаний природные сорбенты – шунгит и цеолит – модифицировались активированным фосфорным шлаком, что позволило значительно улучшить их сорбционные свойства.

Согласно результатам укрупненно-лабораторных испытаний, степень извлечения урана из иммитатов ЖРО составила:

- для шунгита, модифицированного фосфорным шлаком, активированным в хлоридной среде – 95,1%;
- для шунгита, модифицированного в карбонатной среде – 82,6%;
- для цеолита, модифицированного в хлоридной среде – 91,5%;
- для цеолита, модифицированного в карбонатной среде – 85,8%.

Укрупненно-лабораторные испытания показали принципиальную возможность модификации природных сорбентов с использованием фосфорных шлаков и эффективное извлечение урана. Это открывает возможности для утилизации отходов фосфорного производства и повышения экологической безопасности промышленных процессов.

Укрупненно-лабораторные испытания в условиях производства, а также технико-экономический расчет подтвердили экономическую эффективность разработанной технологии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. OECD-NEA & IAEA, Uranium 2022: Resources, Production and Demand ('Red Book') World Nuclear Association, The Nuclear Fuel Report
2. Ахметов И.К., Бобир Н.М., Ферт М.И., Тюреходжаева Т.Ш. Проблема полноты использования фосфоритного сырья бассейна Каратау // Комплексное использование минерального сырья. - 1981. - № 2. - С.59 - 62.
3. Жугинисов М.Т. Рациональная переработка отходов производства и местного сырья южного региона Казахстана. - Автореф. докторс. дисс (11.00.11). - Тараз, 1999. - 49 с.
4. Сулейменов Ж.Т., Тортаев И.А., Сагындыков А.А., Суранкулов Ш.Ж. Экологическая оценка отходов фосфорной промышленности и строительных изделий из них // Экология. – 2007. - № 3. – С. 192 – 199.
5. Илюхин В.В., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н., Бакшуттов В.С. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия. - М.: Наука, 1979. - 184 с.
6. Удалов Ю.П., Германский А.М., Жабреев В.А., Казаков В.Г., Молчанов С.А., Соловейчик Э.Я. Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения / Учебн. пособие для ВУЗов. - СПб.: ООО «ЯНУС», 2001. – 428 с.
7. Кржеминский С.А., Судина Н.К., Кройчук Л.А., Варламов В.П. Автоклавная обработка силикатных изделий. – М.: Стройиздат, 1974. – 160 с.
8. Голикова Е.В., Голоудина С.И. и др. Химические методы получения керамических и полимерных наноматериалов из жидкой фазы / Учебн. Пособие для ВУЗОВ. - СПб.: ЛЭТИ, 2013. – 218 с.
9. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
10. Изучение физико-химических свойств, структуры и состава природных сорбентов, кинетических параметров процесса сорбции урана и сопутствующих металлов: Отчет о НИР. – Алматы, 2018. – 61 с. - №ГР 0118РК00357. - Инвентарный номер: 0215РК001255.
11. Байконурова А.О., Усольцева Г.Д., Гусейнова Г.Д., Рахметов Н.Н. Изучение сорбции металлов на природных неорганических ионообменных материалах // Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан. - 2009. - №6. – С. 41-44.
12. Размахнин К.К., Хатькова А.Н. Модификация свойств цеолитов с целью расширения областей их применения // Труды VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. - Якутск: Ахсаан, 2013. - Т. I. - С.18-24.
13. В.И. Зеленин, А.Т. Садуакасова, В.И. Самойлов, Н.А. Куленова, Т.А. Зяпаева, О.А. Дрючкова. Способ извлечения урана из разбавленных растворов и природных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2016. - № 9. - С. 252–258.

14. Kenzhaliev B.K., Surkova T.Yu., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Chukmanova M.T. To the question of recovery of uranium from raw materials // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences. – Vol. 1. - Number 433 (2019). - P.112 – 119. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-170X.14>
15. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полуфункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. – Алматы, 2007. – 373 с.
16. Отчет о НИР Получение импрегнированных сорбентов на основе природных материалов, модифицированных жидкими экстрагентами, для селективного извлечения урана и сопутствующих металлов из урансодержащих растворов (промежуточный): Отчет о НИР. – Алматы, 2019. – 61 с. - № ГР 0118РК00357. - Инвентарный номер: 0219РК00628
17. Источник <https://www.wise-uranium.org/>
18. Источник <https://world-nuclear.org/>
19. Источник <https://www.globaldata.com/>
20. Источник <https://www.statista.com/>
21. Химия и технология урана, Н.С. Тураев, И.И.Жерин, Москва, 2005 г.
22. Обзор развития мирового рынка урана [Электронный ресурс] – URL: https://www.kazatomprom.kz/ru/page/dobicha_prirodnogo_urana (дата обращения 08.10.2020).
23. Некрасова Н.А., Милютин В.В., Гелнс В.М. Новые ионообменные материалы для выделения трансурановых и трансилутониевых элементов // Материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Нано - и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах» - Белгород: 2010. - С. 107-108.
24. Aksu Z., Egretli G., Kutsal T.A. Comparative study of copper(II) biosorption on Caalginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column //Process Biochemistry. -1998. - Volume 33, № 4. - P.393–400.
25. Dharni P.S., Kannan R., Gopalakrishnan V.V., Ramanujam A., Salvi N., Udupa S.R., Sorption of plutonium, americium and fission products from reprocessing effluents using *Rhizopusarrhizus* //Biotechnology Letters. -1998. - Volume 20, №9. - P. 869–87.
26. Treen-Sears M.E., Volesky B., Neufeld R.J. Ion exchange/complexation of the uranyl ion by rhizopusbiosorben// Biotechnology Bioengineering. -1984.- Volume 26, №11. - P. 1323–1329.
27. Gadd G.M., Rehm H.J., Reed R. Accumulation of metals by microorganisms and algae//Biotechnology, Special Microbial Processes – 1988. - Volume 6. - P. 401–433.
28. White C., Sharman A.K., Gadd G.M. An integrated microbial process for the bioremediation of soil contaminated with toxic metals //Nature Biotechnology. -1998. - Volume 16. - P.572–575.

29. Рахматов Н.Н. Физико-химические основы получения урановых концентратов из супесчаных почв и шахтных вод: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04. - Душанбе, 2016. – 22 с.
30. Мирсаидов И.У., Рахматов Н.Н., Назаров Х.М., Саломов Ф.Д., Мирсаидов У.М. Природные сорбенты для очистки урансодержащих вод // Доклады академии наук республики Таджикистан. – 2015. - Т.58, №12. - С.1119-1123.
31. Клочков Е. П., Павленко В. И., Матюхин П. В., Ястребинская А. В. Модифицирование природных минеральных систем для очистки воды от радионуклидов // Современные проблемы науки и образования. - 2012. - № 6. - С.12-16.
32. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита / пер. с англ.; под ред. А.Л.Клячко, И.В. Мишина, В.И. Якерсона. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
33. Jiménez S., Micó M.M., Arnaldos M., Medina F., Contreras S. State of the art of produced water treatment // Chemosphere. –2018. –Vol. 192. –P. 186-208. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.139>
34. Дементьев С.Н., Дрибушак В. А., Сериткин Ю. В. Новые подходы к изучению физико-химических свойств цеолитов. - Новосибирск: СО АН СССР, 1989. - 103с.
35. Mohamed F. Ch. Synthesis of pyridylazo resorcinol – functionalized Amberlite XAD–16 and its characteristics for uranium recovery // Journal of Environmental Chemical Engineering. –2015. –Vol. 3. –Issue 2. –P. 642-652. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.003>
36. Åsa Gustafsson, SarahHale, Gerard Cornelissen, Elisabeth Sjöholm, Jonas S.Gunnarsson. Activated carbon from kraft lignin: A sorbent for *in situ* remediation of contaminated sediments // Environmental Technology & Innovation. –2017. –Vol. 7. – P. 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.11.001>
37. Мусина У.Ш., Самонин В.В. Углерод–минеральный состав шунгитовых пород Коксуского месторождения Казахстана // Известия СПбГТИ (ТУ). –2013. –№19(45). –С. 39-41.
38. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Российский химический журнал -2006. - Т.1, №5. - С. 55-61.
39. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полуфункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. – Алматы, 2007. – 373 с.
40. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Хакимболатова К.Х., Мельников Е.А. Сорбция ионов ReO_4^- – анионитом на основе бензиламина, эпихлоргидрина и полиэтиленimina / Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 6.
41. Ергожин Е.Е. Химия высокомолекулярных веществ и полимерные материалы // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан, Серия химическая. – 2011. - №2. С. 40-59.

42. Самойлов В.И., Садуакасова А.Т., Зеленин В.И., Куленова Н.А. //Исследование процесса сорбции урана из озерной воды с использованием природных сорбентов и продуктов их модификации //Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2016. - № 4. - С. 283–291.
43. Maria V. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment // Powder technology. –2016. –Vol. 294. –P. 338-347. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.019>
44. Борошвили М.Г., Хананашвили Л.М., Цомая И.И. и др. Силилирование природных цеолитов различными силилирующими реагентами//Тезисы докл. Всерос. конф.» Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение», посвящ.95-летию академика Андрианова К.А. –Москва, 2000.- С.124.
45. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова А.А., Козлитин Е.А. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии// Сорбционные и хроматографические процессы. -2016. - Т.16, №3. - С.313-322.
46. Некрасова Н.А., Гелис В.М., Милютин В.В., Козлитин Е.А. Исследование сорбционных свойств современных органических сорбентов при извлечении урана то сульфатных растворов // Материалы III Международного симпозиума по сорбции и экстракции; Школы молодых ученых «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы». - Владивосток: ДВГТУ, 2010. - С. 124-126.
47. Мусина, У. Ш. Коксуские шунгитистые породы в процессах обеспечения экологического равновесия / У. Ш. Мусина // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – № 23(49). – С. 79-83. – EDN SBOQZF. https://elibrary.ru/item.asp?id=21457928&utm_source=chatgpt.com
48. Модифицирование шунгитов полиэтиленполиамином и эпоксидной смолой для извлечения ионов свинца из сточных вод / Э.А. Камбарова, Н.А. Бектенов, М.А. Гавриленко // Химический журнал казахстана. – 2020. – №2(70). – С. 170-179
49. Шунгит – материал XXI века / Ковалевский В.В., Филиппов Н.Б., Шишков А.Ю.// Окружающая среда СПб. – 2017. – №2(70). – С. 170-179
50. Полезные ископаемые Казахстана: Объяснительная записка к Карте полезных ископаемых Казахстана масштаба 1:1 000 000 / Никитченко И.И. – Кокшетау, 2002.
51. Геология и минерагения Казахстана. Алматы: «Казгео», 2000
52. Бекжанов Г.Р., Фишман И.Л. Прогнозные ресурсы и управление недропользованием в Казахстане. Алматы, 2002.
53. Атлас карт: Минеральные ресурсы Республики Казахстан. Алматы, 1996.
54. Карта: Минеральные ресурсы Казахстана. 1996.

55. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Российский химический журнал. - 2006. - №5. – С. 55-63. <http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2006-5/55.pdf>
56. Изучение физико-химических свойств, структуры и состава природных сорбентов, кинетических параметров процесса сорбции урана и сопутствующих металлов: Отчет о НИР. – Алматы, 2018. – 61 с. - №ГР 0118РК00357. - Инвентарный номер: 0215РК001255.
57. Байконурова А.О., Усольцева Г.Д., Гусейнова Г.Д., Рахметов Н.Н. Изучение сорбции металлов на природных неорганических ионообменных материалах // Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан. - 2009. - №6. – С. 41-44.
58. Размахнин К.К., Хатькова А.Н. Модификация свойств цеолитов с целью расширения областей их применения // Труды VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. - Якутск: Ахсаан, 2013. - Т. I. - С.18-24.
59. В.И. Зеленин, А.Т. Садуакасова, В.И. Самойлов, Н.А. Куленова, Т.А. Зяпаева, О.А. Дрючкова. Способ извлечения урана из разбавленных растворов и природных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2016. - № 9. - С. 252–258.
60. Kenzhaliev B.K., Surkova T.Yu., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Chukmanova M.T. To the question of recovery of uranium from raw materials // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences. – Vol. 1. - Number 433 (2019). - P.112 – 119. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-170X.14>
61. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полуфункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. – Алматы, 2007. – 373 с.
62. Дружинина Т.В., Смоленская Л.М., Струганова М.А. Сорбция тяжелых металлов из модельных растворов аминоксодержащим хемосорбционным полиамидным волокном // Журнал прикладной химии. - 2003. -Т. 76, №12. - С. 1976–1980.
63. Дунаева А.Н., Мироненко М.В. Сорбция цезия некоторыми глинистыми минералами // Геохимия. - 2000. - №2. – С. 213-221.
64. Velarde, L., Nabavi, M. S., & Akhtar, F. (2023). Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. Chemosphere, 339, 139701. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653523007750>
65. Senila, M., & Cadar, O. (2024). Modification of natural zeolites and their applications for heavy metal removal from polluted environments. Heliyon, 10(6). [https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440\(24\)01334-3](https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440(24)01334-3)
66. Jiménez-Castañeda, M.E.; Medina, D.I. Use of Surfactant-Modified Zeolites and Clays for the Removal of Heavy Metals from Water. Water 2017, 9, 235. <https://doi.org/10.3390/w9040235>

67. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов: монография / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова. – Казань: Казанский университет, 2009. – 120 с.
68. Михайлова О. А. Технологии химической активации природных минеральных сорбентов. Диссертация на соискание кандидата технических наук: 05.17.01 - Технология неорганических веществ. – Казань, 2007. – С. 148.
69. Jiang M., Wang Q., Jin X., Chen Z. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaoliniteclay // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Volume 170. – P. 332–339.
70. Патент РФ 2035994В01J20/16С01В33/36Алюмосиликатный адсорбент – «Сиаллит» и способ его получения/Челищев Н.Ф. Опубл. 27.05.1995.
71. Патент РФ 2241536 В01J 20/10Способ получения сорбента /Тугушев Р.Э.,ТугушеваА.Р. Опубл. 10.12.2004.
72. Патент РФ 2234976 В01J 20/18 В01J 20/30 Способ подготовки сорбционно-фильтрующего цеолитового материала / Хатькова А.Н., Мязин В.П., Никонов Е.А. Опубл. - 08.27.2004.
73. Krishna G. Bhattacharyya, Susmita Sen Gupta. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics // Desalination. – 2011. – Volume 272, Issues 1–3. - P. 66-75.
74. Elisée N. Bakatula; Alseno K. Mosai; Hlanganani Tutu. Removal of uranium from aqueous solutions using ammonium-modified zeolite // South African Journal of Chemistry(Online). – 2015.- Volume 68. -P.165-171. <http://dx.doi.org/10.17159/0379-4350/2015/V68A23>
75. Панасюгин А.С., Трофименко Н.Е., Машерова Н.П., Ратько А.И., Голикова Н.И. Сорбция цезия и стронция из минерализованных водных растворов на природных алюмосиликатах, модифицированных ферроцианидами тяжелых металлов //Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 9. – С. 2119-2122.
76. Панасюгин А.С., Ратько А.И., Трофименко Н.Е., Машерова Н.ГТ. Сорбция Cs композиционными ферроцианидно-алюмосиликатными сорбентами // Радиохимия. - 1995. - Т. 37, № 6. - С. 537-541.
77. Ратько А. Н., Панасюгин А. С. Сорция Cs-137 и Sr-90 модифицированными сорбентами на основе клиноптилолита. // Радиохимия. - 1996. - Т.38, В.1.– С.66- 68.
78. Трemasова А. М., Ларина Ю. В. ШУНГИТ И ЦЕОЛИТ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД // Ученые записки КГАВМ им. Н.Э. Баумана. 2020. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/shungit-i-tseolit-dlya-obezvrezhivaniya-stochnyh-vod>
79. Анализ эффективности технологических процессов очистки промышленных сточных вод с применением минеральных и волокнистых сорбентов / В. П. Мешалкин, И. И. Меньшова // Промышленные процессы и

технологии. 2024. Т. 4. № 3(13). С. 4 – 33. DOI: 10.37816/2713-0789-2024-4-3(13)-4-33.

80. Shahjalal Khandaker. Development of synthetic zeolites from bio-slag for cesium adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamics studies. 2020, Journal of Water Process Engineering

81. Патент РФ 2184607 C02F1/56 Способ получения органоминеральных сорбентов / Шапкин Н.П. Опубл. 10.07.2002.

82. Кац Э.М., Никашина В.А., Серова И.Б Изучение сорбции урана на цеолитах, модифицированных полиэтиленгликолем, из карбонатсодержащих растворов и расчет динамики сорбции // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2014. - Т. 14, Вып. 3. - С. 406-412.

83. Tawfik A.Saleha, Naeemullah, Mustafa Tuzen, Ahmet Sarie. Polyethylenimine modified activated carbon as novel magnetic adsorbent for the removal of uranium from aqueous solution // Chemical Engineering Research and Design. – 2017. – Volume 117. – P. 218-227.

84. Shakur H.R., Kh.Rezae Ebrahim Saraee, Abdi M.R., Azimi G. Selective removal of uranium ions from contaminated waters using modified-X nanozeolite // Applied Radiation and Isotopes. – 2016. – Volume 118. – P. 43-55.

85. Yaorui Li, Adede Ochieng Simon, Caishan Jiao, Meng Zhang, Wenfu Yan, Heng Rao, Jiancong Liu, Jianan Zhang Rapid removal of Sr^{2+} , Cs^{+} and UO_2^{2+} from solution with surfactant and amino acid modified zeolite Y // Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. - Volume 302. – P. 1-6.

86. Григорьева А. А. Новые данные о цеолитных свойствах минералов группы лабунцовита // Международный симпозиум «Минеральное разнообразие: исследование и сохранение». – София, 2009. – Вып. 4. – С. 27–30.

87. Зеленин В.И., Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Куленова Н.А., Зяпаева Т.А., Дрючкова О.А. Способ извлечения урана из разбавленных растворов и природных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – № 9. – С. 252-2582.

88. Б.Б. Абдуалиев, Б.М. Сатанова*, Ф.У. Абуова, Г.М. Аралбаева Табиғи модифицирленген сорбенттерді қолдана отырып, техногендік және гидроминералды шикізаттан уран алудың сорбциялық технологиясы. Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ Хабаршысы. Физика. Астрономия сериясы. № 2(143)/2023 doi.org/10.32523/2616-6836-2023-143-2-36-43

89. James T.M., Mark D.O., Richard I.F., Neilish S., Karin S., Clint A. Sh. Polyamine functionalised ion exchange resins: Synthesis, characterisation and uranyl uptake // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Volume 334(15). – P. 1361-1370.

90. Мясоедова Г.В., Никашина В.А., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В. Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразиновыми группами // Журнал аналитической химии. - 2000. - Т.55, №6. - С.611-615.

91. Maria V. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment // Powder technology. – 2016. – Volume 294. – P. 338-347. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.019>
92. Donald, I. W., Donald I. W., Metcalfe R. N., Taylor R. N. The immobilization of high level radioactive waste using ceramics and glasses // Journal of Materials Science and Technology. – 1997. – Volume 32. – P. 5851–5887.
93. Kosanovic C., Subotic C., Ristic B. A., [et al.] Kinetic analysis of non-isothermal transformation of zeolite 4A into low- carnegieite // Croatica Chemica Acta. – 2004. – Volume 77, № 4. – P. 553–560.
94. Ли Джонь Ква, Пономарева О.А., Синицына О.А. и др. Модифицирование высококремнистых цеолитов тетраэтоксисиланом и его влияние на физико-химические и каталитические свойства // Кинетика и катализ. – 1989. – №6, с.1461 - 1467.
95. Shao J., Lia S., Wu S., Meng Z. Structure of ceolites, modified by silicon-organic compounds. // J.Catal – 1994 – Vol 15. - P457-462.
96. Lixi Chen, Ying Wang, Xiangyang Yuan, YiRen Ning, Liu Lihua, Yuan Wen Feng. Highly selective extraction of uranium from nitric acid medium with phosphine oxide functionalized pillar [5] arenes in room temperature ionic liquid // Separation and Purification Technology. – 2018. – Vol. 192 (9). – P. 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.011>
97. James T.M., Mark D.O., Richard I.F., Neilish S., Karin S., Clint A. Sh. Polyamine functionalised ion exchange resins: Synthesis, characterisation and uranyl uptake // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 334(15). – P. 1361-1370. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.040>
98. Rorie Gilligan, Aleksandar N. Nikolosk. The extraction of uranium from brannerite – A literature review // Minerals Engineering. – 2015. – Vol.71. – P. 34-48. doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.007
99. Nur Nadiatul Hidayah, Sumaiya Zainal Abidin. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid–liquid extraction over liquid–liquid extraction: A review // Minerals Engineering. – Vol. 112, – 2017. – P. 103-113. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.07.014>
100. Узденбаева Ж.К., Кравченко М.М. Способы активации природных сорбентов – бентонитов и цеолитовых туфов Таганского месторождения южного Призайсая // Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева. – 2008. – № 4. – С. 102-107.
101. Moenke H., Mineralspektren, Acad. Verlag, Berlin, 1962, 394 S.
102. Узденбаева Ж.К., Кравченко М.М. Способы активации природных сорбентов – бентонитов и цеолитовых туфов Таганского месторождения южного Призайсая // Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева. – 2008. – № 4. – С. 102-107.

103. Корнев В. А.1 , Рыбаков Ю. Н.2 , Чириков С. И. Сравнительная оценка структуры частиц и адсорбционных свойств шунгита и бентонита. Вестник науки и образования № 9(11) 2015. С. 20-23.

104. Kenzhaliyev B.K., Surkova T.Yu., Berkinbayeva A.N., Dosymbayeva Z.D., Abdikerim B.E. Mukhanova A.A., Abdikerim B.E. Development of a method of modifying a natural sorbent for uranium extraction // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 55, 5. – 2020. – P. 1041-1046. https://dl.uctm.edu/journal/node/j2020-5/16_19-99_p1041-1046.pdf

105. Ефремов С.А. Технология производства углерод-минеральных материалов на основе шунгитовых пород: Дисс. докт.: 05.17.01 – Технология неорганических веществ (химические науки). - Д 53.18.01. – Алматы, 2010.

106. Кардашев, Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. – М.: Химия, 1990. – 208 с.

107. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов //Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 861–869.

108. Хмелев В.Н., Сливин А.Н., Барсуков Р.В. и др. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности. – Бийск: Алтайский технический университет, 2010. – 203 с.

109. Tyagi, B., Chudasama C., Jasra R. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques //Applied Clay Science. – 2006. – V. 31. – P. 16–28.

110. Jiménez de Haro M.C., Pérez-Rodríguez J.L., Poyato J. Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite //Applied Clay Science. – 2005. – V. 30. – P. 11–20.

111. Милушкин, В. М. Физико-химические процессы в кипящем слое доломита под действием ультразвука и разработка установки для доочистки питьевой воды: Дис. канд. техн. наук. – Томск, 2010.

112. Патент SU № 1775167. Способ интенсификации молекулярной сорбции из водных растворов /Вербанов В.С. Погадаев В.И., Вербанов А.В.; опубл. 15.11.1992.

113. Srivastava P., Goyal S., Tayade R. Ultrasound-assisted adsorption of reactive blue 21 dye on TiO₂ in the presence of some rare earths (La, Ce, Pr & Gd) //The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2014. – V. 92. – P. 41–51.

114. Агранат Б.А. Ультразвуковая технология. – М.: Металлургия, 1974. – 504 с.

115. Смирнова В.В., Назаренко О.Б. Влияние условий приготовления и ультразвуковой обработки диоксида титана на его сорбционную активность //IX Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск. – 2012. – С. 484–486.

116. Золотов Ю.А. Об использовании ультразвука в аналитической химии //Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, № 8. – 751 с.

117. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. - М.: Мир, 1979. -568 с.
118. Шалимов А.С., Ковалевский В.В., Обрезков О.Н., Ярославцев О.Б. Сорбционные свойства шунгита //Неорг. матер.- 2004. -Т.40, №4. - С. 430-434.
119. HR Aldrich FT-IR Collection Edition II (18454 spectra) Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. - 2008.
120. HR Minerals (600 spectra). Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. - 2008.
121. Накамото К. «Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений»: Пер. с англ. – М.: Мир, 1966. – 412 с.
122. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. «Спектрометрическая идентификация органических соединений». Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
123. Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д., Баранникова Т.И., Никанович М.В. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. - М.: Наука, 1981. - 248 с.
124. Нечипуренко СВ., Соколов А.Ю., Духницкий В.Н., Ефремов С.А. Исследование сорбции ионов свинца (II) модифицированным углерод- 16 минеральным сорбентом //Вестник КазНУ. Сер. хим. - 2006. - № 1(41). - С. 133- 137.
125. Рафиенко В.А. Технология переработки шунгитовых пород. - М.: Гео, 2008. - 214 с.
126. К.Г. Карапетян, И.В. Дорош, П.В. Згонник, А.Д.К оршунов, А.И. Перица Сорбенты на основе вспененного фосфатного стекла для сбора нефтепродуктов с загрязнённых почв и водных поверхностей // Известия ТПУ. 2024. №8. <https://cyberleninka.ru/article/n/sorbenty-na-osnove-vspennnogo-fosfatnogo-stekla-dlya-sbora-nefteproduktov-s-zagryaznyonnyh-pochv-i-vodnyh-poverhnostey>
127. Кружалов А.В., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Щипанова М.В. Способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов // Изв. Саратов. ун-та Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. №2. <https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-polucheniya-gidrofobnyh-sorbentov-iz-prirodnih-materialov>.
128. Винчелл А.Н., Винчелл Г.В. Оптические свойства искусственных минералов, – М.: Мир, 1967. – 526 с. <https://www.geokniga.org/authors/21423>
129. Колесова В.А. Сравнительное исследование ИК-спектров поглощения бесщелочных и содержащих Na₂O кальциево- и магниевосиликатных стёкол // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1966. Том II. №8. - С. 1497-1504.
130. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов // «Наука», Ленинград, 1968. - 348 с. https://www.studmed.ru/lazarev-a-n-kolebatelnye-spektry-i-stroenie-silikatov_c08c7b8027a.html

131. Бобкова Н. М., Тижовка Ж.С., Тижовка В.В. Спектроскопическое исследование структуры стекол системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. // Журнал прикладной спектроскопии. 1979. Том XXX. Вып. 1. – С. 146-150.
132. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения малощелочных и бесщелочных алюмосиликатных стёкол // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1965. Том I. №3. - С. 442-445.
133. Кручинин Ю.Д., Лапшинова И.И. Стеклообразование и свойства стёкол в системе $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. - 1983. - Том 9, - №3. – С. 275-283.
134. Moenke H., Mineralspektren, Acad. Verlag, Berlin, 1962, - p. 394.
135. HR Minerals (600 spectra). Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008.
136. Солнцева Л.С., Сидоренко Г.А., Солнцев Б.П. Применение ИК-спектроскопии к изучению характера связи и координации катионов по кислороду и галогенам в минералах // Конституция и свойства минералов. - 1972. - №6. - С. 30-46.
137. Холькин А.В., Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Патрушева Т.Н. Разработка процессов получения силикатов кальция и функциональных материалов на их основе // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2010. - С.19-20.
138. Золотов Ю.А., Холькин А.И., Пашков Г.Л., Кузьмин В.И. и др. Гидрометаллургические процессы переработки нетрадиционного сырья редких и цветных металлов. - М.: Форум, 2010. – 180 с.
139. Акатьева Л.В., Суясов З.В., Гальцев И.М. Гидросиликатные сорбенты – преграда на пути загрязнения водоемов // Сб. тр. Междунар. научно-практ. конф. «ПРОТЭК». - М.: МГТУ «Станкин», 2001. - Т.1. - 16 с.
140. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., Холькин А.И. Синтетические силикаты в конструкционных и функциональных материалах // Труды VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. - Якутск: Ахсаан, 2013. - Т. I. - С.18-24.
141. Кочетков С.П. Комплексная переработка природных фосфатов-стратегически важное и экологически безопасное направление в основной химии // Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.ecology-mgou.ru/smotr-2013/17.pdf>.
142. Акатьева Л.В., Холькин А.И., Гладун В.Д. Получение наноразмерных порошков гидросиликатов кальция для композиционных материалов // Хим. технология. - 2013. -Т.14. - №4. - С.199-209.
143. Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В. Промышленность синтетического волостанита // Вестник НАН РК. - 2006. - №6. - С. 15-26.
144. Гладун В.Д. Перспективы создания промышленной индустрии синтетического волостанита // Материалы междунар.научно-практ. Конф.

«Волостанит: и перспективы его применения в индустрии Казахстана». - Алматы: КазАТК, 2006. - С.5-15.

145. Акатьева Л.В., Гладун В.Д., Иванов В.К., Холькин А.И. Получение наноразмерных порошков силикатов кальция из водорастворимых кальций- и кремнийсодержащих веществ // XIX Менделеевский съезд. Волгоград: ИУНЛ. - ВолгГТУ, 2011. - Т.2. - 134 с.

146. Kenzhaliyev, B.K., Surkova, T.Y., Berkinbayeva, A.N., Dosymbayeva, Z.D., Mukhanova, A.A., Abdikerim, B.E. Development of a method of modifying a natural sorbent for uranium extraction // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2020. - V.55 (5). - P.1041-1046.

147. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов // «Наука», Ленинград, 1968. - 348 с. https://www.studmed.ru/lazarev-a-n-kolebatelnye-spektry-i-stroenie-silikatov_c08c7b8027a.html

148. Кручинин Ю.Д, Лапшинова И.И. Стеклообразование и свойства стёкол в системе $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. - 1983. - Том 9, - №3. – С. 275-283.

149. Ахназарова С.Л. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов с неполной информацией о механизме / С.Л. Ахназарова, Л.С. Гордеев, М. Б. Глебов. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. - 100 с.

150. Отчет о НИР Разработка технологии селективного извлечения урана из продуктивных растворов уранового производства с применением модифицированных природных минералов. Испытания и разработка рекомендаций по применению композиционных сорбентов для селективного извлечения урана из технологических растворов урановых производств и загрязненных им природных объектов (заключительный): Отчет о НИР. – Алматы, 2020. – 62 с. - № ГР 0118РК00357. - Инвентарный номер: 0219РК00628.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, из них 6 статей в международных рецензируемых научных журналах, входящие в бд scopus/web of science

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. <https://doi.org/10.3390/met12111907>
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. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.25>
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. – 2021. - № 1. – P. 209-212. Croatia, Zagreb, ISSN 0543-5846, SJR IF-0,779,
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,
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,
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
7. **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.
8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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.

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

Патенты

13. Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Чукманова М.Т., **Абдикерим Б.Е.** Патент на изобретение «Способ извлечения урана сорбцией» № 2019/0116.1 № 34401

14. Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Беркинбаева А.Н., **Абдикерим Б.Е.**, Есимова Д.М., Абиак Е.Б., Бектаев М.Е. Патент на изобретение «Способ извлечения урана из водных растворов»

Приложение А

АКТ

О проведении опытных испытаний разработанного способа модифицирования природных сорбентов и сорбции урана модифицированными сорбентами.

Испытания проводились в лаборатории в период с 0 часов 21.01.2025 до 0 часов 23.01.2025 с использованием продуктивного раствора с содержанием урана 10 и железа 50 мг/дм³. Опыты по проведению испытаний разработанного способа модифицирования природных сорбентов и сорбции урана модифицированными сорбентами проведены в ТОО «Казатомпром-SaUran».

При сорбции были применены природные сорбенты, модифицированные (цеолит и шунгит) в оптимальных условиях. Оптимальные условия модифицирования: исходный сорбент и предварительно активированный (в автоклавной установке) фосфорный шлак перемешивали в присутствии поликарламида (концентрация – 20 г/л) и выдерживали 12 часов. В металлические стаканы емкостью 300 см³ загружали фосфорный шлак и раствор карбоната или хлорида натрия с учетом требуемого соотношения в пульпе Т:Ж = 1:5.

Проведена сорбция урана и железа природными сорбентами (цеолит и шунгит) и модифицированным фосфорным шлаком. Соотношение Т:Ж = 1:25; продолжительность процесса – 4 часа; интервал значений pH раствора 3.

Сорбцию вели из продуктивного раствора с содержанием урана 10 и железа 50 мг/дм³. Степень сорбции урана и железа модифицированным шунгитом при предварительной обработке фосфорного шлака в хлоридной среде составила 98,7 и 99,7 % соответственно, а в карбонатной – 87,3 и 98,8 %.

Степень сорбции урана и железа в аналогичных условиях модифицированными цеолитами, активированными фосфорным шлаком в хлоридной среде, составила 96,1 и 98,9 %, а в карбонатной – 84,4 и 97,6 %.

От АО «ИМНО»

Зав. лаб:
НС
МНС



Койжанова А.К.
Досымбаева З.Д.
Абдикерим Б.Е.

От ТОО «Казатомпром-SaUran»

Генеральный директор
Заместитель генерального директора
по производству
Директор производственно-технического
департамента



Токсанбаев Б.М.
Рахманбердиев А.Ф.
Сәттібаев Н.Т.



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 34401

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2019/0116.1

(22) 12.02.2019

(45) 19.06.2020

(54) Сорбция тәсілімен уранды бөліп алу
Способ извлечения урана сорбцией
Method of uranium extraction by sorption

(73) «Металлургия және кен байыту институты» акционерлік қоғамы (KZ)
Акционерное общество «Институт металлургии и обогащения» (KZ)
«Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation» Joint-Stock Company (KZ)

(72) Кенжалиев Багдаулет Кенжалиевич (KZ) Kenzhaliyev Bagdaulet Kenzhaliyevich (KZ)
Суркова Татьяна Юрьевна (KZ) Surkova Tatyana Yuryevna (KZ)
Беркинбаева Айнур Нуркалиевна (KZ) Berkinbayeva Ainur Nurkaliyevna (KZ)
Досымбаева Замзагуль Дуйсеновна (KZ) Dossymbayeva Zamzagul Duisenovna (KZ)
Чукманова Маржан Турсынғалиевна (KZ) Chukmanova Marzhan Tursyngaliyevna (KZ)
Абдикерим Бекзат (KZ) Abdikerim Bekzat (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Куантыров
Е. Куантыров
Y. Kuantyrov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

Приложение В

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 35747

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2021/0255.1

(22) 16.04.2021

(45) 08.07.2022

(54) Сулы ерітінділерден уранды алу тәсілі
Способ извлечения урана из водных растворов
Method of uranium extraction from aqueous solutions

(73) «Металлургия және кен байыту институты» акционерлік қоғамы (KZ)
Акционерное общество «Институт металлургии и обогащения» (KZ)
«Institute of metallurgy and ore beneficiation» Joint-stock company (KZ)

(72) Кенжалиев Багдаулет Кенжалиевич (KZ) Kenzhaliyev Bagdaulet Kenzhaliyevich (KZ)
Суркова Татьяна Юрьевна (KZ) Surkova Tatyana Yuryevna (KZ)
Беркінбасва Айнұр Нұрқалиқызы (KZ) Berkinbayeva Ainur Nurkalikyzy (KZ)
Абдикерим Бекзат Ерубайұлы (KZ) Abdikerim Bekzat Yerubayuly (KZ)
Есимова Динара Муратбековна (KZ) Yessimova Dinara Muratbekovna (KZ)
Абиқақ Еркежан Баймұратқызы (KZ) Abikak Yerkezhan Baimuratkyzy (KZ)
Бектаев Максат Еркинович (KZ) Bektayev Maksat Yerkinovich (KZ)



ЭЦК қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Оспанов
Е. Оспанов
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РПТ «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of RSE «National institute of intellectual property»