

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему:
**«ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА
ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА»**,
представленной на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности 8D07204 – «Металлургическая инженерия»

ӘБДІКЕРІМ БЕКЗАТ ЕРУБАЙҰЛЫ

Цель работы.

Целью диссертационной работы является разработка технологии модифицирования природных минералов шунгита и цеолита с использованием техногенного сырья с получением эффективных модифицированных сорбентов для извлечения урана из ЖРО, отличающихся повышенной сорбционной емкостью и низкой себестоимостью.

Задачи исследования

- 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 модификатором;
- 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.

На основании проведенной исследовательской работы, представленные методики и решаемые задачи в настоящей диссертационной работе направлены на достижение общей поставленной цели.

Объектом исследований являются:

Объект исследования – цеолит Кусмурунского месторождения, шунгит Коксуского месторождения и шлак фосфорного производства.

Методы модернизации объектов:

- Методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и
- Образцы проб также изучались минералого-петрографическим методом с использованием микроскопа LEICA DM2500P, методом растрово-

эмиссионного микроскопического анализа на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230, JEOL установлено, что при активации фосфорного шлака в карбонатной среде происходит разрушение минеральных фаз с образованием новых соединений — анальцита, кальцита, оксидов железа, что приводит к росту количества активных центров на поверхности сорбента.

- При активации фосфорного шлака в хлоридной среде (NaCl) наблюдается сохранение аморфной стекловидной фазы с одновременным вытеснением ионов Fe, Mg, Al, Si из структуры, что способствует формированию пор и дефектов, повышающих сорбционную способность модифицированного сорбента.

- Установлено, что при аппретировании цеолита и шунгита активированным шлаком с добавлением полиакриламида формируется связанная полимерно-минеральная матрица, обеспечивающая равномерное распределение модификатора и закрепление функциональных групп типа P=O, P–OH, Si–OH.

- Экспериментально доказано, что полученные сорбенты по типу твердофазных экстрагентов обеспечивают увеличение сорбционной ёмкости по урану с 0,2 до 38 мг/г, при степени извлечения до 98,7 % в статическом режиме.

- Исследования показали, что процесс сорбции урана описывается изотермой Ленгмюра, соответствующей однослойной адсорбции на однородной поверхности, без учёта взаимодействия между молекулами адсорбата.

Методы исследования объектов

К числу основных методов исследования и анализов, примененных при выполнении диссертационной работы, относятся:

- критический анализ патентно-информационных источников;
- комплекс современных методов анализа, таких как:
 1. Химический анализ сорбентов и модельных растворов — с применением титриметрических методов, а также анализа содержания урана и железа на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300 DV (PerkinElmer, США);
 2. Рентгенофазовый анализ (РФА) — выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS GmbH) для определения фазового состава природных и модифицированных материалов;
 3. ИК-спектроскопия — использована для выявления функциональных групп и оценки изменений в структуре сорбентов до и после модификации;
 4. Сканирующая электронная микроскопия (LEICA DM2500P) — на микроскопе с энергодисперсионным анализом для изучения морфологии поверхности и распределения модификатора в структуре сорбента.

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), 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 модификатором;
- 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. результаты технико-экономических расчетов.

Работа выполнена в лаборатории «Спецметодов гидрометаллургии им. Б.Бейсембаева» АО «ИМиО», г. Алматы.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской и работы

В условиях активного развития атомной энергетики и расширения уранодобывающей отрасли Казахстана особую актуальность приобретает задача эффективного извлечения урана из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и слабоконцентрированных продуктивных растворов. Значительный объем этих растворов образуется в результате применения метода подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) — основного способа добычи урана в Казахстане, который обеспечивает более 40 % мирового производства. При этом в природных и техногенных водах концентрация урана может составлять от 0,01 до 10 мг/дм³, что требует применения высокоэффективных и в то же время экономически доступных сорбционных материалов.

В мировой практике широко применяются синтетические ионообменные смолы, однако их высокая стоимость, зависимость от импорта и сложность утилизации ограничивают их массовое использование. В то же время природные сорбенты, такие как цеолиты и шунгиты, обладают хорошей химической стойкостью и доступны в Казахстане, но характеризуются низкой сорбционной ёмкостью (в среднем 0,2–0,5 мг/г), что ограничивает их применение без предварительной модификации.

Одним из возможных путей повышения эффективности природных сорбентов является их модификация с использованием техногенного сырья, в частности, фосфорных шлаков, образующихся в процессе производства

жёлтого фосфора. Эти шлаки содержат волластонит, известный своими сорбционными свойствами, а также фосфорсодержащие соединения, потенциально способные взаимодействовать с уранил-анионами. Однако без активации и правильного закрепления на поверхности природных минералов эти свойства реализуются неэффективно.

Решение этих задач позволит создать технологию получения эффективных и недорогих сорбентов, пригодных для использования на объектах атомной промышленности, что имеет большое значение как в экологическом, так и в экономическом аспекте.

Описание основных результатов исследования

В первом разделе представлена характеристика проблемы утилизации урансодержащих жидких отходов, дана оценка современного состояния урановой промышленности и актуальности применения природных сорбентов для извлечения урана из слабоконцентрированных продуктивных растворов. Обоснована необходимость модифицирования природных минералов с целью повышения их сорбционной эффективности, а также выбора доступного техногенного сырья — фосфорных шлаков — в качестве модификатора.

Во втором разделе проведены физико-химические исследования природных минералов — цеолита Кусмурунского и шунгита Коксуского месторождений, а также шлаков фосфорного производства. Определён их химический состав, морфология, удельная поверхность, пористость и структура. Установлено наличие волластонита (CaSiO_3) как основного компонента шлака, обладающего сорбционными свойствами.

В третьем разделе разработана методика активации фосфорных шлаков в карбонатной и хлоридной средах. Показано, что активация в карбонатной среде способствует разрушению минеральной структуры и образованию новых фаз (анальцим, кальцит, оксиды Fe), а в хлоридной — сохраняется аморфная фаза, но происходит удаление ионов Fe, Mg, Al, Si, что способствует формированию пор и дефектов.

В четвёртом разделе рассмотрены различные способы модифицирования природных минералов, включая аппретирование активированным фосфорным шлаком и полиакриламидом. Разработаны методики получения твердофазных экстрагентов. Исследовано влияние условий модифицирования на структуру сорбентов, распределение модификатора и формирование функциональных групп типа $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{OH}$, $\text{Si}-\text{OH}$.

В пятом разделе представлены результаты сорбционных испытаний. Установлено, что сорбенты, модифицированные фосфорным шлаком и полиакриламидом, обеспечивают увеличение сорбционной ёмкости по урану с 0,2 до 38 мг/г, при степени извлечения до 98,7 %. Процесс сорбции описывается изотермой Ленгмюра. Проведены также десорбционные

исследования, где с использованием раствора Na_2CO_3 достигнута степень десорбции до 70 %.

В шестом разделе проведены укрупнённо-лабораторные испытания технологии, подтверждающие стабильность сорбционных характеристик модифицированных сорбентов. Установлены оптимальные параметры: время сорбции 2–3 часа, pH среды ~ 7 , Т:Ж = 1:50. Отмечено, что модифицированный шунгит сохраняет работоспособность в повторном цикле, а цеолит требует дополнительной регенерации.

В седьмом разделе выполнена оценка технико-экономической целесообразности использования разработанных сорбентов. Подчёркнута значительная экономическая выгода за счёт применения дешёвого техногенного сырья, отказа от дорогостоящих синтетических ионообменников и простоты технологической схемы.

Обоснование новизны и важности полученных результатов

Новизна темы заключается в применении активированного фосфорного шлака в технологии модифицирования природных сорбентов (цеолита и шунгита), предназначенных для извлечения урана из слабоконцентрированных растворов, содержащих уран. С минимальными затратами на сырьё и без необходимости применения дорогостоящих реагентов для модифицирования.

Новые научные результаты заключается в следующем:

– Впервые методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что при активации фосфорного шлака в карбонатной среде формируются новые кристаллические фазы — анальцит, кальцит, оксиды железа, что приводит к росту числа активных центров на поверхности сорбента и повышению его сорбционной способности;

– Получены новые данные о формировании поровой и аморфной структуры фосфорного шлака при активации в хлоридной среде (NaCl), включая удаление ионов Fe, Mg, Al, Si, участвующих в структуре, что способствует образованию дефектов и увеличению сорбционной ёмкости;

– Установлено, что сорбционная ёмкость природных сорбентов (цеолита и шунгита) после модификации активированным фосфорным шлаком и полиакриламидом возрастает с 0,2 мг/г до 38 мг/г, а степень извлечения урана достигает 98,7 %;

– Показано, что процесс сорбции урана на модифицированных сорбентах подчиняется изотерме Ленгмюра, что указывает на механизм однослойной адсорбции на активных центрах поверхности.

Технологическая новизна исследований:

Предложена технология модифицирования природных сорбентов (цеолита и шунгита) с использованием предварительно активированного фосфорного шлака, отличающаяся возможностью применения доступного

техногенного сырья и проведения процесса без сложных конструктивных изменений существующих очистных систем.

Разработаны и апробированы два способа активации фосфорного шлака — в карбонатной и хлоридной средах, которые позволяют формировать различные типы активных центров и тем самым управлять селективностью сорбции по отношению к урану и железу. Использование полиакриламида в качестве связующего и стабилизирующего компонента позволило обеспечить прочность полученных сорбентов.

Ключевым технологическим преимуществом является то, что разработанные модифицированные сорбенты обеспечивают высокую степень извлечения урана (до 98,7 %) из слабо концентрированных растворов при сниженной стоимости сорбционного материала, что делает предложенную технологию перспективной для масштабного внедрения в урановой промышленности Казахстана.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам

Тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению развития науки «Экология, окружающая среда и рациональное природопользование»; соответствует специализированному научному направлению «Глубокая переработка минеральных и органических ресурсов» национального научного совета при Правительстве Республики Казахстан.

Область исследования в соответствии с Классификатором научных направлений «Инжиниринг и технологии; Инжиниринг материалов; Металлургия».

Диссертационная работа выполнялась в рамках проекта программно-целевого финансирования научных исследований на 2020-2022 годы по теме: «Разработка способов модифицирования природных сорбентов для извлечения урана с использованием техногенного сырья» (AP08856246).

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в проведении комплекса экспериментальных исследований по модифицированию природных сорбентов (цеолита и шунгита) активированным фосфорным шлаком, выполнении лабораторных экспериментов, изложенных в диссертационной работе, включая, методик экспериментальных исследований, участие в промышленных испытаниях, анализ и оформление результатов в виде публикаций, научных докладов на международных конференциях и патента.

Апробация работы

По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, из них 6 статьи 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. Scopus: Q2, percentile 76. Web of Science: Q2

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

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

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

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

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

Труды международных научно-практических конференций

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

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

3. Кенжалиев Б.К. Суркова Т.Ю., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Чукманова М.Т., Абдикерим Б.Е. Исследование цеолитов Северного Казахстана. Сообщение №2 / Материалы XXIV Межд. научно-техн. конф.

«Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Екатеринбург. 9-12 апреля 2019;132-137.

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

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

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

Патенты

1. 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

2. 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»

Суммарное личное участие автора составило 80%.