АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора PhD
по специальности 6D070900 «Металлургия»
Садуакасовой Айгуль Талгатовны

Сорбционная технология извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья с применением природных модифицированных сорбентов

Актуальность темы. В настоящее время уран извлекают из руд гидрометаллургическими методами или методом ПСВ. Однако переработка руд указанными методами требует значительных капитальных вложений для получения ураносодержащих растворов. Существует возможность избежать дорогостоящей добычи и переработки рудного сырья, если использовать техногенные отходы урановых химико-металлургических производств и гидроминеральное ураносодержащее сырьё. Жидкие отходы урановых химико-металлургических производств содержат первые десятки мг/дм³ урана. Доизвлечение из указанных технологических отходов урана позволит повысить экологическую безопасность и экономическую эффективность урановых производств. Нередко встречаются источники ураносодержащего гидроминерального сырья, в которых концентрация урана находится на уровне 1÷8 мг/дм³.

В Казахстане имеются крупные месторождения таких природных материалов, как шунгит и цеолит, которые, обладая сорбционными свойствами, могут быть использованы в качестве матрицы для получения более ёмких по отношению к урану сорбентов после их модификации гидроксидами металлов.

Цель диссертационной работы – Разработка сорбционной технологии извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья с применением природных модифицированных сорбентов.

При достижении цели работы решались **следующие задачи**:

- 1) обоснованный выбор природных материалов для сорбционного извлечения урана из растворов (по результатам анализа литературных источников и патентных исследований);
- 2) экспериментальная разработка процессов модификации и грануляции выбранных природных сорбентов;
- 3) физико-химические исследования сорбционных характеристик разработанных сорбентов;
- 4) экспериментальная оценка сорбционных характеристик разработанных сор-

бентов при переработке техногенного и гидроминерального сырья (степени очистки урансодержащих растворов от урана, степени концентрирования урана в сорбенте);

5) разработка технологических параметров сорбции–десорбции урана и экспериментальное опробование разработанных сорбентов в процессах извлечения урана из техногенного и гидроминерального урансодержащего сырья.

Объекты исследования – техногенные урансодержащие растворы, урансодержащее гидроминеральное сырьё (подземная и озёрная воды), сорбенты (цеолит, шунгит, отвальный фосфогипс и композиции на их основе) для извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья.

Научная новизна работы

1. Установлено, что химическое осаждение гидроксидов меди (II), никеля, цинка на шунгите и цеолите повышает сорбционные свойства и механические характеристики шунгита и цеолита по отношению к урану при его извлечении из опробованного техногенного и гидроминерального сырья. Показано, что сорбционные свойства и механические характеристики композиций из шунгита, цеолита, фосфогипса и гидроксидов меди (II), никеля и цинка определяются массовым соотношением данных компонентов.

2. Установлены закономерности синтеза новых неорганических сорбентов, исследованы их физико-химические и сорбционные свойства. По результатам потенциометрического титрования установлено, что полученные модифицированные сорбенты являются катионитами, способными сорбировать ионы урана в виде UO_2^{2+} и его комплексов.

3. Показано, что после сорбции урана из опробованных в диссертации техногенных и гидроминеральных растворов уран может присутствовать в сорбентах в виде 10-водного магнийуранилфосфата $[Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot H_2O]$, карбоната уранила $[UO_2CO_3]$, 7-водного тетрафторида урана $[UF_4 \cdot 7H_2O]$, а также в виде сложных фосфатов уранила таких, как 4-водный фосфат уранила $[(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ и др. При создании условий, способствующих образованию указанных соединений (внедрение в структуру сорбентов соответствующих компонентов), следует ожидать повышения сорбционной ёмкости по урану.

Практическая значимость работы

1. Предложены дешёвые сырьевые материалы – шунгит, цеолит и фосфогипс, для получения модифицированных сорбентов и их использования при извлечении урана из растворов.

Разработан и предложен к применению ряд сорбентов, полученных на основе использования шунгита, цеолита, фосфогипса и гидроксидов меди (II), никеля, цинка. Разработанные сорбенты рекомендованы для извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья.

Созданы и предложены к применению способы извлечения урана из техно-

генного и гидроминерального сырья, основанные на использовании разработанных в диссертации сорбентов.

2. Установлены величины ДОЕ и ПДОЕ для разработанных сорбентов, составивших соответственно $1,07 \div 6,75$ и $12,40 \div 95,19$ мг урана на 1 г сорбента, что позволяет обоснованно подходить к выбору технологии сорбции урана из техногенного и гидроминерального сырья. Расчётное содержание урана в разработанных сорбентах после их использования для сорбции урана из модельных урановых растворов составило $1,23 \div 8,69$ % масс.

Показано, что полученные в ходе диссертационных исследований неорганические сорбенты характеризуются сорбционной ёмкостью по урану, сопоставимой с таковой для органических смол, применяемых при сорбции урана из растворов со стадии подземного и гидрометаллургического выщелачивания урана из руд. Данная характеристика полученных в работе сорбентов позволяет рекомендовать их для технологического опробования сорбции урана из указанных растворов.

Показана возможность десорбции урана из сорбента, полученного в процессе сорбции урана из модельного раствора (в качестве элюента использовался 1М раствор карбоната натрия). Достигнута степень десорбции урана из сорбента в элюат 80,4 %.

3. Определены технологические параметры сорбции урана из раствора, имитирующего сбросной раствор уранового производства АО «УМЗ», на гранулах модифицированного шунгита в динамических условиях сорбции. Результатами данных исследований показана возможность получения насыщенного по урану модифицированного шунгита с содержанием урана 3,97 %, что соответствует урановой руде сорта I («очень богатая руда»). Данный результат обеспечивается за счёт сорбции урана на гранулах сорбента, полученного из смеси шунгита, гидроксида меди (II) и гидроксида никеля, взятых в массовом соотношении 16 : 1 : 4.

Предложен технологический режим сорбции урана из раствора, моделирующего сбросной раствор уранового производства АО «УМЗ», с использованием модифицированного крупнозернистого шунгита в динамических условиях сорбции. Результатами данных исследований показана возможность получения насыщенного по урану сорбента с содержанием урана 6,35 %, что соответствует урановой руде сорта I («очень богатая руда»). Достигнутый результат обеспечивается за счёт сорбции урана на химически активированном серной кислотой шунгите крупностью +0,5–1,0 мм, модифицированном гидроксидом цинка (массовое отношение шунгит : гидроксид цинка в модифицированном сорбенте составляет 7 : 1).

Установлено, что сорбция урана из сбросного раствора АО «УМЗ» в динамических условиях с использованием разработанных в диссертации сорбентов гарантированно обеспечивает получение насыщенных до $1,86 \div 5,29$ % масс. по урану сорбентов, если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка

0,011±0,027 и менее кг на 1 г урана в сбросном урансодержащем растворе АО «УМЗ». Определено, что сорбция урана из сбросного раствора АО «УМЗ» (ЖРО) в динамических условиях с использованием разработанных в диссертации сорбентов гарантированно обеспечивает очистку указанного сбросного раствора от урана до его содержания не более трёх мг/дм³ (ЖО), если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка 0,024±0,600 кг на 1 г урана в сбросном урансодержащем растворе АО «УМЗ».

Установлено, что сорбция урана из сбросного раствора АО «УМЗ» в статических условиях с использованием шунгита, цеолита и фосфогипса гарантированно обеспечивает получение насыщенных до 0,55±2,34 % масс. по урану сорбентов, если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка 0,026±0,125 и менее кг на 1 г урана в сбросном урансодержащем растворе АО «УМЗ». Определено, что сорбция урана из сбросного раствора АО «УМЗ» (ЖРО) в статических условиях с использованием шунгита, цеолита и фосфогипса гарантированно обеспечивает очистку указанного сбросного раствора от урана до его содержания не более трёх мг/дм³ (ЖО), если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка 0,083±0,260 кг на 1 г урана в сбросном урансодержащем растворе АО «УМЗ».

Найденные значения удельного расхода сорбентов на сорбцию урана из сбросного урансодержащего раствора АО «УМЗ», позволяют обоснованно подходить к выбору аппаратного оформления процессов сорбции урана из указанного раствора.

Предложен режим десорбции урана с разработанных сорбентов, использованных для извлечения урана из урансодержащих сбросных растворов АО «УМЗ», обеспечивающий степень десорбции урана в элюат до ~99 %.

Установлена возможность повышения экологической безопасности и экономической эффективности уранового химико-металлургического производства АО «УМЗ» путём сорбционного доизвлечения урана из сбросных растворов данного производства.

По результатам работы для извлечения урана из сбросных растворов уранового производства АО «УМЗ» рекомендованы аппаратные схемы процессов сорбции–десорбции урана с использованием каскадов колонн или отстойников.

4. Показана возможность глубокой очистки подземной воды на входе промышленного предприятия от урана при использовании разработанных сорбентов в статических условиях сорбции, а также возможность получения сорбента с расчётным содержанием урана 1,3 % масс.

Показано, что модификация шунгита и цеолита гидроксидами меди (II) и никеля позволяет получать иониты с повышенной сорбционной ёмкостью по отношению к ионам урана, содержащимся в опробованной подземной воде (в статических условиях сорбции). Повышение сорбционной ёмкости шунгита крупностью -0,1 мм по отношению к урану достигается путём его модификации гидроксидами меди (II) и никеля при массовом соотношении шунгит : гидро-

оксид меди (II) : гидроксид никеля, равном 16 : 1 : 4. Повышение сорбционной ёмкости цеолита крупностью -0,1 мм по отношению к урану достигается путём его модификации гидроксидами меди (II) и никеля при массовом соотношении цеолит : гидроксид меди (II) : гидроксид никеля, равном (14÷16) : 1 : 4.

Разработаны гранулированные композиции шунгитсодержащих сорбентов, полученных с использованием их модификации гидроксидами меди (II), никеля и цинка, обеспечивающие глубокую очистку опробованной подземной воды от урана в динамическом режиме сорбции (связующим материалом при получении данных сорбентов являлся безводный фосфогипс). При использовании в качестве модификатора раствора сульфата цинка с концентрацией цинка 31,42 г/дм³ получены гранулы сорбента из данного раствора, механоактивированного шунгита и прокалённого фосфогипса с их массовым соотношением 1 : 1 : 1, обеспечивающие сорбцию ~99 % урана из опробованной подземной воды. В динамических условиях сорбции достигается концентрация урана в фазе сорбента 0,3 % масс., что сопоставимо с содержанием урана в урановых рудах сорта III («средняя руда»).

По результатам работы для извлечения урана из подземной воды на входе промышленного предприятия рекомендованы аппаратные схемы процессов сорбции–десорбции урана с использованием каскада колонн.

5. Результатами опытов по сорбционному извлечению урана в статических условиях сорбции из бедной по урану воды озера Алаколь с использованием порошкообразного шунгита крупностью -0,1 мм установлено, что при переходе урана из данной воды в указанный сорбент достигается объёмное концентрирование урана в ~160000 раз. При этом полученный после сорбции шунгит имеет расчётное содержание урана 0,12 % масс., что соответствует содержанию урана в руде сорта IV («рядовая руда»).

6. Показана возможность расширения минерально-сырьевой базы урана путём вовлечения в переработку урансодержащего техногенного и гидроминерального сырья.

Положения, выносимые на защиту

1) способы получения сорбентов для извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья;

2) способы сорбционного извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья с использованием полученных сорбентов и способы их переработки после насыщения ураном.

Работа выполнялась на кафедре «Химия, металлургия и обогащение» ВКГТУ при содействии кафедры «Редкие металлы и наноматериалы» и «Физическая и коллоидная химия» УрФУ, АО «УМЗ», с участием ТОО «Казцинк» и ТОО «ALS KazLab».

Апробация работы, публикации.

Материалы работы представлены в 23 публикациях, изданных в Казахстане, ближнем и дальнем зарубежье. В изданиях, рекомендованных ККСОН МОН РК для публикации материалов диссертаций, опубликовано 8 статей (в т. ч. 1 статья в журнале Российской Академии наук, входящем в базу данных Scopus). Материалы диссертации опубликованы в сборниках Международных научных конференций – 15 докладов, в т. ч. 2 индивидуальных доклада (без соавторов). Получены два решения о выдаче патента ФИПС РФ. Оформлены и находятся в ФИПС РФ на экспертизе по существу и на формальной экспертизе 3 заявки на изобретение. Получен сертификат о прохождении проекта «Технология извлечения бериллия, лития и урана из минерального и техногенного сырья» первого тура «STARTUPTOUR 2016» в номинации «Промышленная технология и материалы» (учредитель номинации Фонд «Сколково», Россия) и в номинации «Технологическое решение проблемы извлечения редких металлов из минерального и техногенного сырья» (учредитель номинации Автономный Кластерный Фонд «Парк Инновационных Технологий», Казахстан). Получен диплом за занятое первое место в номинации «Лучший молодой ученый» Республиканского молодежного конкурса инновационных проектов «NURINTECH» (учредитель конкурса партия «Нур Отан»).