

Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им. Д.Серикбаева

УДК 556.551+556.314

На правах рукописи

САДУАКАСОВА АЙГУЛЬ ТАЛГАТОВНА

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

6D070900 – Metallurgiya

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
Самойлов В.И.,
доктор PhD

Зеленин В.И.,
доктор технических наук
профессор УрФУ им. Первого Президента
России Б.Н. Ельцина, Россия

Рыспаев Т.А.,
хабилитированный доктор технических наук
приват-доцент TU Clausthal, Германия
доцент ВАК КР

Республика Казахстан
Усть-Каменогорск, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОГЕННОГО И ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО УРАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ИЗВЕСТНЫЕ СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НЕГО УРАНА НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ ...	14
1.1 Характеристика техногенного и гидроминерального урансодержащего сырья.....	14
1.2 Физико-химические закономерности сорбции урана из водных растворов и общие характеристики сорбентов.....	20
1.2.1 Физико-химические закономерности сорбции урана из водных растворов..	20
1.2.2 Общие характеристики сорбентов.....	23
1.3 Промышленные способы сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов со стадии подземного выщелачивания урана.....	25
1.4 Промышленные способы сорбционного извлечения урана из растворов гидрометаллургического выщелачивания урана.....	28
1.5 Известные предложения по сорбционному извлечению урана из техногенного и гидроминерального сырья.....	34
1.6 Использование гидроксидов металлов для извлечения урана из разбавленных растворов.....	38
Выводы по разделу 1.....	40
2 СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	42
2.1 Физико-химические исследования шунгита, цеолита и фосфогипса.....	42
2.2 Разработка способов модификации неорганических сорбентов на основе использования шунгита, цеолита, фосфогипса и гидроксидов меди, никеля и цинка.	47
2.3 Физико-химические исследования сорбционных свойств модифицированных сорбентов.....	51
Выводы по разделу 2.....	60
3 РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА СОРБЦИИ УРАНА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ	62
3.1 Сорбция урана из модельного раствора и десорбция урана из насыщенного ураном сорбента.....	62
3.1.1 Способ получения насыщенного по урану сорбента с использованием гранулированного шунгита.....	62
3.1.2 Способ получения насыщенного по урану сорбента с использованием крупнозернистого шунгита.....	63
3.2 Сорбция урана из сбросных растворов уранового производства и десорбция урана из насыщенного сорбента.....	64
3.2.1 Результаты поисковых экспериментов по выбору режимов сорбции-десорбции урана при переработке сбросного урансодержащего раствора.....	65

3.2.2	Отработка режимов сорбции-десорбции урана при переработке сбросного урансодержащего раствора.....	70
	Выводы по разделу 3.....	73
4.	СОРБЦИЯ УРАНА ИЗ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	75
4.1	Результаты экспериментальных исследований по сорбции урана из подземной воды и десорбция урана из насыщенного сорбента.....	75
4.1.1	Способы очистки подземной воды от урана в статических условиях сорбции.....	76
4.1.2	Способы очистки подземной воды от урана в динамических условиях сорбции.....	86
4.1.3	Разработка способа десорбции урана из насыщенного ураном сорбента..	89
4.2	Экспериментальная оценка возможности сорбционного извлечения урана из воды озера Алаколь в статических условиях сорбции.....	90
4.2.1	Сорбция урана с использованием крупнозернистых шунгита и цеолита...	91
4.2.2	Сорбция урана с использованием модифицированных крупнозернистых шунгита и цеолита.....	93
	Выводы по разделу 4.....	97
5	ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО АППАРАТУРНОМУ ОФОРМЛЕНИЮ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ УРАНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОПРОБОВАННЫХ ТЕХНОГЕННЫХ И ГИДРОМИНЕРАЛЬНЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ.....	99
5.1	Промышленная переработка сбросных растворов уранового производства.....	99
5.1.1	Схема сорбции–десорбции урана в динамических условиях.....	99
5.1.2	Схема сорбции–десорбции урана в статических условиях.....	101
5.2	Промышленная переработка опробованных подземной и озёрной вод.....	103
5.2.1	Переработка опробованной подземной воды.....	103
5.2.2	Переработка опробованной озёрной воды.....	104
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	105
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	110
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Патентные исследования.....	120
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Методы анализа использованных в работе исходного сырья и продуктов его переработки.....	124
	ПРИЛОЖЕНИЕ В – Исследование процесса сорбции урана из модельного урансодержащего раствора с использованием крупнозернистого шунгита и продуктов его модификации	134
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Результаты лабораторных исследований по сорбционной очистке сбросных растворов АО «УМЗ».....	137
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Применение гранулированных шунгитсодержащих композиций для сорбционной очистки подземной воды от урана в статических условиях.....	147
	ПРИЛОЖЕНИЕ Е – Апробация диссертации на конкурсах.....	148
	ПРИЛОЖЕНИЕ Ж – Апробация диссертации на Международных конференциях.....	151

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В данной диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГН 2.1.5.1315-03 – ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-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 измерений. Единицы физических величин.

СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования.

ГОСТ 4055-78 – Никель (II) азотнокислый 6-водный.

ГОСТ 4163-78 – Медь (II) азотнокислая 3-водная.

ГОСТ 6709-72 – Вода дистиллированная.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В данной диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Десорбция – извлечение сорбированного компонента из фазы ионита.

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

Масс-спектрометрия (масс-спектральный анализ, масс-спектрометрический анализ) – метод количественного определения вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации представляющих интерес компонентов пробы.

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

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.

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

Сорбция – извлечение полезного компонента из раствора на ионите.

Спектрофотометрия – физико-химический метод количественного определения вещества по интенсивности поглощения света в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.

Фотоколориметрия – физико-химический метод количественного определения вещества по интенсивности поглощения света в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра.

Элюент – раствор для извлечения вещества из фазы сорбента.

Элюат – выходящий из колонки поток раствора с десорбируемыми компонентами.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

V – объём раствора, дм^3 (см^3);
 τ – продолжительность процесса, ч (мин);
pH – водородный показатель, ед.;
 мкг/дм^3 – микрограмм вещества в одном кубическом дециметре раствора;
 мг/дм^3 – миллиграмм вещества в одном кубическом дециметре раствора;
АУТК – аммонийуранилтрикарбонат;
ДОЕ – динамическая обменная ёмкость;
ПДОЕ – полная динамическая обменная ёмкость;
ПСВ – 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);
АО «СУМЗ» – ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (г. Ревда, Свердловская область);
ККСОН МОН РК – Комитет по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки РК
ВКГТУ – Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева;
ТОО «Казцинк» – Усть-Каменогорский металлургический комплекс ТОО «Казцинк» (г. Усть-Каменогорск);
ТОО «ALSKazLab» – подразделение компании «ALSGlobal» (г. Усть-Каменогорск)
УрФУ – Уральский Федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург);
ФИПС – Федеральный институт промышленной собственности (г. Москва).

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы

В диссертационной работе приведён анализ современного состояния сорбционной технологии извлечения урана из продуктивных растворов подземного и гидрометаллургического выщелачивания рудного сырья с применением органических ионообменных смол. Предложены способы синтеза неорганических сорбентов для извлечения урана из урансодержащего техногенного и гидроминерального сырья, основанные на использовании шунгита, цеолита, фосфогипса, гидроксидов меди (II), никеля, цинка, а также способы сорбции–десорбции урана применительно к указанным сорбентам.

Оценка современного состояния научно-технологической проблемы

Быстрое развитие ядерной энергетики требует постоянного совершенствования технологии производства урансодержащих материалов за счёт переработки всех видов сырья, в том числе бедных руд, разработки и внедрения новых технологических процессов.

В настоящее время уран извлекают из руд гидрометаллургическим методом или методом ПСВ. В гидрометаллургии урана используются руды с содержанием урана от 0,09 % масс. до 1 % масс. и более. Однако переработка руд указанными методами требует значительных затрат для получения урансодержащих растворов. Вместе с тем, при использовании гидроминеральных урансодержащих вод и техногенных сбросных растворов урановых химико-металлургических производств для извлечения из них урана не требуется дорогостоящая переработка урановой руды, применяемая в гидрометаллургии урана и в технологии ПСВ урана. При этом одновременно обеспечивается расширение сырьевой базы урана и улучшение экологического состояния окружающей среды.

Актуальность темы

Жидкие отходы урановых химико-металлургических производств содержат первые десятки мг/дм³ урана. Учитывая большие объёмы отходов, накопленных в урановых химико-металлургических производствах, запасы урана в этих отходах ориентировочно оцениваются сотнями тонн. Поэтому доизвлечение из указанных технологических отходов урана позволит повысить экологическую безопасность и экономическую эффективность урановых производств.

Большое количество известных источников урансодержащего гидроминерального сырья, имеющих в различных странах, обычно характеризуются содержанием урана, равным первым сотням мкг/дм³. Нередко встречаются источники урансодержащего гидроминерального сырья, в которых концентрация урана находится на уровне 1÷8 мг/дм³. В отдельных источниках урансодержащего гидроминерального сырья его содержание может достигать 30÷60 мг/дм³, что сопоставимо с его содержанием в продуктивных растворах технологии ПСВ. Запасы урана в ряде гидроминеральных месторождений оцениваются от нескольких десятков до нескольких сотен тонн, а, к примеру, запасы урана в воде Каспийского моря составляют порядка 0,5 млн. тонн. Что касается запасов урана в воде океанов, то они оцениваются первыми млрд. тонн.

В Казахстане известны месторождения урансодержащего гидроминерального сырья, такие как Каспийское море, озёра Балхаш, Алаколь и другие. Однако технология извлечения урана из данного сырья практически отсутствует.

В связи с вышеизложенным является весьма актуальным изучение возможности сорбционного извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья. Широкое применение сорбционная технология извлечения урана из растворов получила в гидрометаллургии урана и при его ПСВ, в процессах обезвреживания и дезактивации технологических отходов. При этом применяются главным образом органические ионообменные смолы. Однако в последнее время ведутся исследования по применению для сорбции урана из растворов неорганических сорбентов, в частности, гидроксидов металлов, которые по сравнению с органическими сорбентами отличаются повышенной термической и радиационной устойчивостью, избирательностью по отношению к отдельным ионам, доступностью и лёгкостью синтеза.

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 и задачи работы

Цель 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 сорбентов 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.

Методы исследования, использованные в работе

Исследования выполнены на основе патентно-информационного поиска и проведения экспериментальных работ в укрупнённо-лабораторном масштабе. В работе использованы масс-спектрометрический, рентгеноструктурный, термогравиметрический, хроматографический, фотометрические, химические и ситовый методы анализа сорбентов, техногенного и гидроминерального сырья, а также маточных растворов после сорбции урана из данного сырья. Обработка полученных экспериментальных результатов проведена с применением программного обеспечения Origin.

Объекты исследования – техногенные урансодержащие растворы, урансодержащее гидроминеральное сырьё (подземная и озёрная воды), сорбенты (цеолит, шунгит, отвалный фосфогипс и композиции на их основе) для извле-

чения урана из техногенного и гидроминерального сырья.

Достоверность и обоснованность полученных результатов диссертации подтверждается тем, что они выполнены на основе соответствующих обзора литературы и патентного поиска с применением инновационных подходов, современных физико-химических методов анализа сырьевых материалов и продуктов их переработки. Основные результаты диссертации строго обоснованы полученными в ходе её выполнения теоретическими и практическими выводами. Полученные результаты на каждом этапе исследований докладывались на научных семинарах в ВКГТУ, а также на Международных научно-практических конференциях с участием специалистов в области данных диссертационных исследований. Обоснованность полученных результатов исследований подтверждается также положительными рецензиями на статьи по теме работы, изданных в периодических научных журналах, рекомендованных ККСОН МОН РК для публикации материалов диссертации. Также результаты исследований, оформленные в виде заявок на изобретение, успешно прошли формальную экспертизу и информационный поиск в ФИПС РФ, на основе которого получены два решения о выдаче патентов.

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 новизна работы

Впервые с использованием разработанных в диссертации сорбентов и режимов их применения для извлечения урана из гидроминерального и техногенного сырья показана возможность глубокой очистки указанного сырья от урана и одновременного получения сорбентов с расчётным содержанием урана до нескольких процентов (масс.). Техническая новизна работы подтверждается положительным результатом информационного поиска по заявке на изобретение, поданной в ФИПС РФ по материалам диссертации, а также двумя решениями о выдаче патента.

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 техногенного 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 динамиче-

ческих 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 $0,011 \div 0,027$ 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 $0,024 \div 0,600$ 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 $0,55 \div 2,34$ % масс. по урану сорбентов, если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка $0,026 \div 0,125$ 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 $0,083 \div 0,260$ 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 : гидроксид 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»).

Показана возможность десорбции урана из сорбента, полученного в процессе сорбции урана из подземной воды (в качестве элюента использовался 1М раствор карбоната натрия). Достигнута степень десорбции урана из сорбента в элюат 83,2 %.

По результатам работы для извлечения урана из подземной воды на входе промышленного предприятия рекомендованы аппаратурные 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.

Рекомендации

Предложенные в диссертации способы извлечения урана из разбавленных растворов с использованием разработанных сорбентов рекомендуются для применения в урановых производствах НАК «Казатомпром», Госкорпорации «Росатом» и др.

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

Основные положения работы опубликованы на Международных научных конференциях: «Зелёная экономика – будущее человечества» (Усть-Каменогорск, 2014); «Актуальные научные достижения – 2014» (Прага, Чехия, 2014); «Наука и цивилизация – 2015» (Шеффилд, Англия, 2015); «Стратегические вопросы мировой науки – 2015» (Перемышль, Польша, 2015); «Перспективные научные исследования –

2015» (София, Болгария, 2015); «Современный научный потенциал – 2015» (Шеффилд, Англия, 2015); «Актуальные вопросы науки и образования» (Москва, Россия, 2015); «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Усть-Каменогорск, 2015); «Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» (Усть-Каменогорск, 2015); «Образование и наука без границ – 2015» (Перемишль, Польша, 2015); «Наука и цивилизация – 2016» (Шеффилд, Англия, 2016); «Перспективные научные исследования – 2016» (София, Болгария, 2016), «Международные Сатпаевские чтения – 2016» (Алматы, Казахстан, 2016), «Научный потенциал мира – 2016» (София, Болгария, 2016).

Материалы данной работы подавались на Международный конкурс проектов, где был получен сертификат о прохождении проектом «Технология извлечения бериллия, лития и урана из минерального и техногенного сырья» первого тура «STARTUP TOUR 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). В рамках Республиканского молодежного конкурса инновационных проектов «NURINTECH» получен диплом за занятое первое место в номинации «Лучший молодой ученый» (учредитель конкурса партия «Нур Отан»).

Связь диссертационной работы с научно-исследовательскими программами

Диссертация выполнена в соответствии с плановыми научно-исследовательскими работами НАК «Казатомпром», направленными на расширение сырьевой базы урана, а также на повышение экологической безопасности урановых производств.

Публикации и личный вклад диссертанта

Личный вклад диссертанта в диссертационную работу отражён в опубликованных материалах данной работы. Материалы диссертации представлены в 23-х публикациях, изданных в Казахстане, ближнем и дальнем зарубежье. В изданиях, рекомендованных ККСОН МОН РК для публикации материалов диссертаций, опубликовано 8 статей (в том числе 1 статья в журнале Российской Академии наук, входящем в базу данных Scopus). Материалы диссертации опубликованы в сборниках Международных научных конференций – 15 докладов, в том числе 2 индивидуальных доклада (без соавторов). По результатам диссертационных исследований получены 2 решения о выдаче патентов ФИПС РФ, оформлены и находятся в ФИПС РФ три заявки на изобретение, по одной из которых имеется положительный отчёт об информационном поиске, две – на стадии формальной экспертизы.

Структура и объём диссертации

Диссертация изложена на 119-ти страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы (138 источников), семи приложений, содержит 29 таблиц и 29 рисунков.

1 ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОГЕННОГО И ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО УРАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ИЗВЕСТНЫЕ СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НЕГО УРАНА НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ

По результатам выполненного обзора литературы, касающейся темы диссертации, опубликованы 2 статьи и 9 докладов, представленных на Международных научных конференциях [1-11].

В доступной литературе известно ограниченное количество технологических решений [12-17] процесса извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья, что сдерживает вовлечение в переработку данного сырья. Интерес исследователей к проблеме вовлечения в переработку урансодержащего техногенного и гидроминерального сырья объясняется тем, что указанные виды сырья характеризуются большими запасами урана, а извлечение из них урана позволяет улучшить экологическое состояние окружающей среды.

При разработке технологии сорбционного извлечения урана из указанного сырья практический интерес имеет технология сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов, получаемых при ПСВ урана [18-21], а также гидрометаллургическая технология выщелачивания урана из рудного сырья [18-21], т. к. в данных технологиях используется стадия сорбции урана из растворов.

1.1 Характеристика техногенного и гидроминерального урансодержащего сырья

Техногенные урансодержащие растворы

К техногенным урансодержащим растворам относятся сбросные растворы гидрометаллургического завода ТОО «Степногорский горно-химический комбинат» (г. Степногорск, Акмолинская область), сбросные рафинаты и маточные растворы АО «УМЗ» и ОАО «Новосибирский завод химконцентратов» (г. Новосибирск, Россия), сбросные растворы АО «Чепецкий механический завод» (г. Глазов, Удмуртская Республика, Россия), ОАО «Сибирский химический комбинат» (г. Северск, Томская область, Россия), АО «Ангарский электролизный химический комбинат» (г. Ангарск, Иркутская область), ГП «Восточный горно-обогатительный комбинат» (г. Жёлтые воды, Днепропетровская область, Украина) и сбросные растворы других урановых производств. Указанные данные охватывают лишь урановые производства СНГ, в мире же их число в десятки раз больше.

Содержание урана в указанных сбросных растворах оценивается ~ 10 мг/дм³, а объёмы данных сбросных растворов отдельного уранового производства характеризуются ориентировочно десятками м³ в сутки. Хранение данных растворов ведёт к ухудшению экологической обстановки в регионах их хранения. Сорбция урана из сбросных растворов урановых производств позволит не только очистить эти растворы от урана, но и повысить экономическую эффективность указанных производств за счёт повышения степени извлечения урана и перевода сбросных растворов из категории ЖРО в категорию ЖО.

Гидроминеральное урансодержащее сырьё

В работе [7 стр. 97] отмечается, что среди гидроминеральных источников урана наибольшее внимание привлекают воды морей и океанов. Концентрация урана в воде морей и океанов составляет 3 мкг/дм³, что соответствует суммарным запасам урана

примерно 4,5 млрд. т [21 стр. 370, 22 стр. 245]. Несмотря на значительное количество научных и прикладных работ, посвящённых извлечению урана из морской воды, себестоимость получаемого октаатриоксида урана вдвое выше цены на этот продукт, получаемый при извлечении урана из рудного сырья. Научные и технологические проблемы, возникающие при извлечении урана из морской воды, инициировали исследования по извлечению урана из минерализованных озёр, где концентрация урана существенно выше. Во многих странах пытаются извлекать уран из морских вод и, особенно из вод карбонатных озёр, где его содержания достигают десятков мг/дм³ [22]. В 1960-1980-х годах под руководством академика Б.Н. Ласкорина проведены работы по извлечению урана из озера Иссык-Куль (Кыргызстан), концентрация в котором этого элемента достигает почти 30 мкг/дм³ [23 стр. 120]. Однако по ряду технических и экономических причин эти работы не нашли практического применения.

Новый виток интереса к урановому сырью озёрного типа обозначился в начале XXI столетия [24-27]. В этот период выполнены работы по определению содержания урана и других полезных компонентов в более чем 50 озёрах Монголии и Алтайского края России, а также дана оценка запасов урана в этих озёрах.

В приведённой ниже таблице 1 и комментариях к ней представлена краткая характеристика 39 известных источников гидроминерального сырья Монголии, Китая, Таджикистана, США, Турции, Кыргызстана, России и Казахстана с повышенным содержанием урана, полученная в ходе данной диссертационной работы на основе обзора доступной литературы [12, 24, 27-38].

Пункты 1-39 таблицы 1 могут быть прокомментированы следующим образом.

Озеро Алаколь (п. 1 таблицы 1) [1, 28-29]. Данное озеро расположено на территории Восточно-Казахстанской области.

Содержание гидрокарбонатов говорит о содовом типе воды, в которой присутствуют ионы урана, могут быть связаны в карбонатные комплексы уранила.

Каспийское море (п. 2 таблицы 1), имеющее объём 77 тыс. км³ [39]. По глубинным разломам на дне Каспийского моря выходят подземные воды с высокой минерализацией и содержанием естественных радионуклидов [40]. Концентрация урана в воде Каспийского моря $3 \div 10$ мкг/дм³ (т.е. в среднем $\sim 6,5$ мкг/дм³).

Озеро Иссык-Куль (п. 3 таблицы 1) расположено в Кыргызстане [30]. По данным разных авторов содержание урана в водах рек Иссык-Кульской котловины составляет в зависимости от времени года и места отбора от 2,8 до 10 мкг/дм³.

В среднем вода в озере Иссык-Куль содержит $3,0 \cdot 10^{-6}$ % масс. урана (т. е. ~ 30 мкг/дм³), что на порядок больше, чем содержание урана в морской воде и на один-два порядка больше, чем среднее содержание урана в реках и пресных озёрах (от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-7}$ % масс.). Разные зоны озера Иссык-Куль имеют различное содержание урана в воде, что обусловлено неравномерностью процессов испарения и опреснения, происходящих в прибрежных зонах озера.

Озеро Сасык-коль (п. 4 таблицы 1), расположенное в Таджикистане на Памире, отличается очень высоким содержанием урана в воде (30 мг/дм³) [31]. Это обстоятельство с одной стороны позволяет добывать уран дешевле, чем из скальных пород, а с другой – говорит о наличии внушительных доступных месторождений урана.

Таблица 1 – Месторождения урансодержащего гидроминерального сырья

Месторождение гидроминерального сырья [источник информации]	Минерализация, г/дм ³ [источник информации]	рН [источник информации]	Содержание U, мкг/ дм ³ (запасы, т) [источник информации]	Содержание примесей, мг/ дм ³ [источник информации]
1. Озеро Алаколь (Казахстан) [1, 28, 29]	–	–	10,4÷20,59 [1] (907,68)	Li ~ 0,0174, Na – 2921÷3260, K – 30,4÷33,68, Ca – 4,45÷7,15, Mg – 436÷658, Fe – 0,002÷0,025, Mo – 0,51÷32,2, Zr – 1,39÷1,624, HCO ₃ ⁻ – 195; Cl ⁻ – 20,3, NO ₃ ⁻ – 35 [1]
2. Каспийское море (Казахстан) [39]	–	–	~6,5 [40] (~500000)	–
3. Озеро Иссык-Куль (Кыргызстан) [30]	–	–	~30 [30]	–
4. Сасык коль (Таджикистан) [31]	–	–	30000 [31]	–
5. Солёные озёра в районах Цинхай и Синьцзян (Китай) [24]	–	–	до 60000 [24]	–
6. Озеро Ван (Турция) [24, 27, 32]	–	–	37÷110 [27] (50 000) [27]	Zr – 0,017÷0,078, Mo – 0,0001÷0,0017, V – 0,0027÷0,113 [27]
7. Рассолы долины Имперал (шт. Калифорния, США) [33]	400 [33]	–	на уровне 5000÷8000 [33]	Li – 300÷320, Na – 54000, K – 23,8, Ca – 40000, Mg – 100, Al – 450, Fe – 3000, Mn – 1000, Sr – 410-740, Ba – 200, Pb – 100, Sn – 0,65, Cr – 0,5, Cu – 3,7, Ni – 2000, Sb – 0,5, Rb – 150-168, Au – 0,2, Ag – 2, B – 320, Br – 100÷146, As – 14, Cs – 20-22, Cl ⁻ – 184000, NO ₃ ⁻ – 35 [33]
8. Безымянное озеро Чуйской впадины (Горный Алтай, Россия) [12]	16 [12]	8,3 [12]	2200 [12]	HCO ₃ ⁻ – 370 [12]
Озёра Северо-Западной Монголии				
9. Озеро Шаазгай нуур (Цаган-шибэтинская ПУРЗ*), [12, 34-38]	14,9 [12]	9,5 [12]	960 [12] (7,3) [12]	Na – 4750, K – 36, Ca – 7,7, Mg – 15, Cl ⁻ – 5380, SO ₄ ²⁻ – 470, SiO ₂ – 11,1 [18]; HCO ₃ ⁻ – 3200, CO ₃ ²⁻ – 970 [12]
10. Озеро Бага Гашун нуур [12]	323 [12]	7,9 [12]	2500 [12]	HCO ₃ ⁻ – 4200, CO ₃ ²⁻ – 60 [12]
11. Озеро Бор-Хаг нуур (Цаган-шибэтинская ПУРЗ) [12, 19]	20 [12]	9,8 [12]	460 [12]	Na – 7570, K – 307, Ca – 100, Mg – 626, Cl ⁻ – 6300, SO ₄ ²⁻ – 4800, SiO ₂ – 0,017 [18]; HCO ₃ ⁻ – 570 [12]
12. Озеро Шар Бурд нуур [12]	114 [12]	8,9 [12]	400 [12]	HCO ₃ ⁻ – 460 [12]
13. Озеро Сангийн Далай нуур [12]	278 [12]	7,6 [12]	380 [12] (9,5) [12]	HCO ₃ ⁻ – 750, CO ₃ ²⁻ – 0 [12]

Продолжение таблицы 1

Месторождение гидроминерального сырья [источник информации]	Минерализация, г/ дм ³ [источник информации]	рН [источник информации]	Содержание U, мкг/ дм ³ (запасы, т) [источник информации]	Содержание примесей, мг/ дм ³ [источник информации]
14. Озеро Цаган нуур [12]	50 [12]	9,5 [12]	20÷280 [12]	HCO ₃ ⁻ – 450÷1400, CO ₃ ²⁻ – 54÷520[12]
15. Озеро Цохор нуур [12]	101 [12]	10,3 [12]	250 [12]	HCO ₃ ⁻ – 4000, CO ₃ ²⁻ – 1700[12]
16. Озеро Цавдан нуур [12]	350 [12]	7,4 [12]	220 [12]	HCO ₃ ⁻ – 930, CO ₃ ²⁻ – 0[12]
17. Озеро Их Гашун нуур [12]	25 [12]	9,8 [12]	350 [12]	HCO ₃ ⁻ – 2700, CO ₃ ²⁻ – 610[12]
18. Озеро Дэвтерийн Давс нуур [12]	305 [12]	7,8 [12]	150 [12]	HCO ₃ ⁻ – 710, CO ₃ ²⁻ – 0[12]
19. Озеро Хар-Ус нуур (Цаганшибэтинская ПУРЗ) [12, 34, 36]	4,9 [12]	9,5 [12]	940 [12]	Na – 1590, K – 31, Ca – 15, Mg – 61, Cl ⁻ – 1540, SO ₄ ²⁻ – 380, SiO ₂ – 7,7 [36]; HCO ₃ ⁻ – 1100, CO ₃ ²⁻ – 150 [12]
20. Озеро Айраг нуур (Монголо-Тувинская ПУРЗ) [12, 36]	25 [12]	9,1 [12]	27÷95 [12] (37) [12]	Na – 8500, K – 87, Ca – 16, Mg – 240, Cl ⁻ – 7530, SO ₄ ²⁻ – 6880, SiO ₂ – 1,93 [36]; HCO ₃ ⁻ – 1300, CO ₃ ²⁻ – 210[12]
21. Озеро Хяргас нуур (Озёрная ПУРЗ) [12, 19]	8,2[12]	9,5[12]	90 [12] (5400) [12]	Na – 1880, K – 190, Ca – 9, Mg – 170, Cl ⁻ – 1880, SO ₄ ²⁻ – 1030, SiO ₂ – 0,43 [18]; HCO ₃ ⁻ – 1600, CO ₃ ²⁻ – 390 [12]
22. Озеро Олгой нуур [12]	9,9 [12]	9,7 [12]	75 [12]	HCO ₃ ⁻ – 1100, CO ₃ ²⁻ – 230
23. Озеро Тонхил нуур [12]	270 [12]	8,0 [12]	77 [12]	HCO ₃ ⁻ – 1700, CO ₃ ²⁻ – 0
24. Озеро Улгийн нуур [12]	0,9 [12]	10,1 [12]	68 [12]	HCO ₃ ⁻ – 290, CO ₃ ²⁻ – 0
25. Озеро Тахилт нуур (Монголо-Тувинская ПУРЗ) [12, 36]	5,3 [12]	8,9 [12]	20 [12]	Na – 960, K – 28, Ca – 37, Mg – 190, Cl ⁻ – 1300, HCO ₃ ⁻ – 660, CO ₃ ²⁻ – 24, SO ₄ ²⁻ – 560, SiO ₂ – 8,8 [36]
26. Озеро Сууж нуур (Цаганшибэтинская ПУРЗ) [12, 34, 36]	17 [12]	9,5 [12]	42 [12]	Na – 4250, K – 240, Ca – 60, Mg – 1090, Cl ⁻ – 4970, SO ₄ ²⁻ – 6140, SiO ₂ – 10,5 [36], HCO ₃ ⁻ – 800, CO ₃ ²⁻ – 200 [12]
27. Озеро Ойгон нуур [12]	20 [12]	9,4 [12]	49 [12] (10) [12]	HCO ₃ ⁻ – 1300, CO ₃ ²⁻ – 290 [12]
28. Озеро Хулам нуур [12]	299 [12]	6,9 [12]	47 [12]	HCO ₃ ⁻ – 840, CO ₃ ²⁻ – 0 [12]
29. Озеро Дерген нуур [12]	5,5 [12]	9,9 [12]	34 [12] (150) [12]	HCO ₃ ⁻ – 1700, CO ₃ ²⁻ – 230 [12]
30. Озеро Тэлмэн нуур (Монголо-Тувинская ПУРЗ) [12, 36]	8,5 [12]	9,3 [12]	25 [12] (67) [12]	Na – 1920, K – 60, Ca – 10, Mg – 370, Cl ⁻ – 2310, SO ₄ ²⁻ – 1470, SiO ₂ – 0,32 [36]; HCO ₃ ⁻ – 1100, CO ₃ ²⁻ – 270 [12]

Продолжение таблицы 1

Месторождение гидроминерального сырья [источник информации]	Минерализация, г/ дм ³ [источник информации]	рН [источник информации]	Содержание U, мкг/ дм ³ (запасы, т) [источник информации]	Содержание примесей, мг/ дм ³ [источник информации]
31. Озеро Урэг нуур (Цаганши-бэтинская ПУРЗ) [12, 36]	4,88 [36]	9,04 [36]	26 [36] (165) [12]	Na – 810, K – 50, Ca – 8,8, Mg – 422, Cl ⁻ – 640, HCO ₃ ⁻ – 884, CO ₃ ²⁻ – 154, SO ₄ ²⁻ – 1290, SiO ₂ – 0,013 [36]
32. Озеро Увс нуур [12]	16 [12]	9,4 [12]	17 [12] (673) [12]	HCO ₃ ⁻ – 1000, CO ₃ ²⁻ – 180 [12]
33. Озеро Шар нуур (Цаганши-бэтинская ПУРЗ) [36]	0,273 [36]	7,38 [36]	43 [36]	Na – 46, K – 7, Ca – 7, Mg – 13, Cl ⁻ – 17, HCO ₃ ⁻ – 476, CO ₃ ²⁻ – 0,6, SO ₄ ²⁻ – 30, SiO ₂ – 23,5 [36]
34. Озеро Бага нуур (Цаганши-бэтинская ПУРЗ) [12, 36]	5,2[12]	9,5[12]	110[12]	Na – 1440, K – 18, Ca – 4,2, Mg – 90, Cl ⁻ – 1300, SO ₄ ²⁻ – 420, SiO ₂ – 4,7 [36]; HCO ₃ ⁻ – 1500, CO ₃ ²⁻ – 150 [12]
35. Озеро Бага нуур (Монголо-Алтайская ПУРЗ) [36]	4,47 [36]	8,2 [36]	130 [36]	Na – 1320, K – 75, Ca – 4,8, Mg – 90, Cl ⁻ – 1400, HCO ₃ ⁻ – 964, CO ₃ ²⁻ – 5,38, SO ₄ ²⁻ – 390, SiO ₂ – 13,9 [36]
36. Озеро Бага-нуур (Озёрная ПУРЗ) [36]	>114,7 [36]	8,3 [36]	63 [36]	Na – 49400, K – 1000, Ca – 208, Mg – 2005, Cl ⁻ – 43100, SO ₄ ²⁻ – 19000, SiO ₂ – не обнаружен [36]
Озёра Северо-Восточной Монголии				
37. Еравнинско-Гусиноозёрская озёрная система [41]	0,1÷17,0 [41]	7,6÷10,0 [41]	0,1÷154 [41]	Li – 0,0023÷1,1000, Sr – 0,092÷5,6, Zr – 0,00001÷0,375, Mo – 0,0003÷0,472, B – 0,0033÷1,1, Br – 0,009÷23,8 [41]
38. Восточно-Монгольская озёрная система [41]	0,5÷280 [41]	7,2÷10,1 [41]	6,8÷4800 [41]	Li – 0,004÷48, Sr – 0,091÷23,8, Zr – 0,03÷790, Mo – 9÷1420, W – 0,2÷522, V – 1÷646, Ge – 0,0008÷0,006, Sb – 0,0006÷0,086, B – 0,042÷92, Br – 0,029÷777, As – 0,019÷7,2, Se – 0,0005÷0,044, Cs – 0,000005÷0,026 [41]
39. Онон-Борзинская озёрная система [41]	0,3÷380 [41]	8,00÷10,14 [41]	3,1÷2200 [41]	Li – 0,009÷0,442, Sr – 0,096÷13,1, Zr – 0,0001÷1,65, Mo – 0,001÷0,67, W – 0,00004÷0,407, V – 0,001÷0,5, Ge – 0,00001÷0,04, Sb – 0,0002÷0,1, B – 0,052÷65, As – 0,0005÷14, Se – 0,00005÷56 [41]
Примечание – 1* ПУРЗ – потенциально урановородная зона; 2 Суммарные запасы урана в озёрах Монголии, приведённые в таблице, оцениваются в 6519 т.				

Богатыми нетрадиционными урансодержащими ресурсами в Китае считают солёные озёра в районах Цинхай и Синьцзян (п. 5 таблицы 1), где концентрация урана в пластовых водах достигает 60 мг/дм^3 [24].

Озеро Ван (п. 6 таблицы 1) является бессточным солёным озером, расположенным на Армянском нагорье в восточной части современной Турции (регион Восточная Анатолия). Этот регион отличается довольно суровым резко континентальным климатом [28, 32]. Озеро Ван – самое большое содовое озеро в мире и четвертое по величине непересыхающее бессточное озеро. В настоящее время озеро питают четыре небольшие реки, а также весеннее таяние снегов близлежащих гор. Исследования данного озера показали, что содержание урана в водах данного озера находится в диапазоне $37 \div 110 \text{ мкг/дм}^3$ (результат анализа 51 пробы воды, отобранной из различных точек озера). В работе [28] установлено, что высокие концентрации урана коррелируют с высокими концентрациями молибдена и циркония, а также сделана оценка запасов урана в озере Ван, которая оценена в ~ 50 тыс. т.

Рассолы долины Империял (п. 7 таблицы 1), расположенные в шт. Калифорния (США), представляют собой крепкие рассолы с минерализацией свыше 400 г/дм^3 [33]. Указанные рассолы были вскрыты зимой 1961-1962 г. глубокой скважиной в долине Империял близ г. Ниланда. Температура паро-водяной рассольной смеси $270 \text{ }^\circ\text{C}$. При пробном выпуске рассола в трубах отлагался осадок, содержащий серебро, медь и другие элементы, характерные для гидротермальных рудных месторождений. Авторы [33] предполагают, что такой рассол является остаточным гидротермальным рассолом.

В озере Безымянном (п. 8 таблицы 1) Чуйской долины (Горный Алтай, Россия) по данным [12] содержание урана составляет 2200 мкг/дм^3 .

На территории Монголии насчитывается около 3500 озёр, из которых порядка 50 изучены авторами работ [12 стр. 433, 34]. В таблице приведены озёра Северо-Западной Монголии (п. 9-36 таблицы 1) с наибольшим содержанием урана. Стоит отметить, что концентрация урана в минерализованных озёрах данного региона на порядок выше его содержания в водах морей и океанов (3 мкг/дм^3) [12].

Климат района расположения указанных озёр – резко континентальный. Среднегодовое количество осадков составляет всего $100 \div 200 \text{ мм}$, а испарение достигает $1000 \div 1500 \text{ мм}$ [35]. Считается, что аккумуляция солей в бессточных котловинах является следствием недостаточности увлажнённости климата, значительного дефицита влажности воздуха и большой величины испарения. Основными типами озёр в данном регионе являются содовые, хлоридные и реже сульфатные.

Озеро Шаазгай нуур (п. 9 таблицы 1) [36-38] расположено в межгорной котловине южной части Хархиринского нагорья Северо-Западной Монголии на уровне $1696 \div 1700 \text{ м}$. К северу от озера установлено урановое рудопроявление, представленное отенитом и уранофаном. В озеро впадает река Хайгайн-Гол, питающаяся ледниками горного массива. Концентрация урана в верховьях реки невелика – $0,8 \div 0,9 \text{ мкг/дм}^3$ [35], что объясняют ледовым характером питания реки. По мере продвижения к озеру концентрация урана в речной воде на достаточно коротком участке возрастает в 20 раз, что связано с разгрузкой подземных урансодержащих вод в реку. Содержание урана в подземных водах варьирует от 40 мкг/дм^3 до 110 мкг/дм^3 . Запасы урана в озере оценены в 7,3 т [12].

Озеро Хяргас нуур (п. 21 таблицы 1) [34] – одно из содовых озёр Северо-

Западной Монголии. Воды данного озера имеют повышенные концентрации урана, приемлемые для извлечения современными технологиями. Запасы урана в озере составляют 5400 т. Авторы [36] считают, что столь существенная величина запасов урана связана с тем, что питание этого озера осуществляется за счёт двух крупнейших рек Западной Монголии (Ховд и Завхан), водосбор которых находится на территории урановорудных районов.

Менее значительные запасы урана насчитывают следующие озёра Увс-нуур (673 т), Урег-нуур (166 т), Дерген-нуур (150 т), Телмен-нуур (67 т), Айраг-нуур (37 т) Хара-Ус-нуур (28 т), Ойгон-нуур (10 т), Сангийн Далай-нуур (9,5 т).

Озеро Давсан-нуур является самым солёным озером региона, сумма солей достигает 430 г/дм³.

Большинство озёр Северо-Восточной Монголии, исследованных в работе [41], являются щелочными, пресными и солоноватыми. В пределах Еравнинско-Гусино-озёрской озёрной системы (п. 37 таблицы 1) доля сульфат-иона в озёрных водах увеличивается (вплоть до преобладания). Озёра Восточно-Монгольской (п. 38 таблицы 1) и особенно Онон-Борзинской (п. 39 таблицы 1) систем очень неоднородны по геохимическому типу вод, и в каждой из них авторы [12 стр. 431] выделяют несколько компактно расположенных групп озёр с различной геохимической спецификой.

Повышенные содержания некоторых элементов в питающих подземных водах обеспечили накопление солей в озёрах Восточной Монголии, в меньшей степени в Онон-Борзинской системе [41]. Повышенные содержания некоторых элементов в питающих подземных водах и общая геохимическая обстановка обеспечили условия их накопления в процессе эволюции озёр. Самый высокий уровень концентраций элементов характерен для озёр Восточной Монголии и Онон-Борзинской системы.

Как следует из таблицы 1, содержание урана в гидроминеральном сырье в настоящее время определено для очень ограниченного круга месторождений такого сырья. В то же время данные этой таблицы 1 показывают, что отдельные известные источники гидроминерального сырья характеризуются содержанием урана, сопоставимым с таковым в продуктивных растворах, получаемых в ряде стран при ПСВ урана. Кроме того, отдельные известные источники гидроминерального сырья характеризуются запасами урана, составляющими десятки тысяч тонн.

Поэтому особую актуальность приобретает задача проведения работ по определению содержания урана в многочисленных источниках гидроминерального сырья, расположенных на всех континентах земного шара, а также проведения оценки запасов урана в этих источниках.

1.2 Физико-химические закономерности сорбции урана из водных растворов и общие характеристики сорбентов

1.2.1 Физико-химические закономерности сорбции урана из водных растворов

На ранних стадиях развития урановой технологии единственным методом выделения урана из растворов после выщелачивания его из руд был осадительный метод, суть которого заключается в осаждении урана в виде труднорастворимых соединений [42]. Основные недостатки, свойственные этому методу – большой расход химического реагента-осадителя и сравнительно низкое содержание урана в осадке. Позднее в урановой промышленности были внедрены более прогрессивные

методы – сорбционный (ионообменный) и экстракционный [20 стр. 220, 43].

Сорбционный метод извлечения урана из пульп и растворов при переработке рудного урансодержащего сырья гидрометаллургии урана и технологии ПВ урана начал внедряться в промышленность с 1952 г. [20 стр. 224, 42]. Сущность сорбционного метода состоит в следующем. Сорбент контактирует с раствором или пульпой, содержащими извлекаемый металл. При этом происходит сорбция металла на сорбенте. Раствор или пульпа, после извлечения металла (рафинат), сбрасывается (рисунок 1). Сорбент, насыщенный извлекаемым металлом, промывается водой для удаления трудносорбируемых ионов и твёрдых механических примесей. После промывки проводится десорбция металла с сорбента (рисунок 1). Десорбцию (элюирование) проводят раствором реагента, содержащим катион или анион, который входит в состав исходного сорбента. При десорбции происходит вымывание извлекаемого металла и регенерация сорбента до первоначального его состояния. После десорбции сорбент снова возвращается на сорбцию металла (рисунок 1) [42].

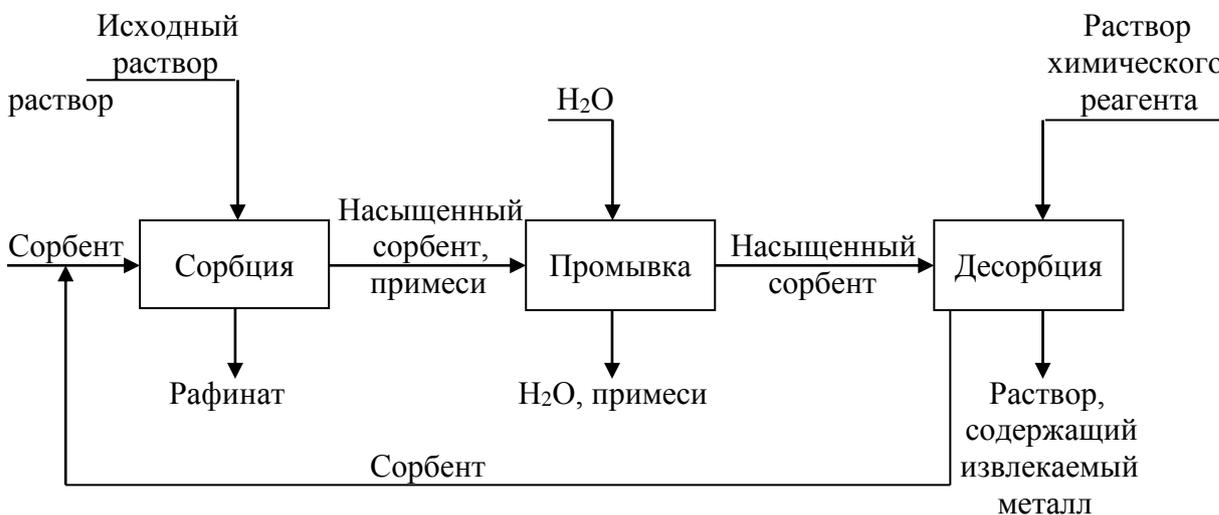


Рисунок 1 – Принципиальная схема сорбционного концентрирования металлов

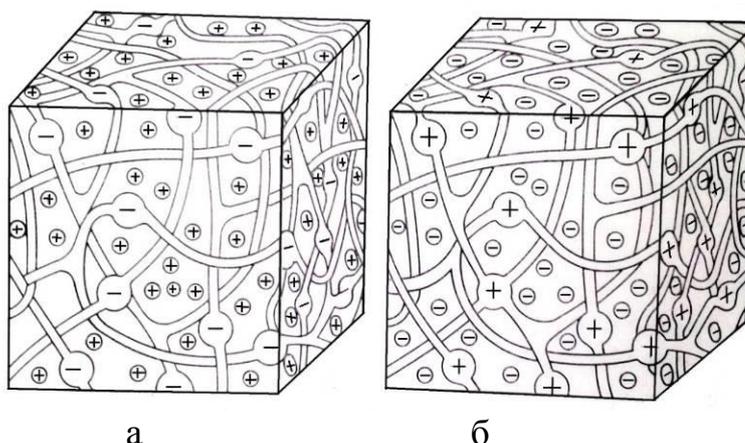
Лежащие в основе сорбции ионообменные процессы занимают важное место в атомной технологии. Кроме указанного применения для извлечения урана из растворов (пульп), получаемых при выщелачивании урановых руд, ионообменные процессы используются для полного обессоливания воды на АЭС, для улавливания радиоактивных изотопов из сточных вод атомных предприятий [20 стр. 225, 44].

Неорганические или высокомолекулярные органические иониты, практически нерастворимые в воде и водных растворах кислот, щелочей и солей, содержат ионогенные группы, способны к эквивалентному обмену ионами, растворёнными в электролите. В зависимости от вида ионогенной активной группы иониты подразделяют на классы – катиониты и аниониты [43, 45]. Существуют также биполярные иониты (амфолиты), имеющие и катионообменные и анионообменные группы [46].

В настоящее время в промышленности в качестве ионитов используют такие соединения как цеолиты, сульфогли, ионообменные смолы. Смолы получили наибольшее распространение в производстве цветных и редких металлов [43].

Макромолекула ионообменной смолы состоит из гибких переплетённых нитей

полимерных молекул, углеводородные цепи которых имеют поперечные связи, образующие сетчатую структуру, так называемую матрицу. Матрица содержит неподвижные заряженные группы, природу и количество которых можно регулировать при синтезе смол. Заряд фиксированных ионов уравнивается подвижными ионами противоположного знака (противоионами), способными вступать в ионообменные реакции с ионами, находящимися в электролите (рисунок 2) [43].



а

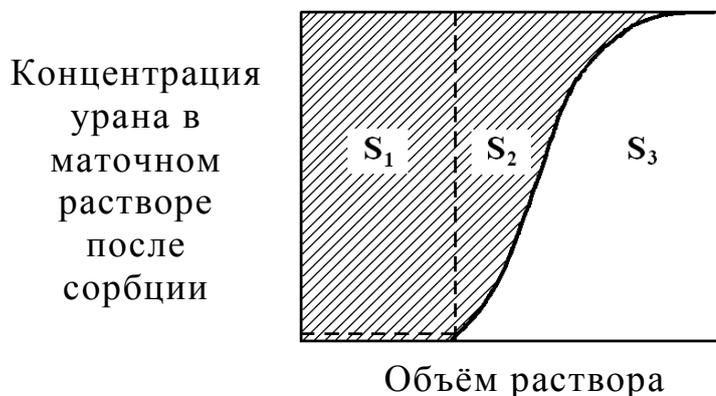
б

а – катионит, б – анионит

Рисунок 2 – Трёхмерная модель структуры ионита

Активными группами в катионитах являются: сульфогруппа ($-\text{SO}_3\text{H}$), карбоксильная группа ($-\text{COOH}$), гидроксильная группа ($-\text{OH}$) и другие, более сложные соединения. Аниониты в качестве активных групп содержат аминогруппы разной степени замещения ($-\text{NH}_2$), ($=\text{NH}$), ($\equiv\text{N}$), четвертичные аммониевые основания ($\equiv\text{N}^+$) и др.

Процесс сорбции ценных компонентов из растворов во многом характеризуется выходными кривыми сорбции (рисунок 3) [47], с помощью которых определяется ДОЕ, а также ПДОЕ. Величина ДОЕ не является постоянной и зависит от скорости пропускания раствора через сорбент, величины зёрен сорбента и состава раствора [47].



S_1 – ДОЕ; S_2 – ПДОЕ; S_3 – потери ценного компонента с маточным раствором после сорбции

Рисунок 3 – Выходная кривая сорбции

На рисунке 3 ДОЕ соответствует площади S_1 . ПДОЕ – это постоянная для данного сорбента величина. На рисунке 3 ПДОЕ соответствует площадь, ограниченная выходной кривой и осями координат ($S_1 + S_2$). Количеству ионов, прошедших через слой сорбента в фильтрат соответствует площадь S_3 .

Процесс ионного обмена и его кинетика достаточно полно изложены также в работах [18, 19, 20, 44, 48].

1.2.2 Общие характеристики сорбентов

Неорганические сорбенты

В конце XIX века многими учёными было установлено, что почвы и глины обладают поглотительной (сорбционной) способностью, которую им придают входящие в них алюмосиликаты – цеолиты. Помимо высоких ионообменных и сорбционных свойств цеолиты характеризуются термической, химической, радиационной устойчивостью, механической прочностью и необратимостью сорбции. Указанные свойства зависят от вида цеолита и особенностей его структуры [49].

По современным представлениям 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 [50].

Характерными представителями цеолитов являются: анальцит $Na[Si_2AlO_6] \cdot H_2O$, натролит $Na_2[Si_3Al_2O_{10}] \cdot H_2O$ и др. [51-55]. Появление избыточного отрицательного заряда в их кристаллической решётке связано с тем, что в кристаллической решётке кремнезёма (SiO_2) в некоторых её узлах Si^{4+} замещается на Al^{3+} при сохранении количества атомов кислорода. Избыточный отрицательный заряд компенсируется катионом Na^+ , который не имеет определённого места в кристаллической решётке. Кристаллическая решётка цеолитов жёсткая, поэтому её размер пор фиксированный и составляет $3 \div 7 \text{ \AA}$ (10^{-10} м); цеолиты служат как молекулярные сита.

Многие глины содержат монтмориллонит – $Na(K)MgAl_2[Si_{12}Al_3O_{30}(OH)_6] \cdot 2H_2O$. Он проявляет свойства как катионита, так и анионита. Глины с монтмориллонитом могут поглощать уран и другие радиоизотопы. Чистыми минеральными анионитами являются апатит – $[Ca_5(PO_4)_3]F$ и гидроксоапатит – $[Ca_5(PO_4)_3]OH$ [55].

В 1905 г. немецкий химик Ганс получил искусственные пермутиты (искусственные алюмосиликаты, по химическому составу и свойствам близкие к природным цеолитам) [19 стр. 43]. Однако первые синтетические неорганические ионообменные материалы оказались химически нестойкими в растворах кислот (щелочей) и нашли лишь ограниченное применение.

В 20-х годах XX века было найдено, что торф, бурый уголь и антрацит также обладают способностью к обмену ионов [19 стр. 45]. К тому же они оказались устойчивыми в жидких средах. В 30-х годах XX века на основе бурых углей путём их сульфирования были получены сульфоугли, превосходящие все созданные ранее минеральные сорбенты и сразу же нашедшие широкое применение для водоумягчения.

К углеродсодержащим природным материалам также относится шунгит [56, 57]. Шунгиты занимают промежуточное место между аморфными и кристаллическими формами углерода, обнаруживая признаки и тех и других веществ. Ос-

новным структурным элементом шунгита являются глобулы, представляющие собой сферические или эллипсоидальные углеродные образования размером в среднем 10 нм (10^{-9} м), внутри которых было установлено наличие пустот. Кроме внутренних пустот шунгит имеет межглобулярные пустоты (или поры).

Согласно работам [58, 59] ионообменные свойства также проявляют гидроксиды меди, никеля, цинка, циркония, ванадия, титана, магния, кобальта, кадмия, полученные осаждением из растворов, а также смешанные гидроксиды, полученные, например, совместным осаждением из растворов гидроксидов меди и никеля.

Органические сорбенты

В 1935 г. английские химики Адамс и Холмс получили синтетические ионообменные органические смолы, что стало новой ступенью в развитии теории и практики получения ионообменных материалов [60]. Полученные ими на основе различных фенолов и формальдегида ионообменные смолы обладали высокой химической и механической стойкостью. В 1944 г. Д'Алелио усовершенствовал технологию синтеза смол. Он впервые получил смолы на основе полистирола. Полученные материалы обладали более упорядоченной структурой, лучшими сорбционными, химическими и механическими характеристиками.

Получение смол в виде зёрен сферической формы дало толчок к дальнейшему увеличению масштаба их производства и использования в промышленности. Смолы устойчивы по отношению ко многим растворителям, кроме сильных окислителей и сильных восстановителей.

Используемые в сорбционной технологии ионообменные смолы классифицируют по их структуре и свойствам на ряд групп и классов [60]. По структуре иониты бывают гелевые, имеющие большую обменную ёмкость, невысокую механическую прочность (АМ, АМП, ВП-1А, ВП-3А и др.), и пористые, характеризующиеся высокой набухаемостью, лучшими кинетическими свойствами, меньшей подверженностью отравлению органическими ионами (АМ-п, АМП-п, ВП-1Ап и др.).

На сегодняшний день в ряде работ приведены сведения об использовании неорганических и органических сорбентов для сорбции урана при отработке урансодержащего рудного и гидроминерального сырья.

В настоящее время широкое распространение получили ионообменные процессы, в которых используются органические сорбенты в виде различных смол.

На горно-металлургическом заводе ТОО «Степногорский горно-химический комбинат» (Казахстан) для сорбции урана из технологических растворов применяют сорбенты-аниониты производства России (Россион-5, Россион-12 и АМ-2Б) [14]. Также на данном предприятии ведётся работа по поиску более эффективных сорбентов. В результате технологического опробования ряда новых эффективных органических сорбентов (смол) на данном комбинате рекомендованы для использования в технологии иониты марки Purolite. При концентрации урана в растворе со стадии выщелачивания сырья $1,4 \text{ г/дм}^3$, достигается извлечение урана в сорбент 98 %. Сорбционная ёмкость анионита А-600 (Purolite) по урану составила 60 мг/г смолы, что в $1,5 \div 2,0$ раза выше, чем у используемых на данном горно-металлургическом заводе российских сорбентов.

Органические сорбенты – смолы (АМ, АМП, ВП-1А, ВП-3А, АМ-п, АМП-п, ВП-1Ап, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, Россион, Дауэкс, IRA-400, Purolite и др.), в настоя-

щее время широко используются для сорбции урана при отработке урансодержащего рудного сырья и, как показано выше, характеризуются сорбционной ёмкостью по урану на уровне 30÷60 мг/г смолы. Недостаток синтетических сорбентов – их дороговизна.

Литературные данные об аппаратурном оформлении процессов сорбции урана приведены в источниках [18, 20, 42, 43, 48, 60, 61].

1.3 Промышленные способы сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов со стадии подземного выщелачивания урана

Процесс сернокислотного извлечения урана из руды при ПСВ урана представлен в работах [18, 20, 48, 62-73 и др.].

При ПСВ урана в качестве растворителя применяют кислые либо карбонатные растворы. Урансодержащий раствор (кислый или карбонатный) со стадии ПСВ используют для сорбционного извлечения из него урана с применением различных ионитов.

В карбонатной среде преобладают уранилтрикарбонатные анионы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, в сернокислых средах уран находится в виде катионов UO_2^{2+} и анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, причём, при очень низкой кислотности (рН~2,5) вследствие гидролиза образуются комплексные анионы $[\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3]^{4-}$. Кроме того, в пределах величины рН=0÷1,2 отмечается наличие катионов уранила общей формулой $\text{UO}_2(\text{OUO}_2)_n^{2+}$.

Нахождение урана в различных технологических средах в виде анионов и катионов даёт возможность в конкретных условиях использовать с большой эффективностью как аниониты, так и катиониты.

Сернокислотная технология

Технология переработки сернокислых растворов со стадии ПСВ урана приведена в работах [18, 19, 74-76] и др.

При ПСВ урана получают продуктивные растворы со слабой кислотностью (рН 1,2÷1,5), что позволяет эффективно извлекать из них уран различными анионитами с последующим использованием сорбционных маточников на стадии выщелачивания. Для ряда сильноосновных анионитов в процессе сорбции урана оптимальным значением рН является 1,5÷2,5; сильноосновные аниониты типа Ап-2-ф достаточно эффективно сорбируют уран в пределах кислотности 10÷60 г/дм³; для катионита типа СГ-1 оптимальное значение рН 2,8÷3,5 и т. д. Поэтому при сорбции урана из сернокислых сред с целью повышения эффективности сорбционного процесса производят корректировку величины кислотности или рН путём применения нейтрализующих веществ до значений, оптимальных для применяемого ионита.

При использовании сильноосновных анионитов процесс сорбции можно описать уравнением:



Конкурирующее влияние в разной степени, в зависимости от их концентрации, оказывают анионы SO_4^{2-} , HSO_4^- , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3^{3-}$, Cl^- , NO_3^- , некоторые анионные формы фосфора, мышьяка, ванадия, молибдена. Катионы железа, кальция, магния, меди, ко-

бальта, натрия и др. металлов не сорбируются. Известно, что концентрация в исходном растворе фосфат-, нитрат- или фторид-ионов 0,6 моль/л снижает ёмкость сильноосновных анионитов на 40 %, сульфат-ионы при той же концентрации на 60 %, а в присутствии хлор-ионов сорбция урана практически не идёт.

Предприятия, работающие по технологии ПСВ получают насыщенный ураном сорбент с концентрацией урана первые десятки г/дм³.

Сильное депрессирующее влияние некоторых анионов используется в процессе десорбции урана с ионита, т. е. процессу обратному сорбции.

Для эффективной десорбции урана используют реагенты, оказывающие наибольшее депрессирующее влияние при его сорбции.

Исходя из этого, для десорбции урана применяют растворы серной, азотной, соляной кислот или их смеси с хлоридами, нитратами, сульфатами натрия или аммония.

Объём урановых регенератов, получающихся при десорбции урана, на порядки меньше объёма исходных растворов и, соответственно, в такой же степени происходит концентрирование урана. Так, при переработке продуктивных растворов от ПСВ урана степень концентрирования (в зависимости от способа десорбции) составляет кратность 500÷700. Концентрирование урана десорбцией позволяет использовать осадительные методы для выделения полиуранатов, из которых получают октатриоксид урана.

Особо важная роль принадлежит выбору способа десорбции урана с насыщенных ионитов. Способ десорбции определяет степень его концентрирования и технологию последующей переработки урановых регенератов с целью получения высококачественной готовой продукции – уранового концентрата или октаоксида триурана.

Существует 7 способов десорбции урана с насыщенных ионитов в процессе переработки растворов при ПСВ урана, которые применяются в промышленной практике: вытеснительный (элюекс-процесс), нитратный, твёрдофазный, жидкофазный карбонатно-сульфатными растворами, конверсионный, экстракционный, ионообменный. Данные способы десорбции достаточно подробно изложены в работе [19 стр. 85].

Различные разновидности технологии ПСВ при их использовании для извлечения урана из разнообразных по минералогии руд позволяют получить продуктивные растворы со стадии ПСВ с содержанием урана 20÷150 мг/дм³ [73 стр. 78, 77-80]. Однако, как правило, продуктивные растворы производства по ПСВ урана имеют его концентрацию 30÷60 мг/дм³.

В Центральном рудоуправлении НАК «Казатомпром» существует следующая схема переработки продуктивных растворов ПСВ [62]. Согласно указанной схеме продуктивный раствор пропускают через слой анионита в сорбционной напорной колонне. Обеднённый до 3 мг/дм³ урана маточный раствор сорбции проходит контрольную фильтрацию на наклонных грохотах и поступает в пескоотстойник выщелачивающих растворов, откуда через центральную насосную станцию направляется на технологические узлы закисления, где доукрепляется серной кислотой и закачивается в рудное тело для выщелачивания. Далее ионит, насыщенный ураном до 25÷35 мг/г, после отмывки поступает в колонну донасыщения, где обменивается с одной третью товарного регенерата (десорбата), содержащего 40÷60 г/дм³ урана. В результате обмена ёмкость ионита по урану увеличивается до 50÷60 мг/г. При этом уран вытесняет из ионита часть

примесей, что позволяет впоследствии получить концентрат, содержащий 56 % урана. Но при этом маточный раствор сорбции колонны доукрепления содержит $1\div 2$ г/дм³ урана, что влечёт за собой необходимость усложнения технологической схемы путём установки колонны доулавливания урана.

После колонны донасыщения ионит направляется на десорбцию, которая осуществляется нитратно-сульфатными растворами, содержащими $90\div 110$ г/дм³ NO₃⁻, $70\div 110$ г/дм³ SO₄²⁻, $0,5\div 0,9$ г/дм³ урана при pH = $0,8\div 1$.

Товарный регенерат ($40\div 60$ г/дм³ урана) поступает в отстойник. Верхний слив отстойника в количестве одной трети от всего объёма товарного регенерата направляется в колонну донасыщения, а средний слив ($2/3$ объёма) – в каскад осаждения «жёлтого кека».

После десорбции ионит приходит в колонну денитрации, где нитрат-ион вытесняется сульфатным раствором ($40\div 60$ г/дм³ SO₄²⁻, $5\div 6$ г/дм³ NO₃⁻ при pH= $0,5\div 0,8$), а затем колонну конверсии в SO₄²⁻-форму, где ионит обрабатывается маточными растворами сорбции ($15\div 20$ г/дм³ SO₄²⁻ при pH= $1,5\div 1,9$). После этого ионит возвращается в голову системы на сорбцию урана из продуктивных растворов.

Приведённая схема сорбционно-десорбционного процесса позволяет получить товарный регенерат с более высокой концентрацией урана, а также решить проблему вытеснения части примесей ураном. Однако данную схему считают нерациональной ввиду её «пересыщения» колонной донасыщения и доулавливания урана. В связи с чем предлагают экстракционную очистку товарного регенерата раствором этил-гексилфосфорной кислоты, ТБФ в разбавителе с последующей твёрдофазной рекстракцией раствором бикарбоната аммония. Полученная водная фаза – пульпа с кристаллами аммоний уранилтрикарбоната, направляется на фильтрацию. Промытые кристаллы прокаливаются в барабанной вращающейся печи.

Карбонатная технология

Авторы [19 стр. 68] приводят описание технологии переработки продуктивных растворов со стадии ПСВ урана карбонатными растворами.

ПСВ урана с использованием карбонатных растворов применяется при наличии в исходном сырье значительного количества карбонатов кальция и магния. Уран в карбонатной среде находится в виде трикарбонатного анионного комплекса [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻, который достаточно эффективно сорбируется сильноосновными анионитами АМ, АМП, АВ-17, ВП-1Ап, Дауэкс-1, Амберлит IPA-400 и др.

Для сорбции урана из карбонатных продуктивных растворов оптимальное значение их pH составляет $10,0\div 10,5$, а концентрация соды в данных растворах – не более 50 г/дм³.

Определяющими факторами сорбционного извлечения урана являются его концентрация в исходном растворе, а также наличие и концентрация анионов, оказывающих десорбирующее влияние – сульфаты, нитраты, хлориды. Карбонат- и бикарбонат-ионы являются конкурентными анионами, снижающими ёмкость ионитов по урану. Сорбционное извлечение урана из карбонатных сред является достаточно селективным процессом.

Десорбция урана проводится растворами хлорида или нитрата натрия.

1.4 Промышленные способы сорбционного извлечения урана из растворов гидрометаллургического выщелачивания урана

Процесс сернокислотного выщелачивания урана из рудного сырья в гидрометаллургии урана представлен в работах [18, 19, 42, 43, 45 и др.].

Классификация урановых руд по содержанию урана предусматривает [48] сорт I (очень богатая руда, содержащая >1 % масс. урана), сорт II (богатая руда, содержащая 1÷0,5 % масс. урана), сорт III (средняя руда, содержащая 0,5÷0,25 % масс. урана), сорт IV (рядовая руда, содержащая 0,25÷0,09 % масс. урана), сорт V (бедная руда, содержащая от 0,09 % масс. урана до нижнего промышленного предела).

В качестве побочного продукта уран извлекается из руд, содержащих 0,01÷0,015% урана (например, из золотоносных конгломератов Витватерсранда, ЮАР) и даже 0,006÷0,008% (фосфориты Флориды, США) [81, 82].

В 1950-1960-х годах была разработана и получила широкое применение технология сорбционного извлечения урана при переработке рудного сырья в гидрометаллургических урановых производствах. Данный технологический процесс отличается высокой производительностью, селективным извлечением урана на смоле. Технология сорбционного извлечения урана предусматривает замкнутую схему водооборота, исключающую сбросы в открытую гидрографическую сеть [62].

В гидрометаллургии урана применяется кислотное или карбонатное выщелачивание урана из рудного сырья.

Сернокислотная технология

Обычно в результате сернокислотного выщелачивания получают растворы, содержащие, г/дм³: 0,6÷1,7 U; 0÷5 V₂O₅; 2,7÷7 F_{общ}; 1÷12 Al; 0,08÷0,4 TiO₂; 30÷40 SO₄²⁻; 1,2÷1,4 PO₄³⁻ [43]. Из таких растворов можно выделить уран в осадок, в котором будет содержаться до 8 % U. Однако методы сорбционной и экстракционной очистки растворов от примесей, которые в настоящее время используют на стадии переработки растворов, позволяют получать более чистые концентраты урана, в большей степени очищенные от примесей [43].

Достаточно подробно процесс сорбционного извлечения урана из кислых растворов со стадии выщелачивания рудного сырья описан Матвеевым Ю.Н. и Стрижко В.С. [43]. В урановой промышленности применение ионообменной технологии на базе ионитов обусловлено тем, что уран в растворах после выщелачивания находится в виде различных комплексных анионитов уранила [UO₂(SO₄)₂]²⁻, [UO₂(SO₄)₃]⁴⁻ (в сернокислой среде) и [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ (в карбонатной). В этом случае процесс сорбции описывается уравнениями:



Важно отметить, что при десорбции требуется не только выделить уран из фазы смолы в раствор, но и сконцентрировать его в максимально малом объеме. В производственной практике, как правило, объем растворов после десорбции значительно меньше объема исходных растворов, что позволяет эффективно сконцентрировать уран в регенерате, из которого уран обычно осаждают аммиа-

ком, NaOH или MgO. После отделения фильтрацией осадка диураната десорбирующий раствор, подкислив, используют для повторной регенерации.

В настоящее время в урановой промышленности для сорбционной технологии используют аппараты с неподвижным слоем смолы для осветлённых растворов и аппараты с подвижным слоем смолы для извлечения урана из пульпы.

В своё время сорбцию урана из растворов в аппаратах с фиксированным слоем смолы широко применяли на заводах в ЮАР, где перерабатывали хвосты 27 золотоизвлекающих фабрик. Эти заводы использовали схему (рисунок 4) [43], типичную для сорбции урана из осветлённых растворов, по которой сорбцию урана осуществляли в колоннах с фиксированным слоем смолы, выполненных из стали и затем гуммированных, высотой 3,65 и диаметром 2,13 м. Скорость пропускания растворов при сорбции достигала 300 дм³/мин.

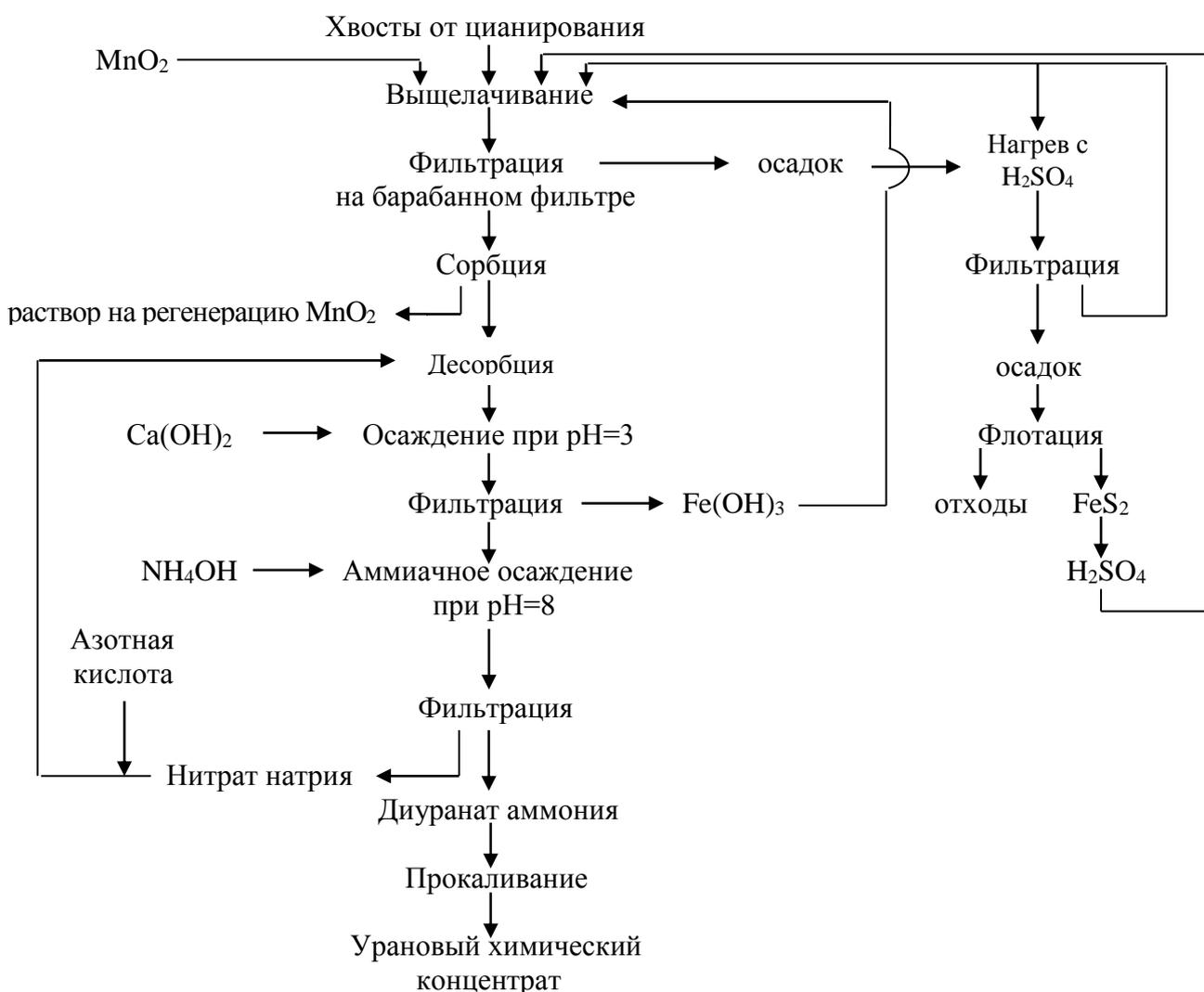


Рисунок 4 – Технологическая схема извлечения урана на заводах ЮАР

При такой схеме достигается комплексная переработка сырья. Тем не менее, из-за серьёзных недостатков таких схем в настоящее время их считают устаревшими. Основными недостатками их считают большие капитальные затраты на сложное кислотоупорное оборудование (не менее 25 % всех капи-

тальных затрат); большие эксплуатационные расходы в цикле фильтрации (около 20 % стоимости всего передела); повышенные потери урана в результате неполного отделения растворов и удерживания урана кеком на стадии фильтрации. Поэтому в настоящее время урановые заводы переходят на схемы, предусматривающие извлечение урана сорбцией непосредственно из пульпы.

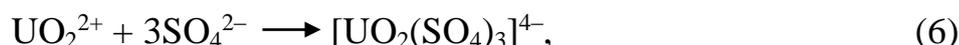
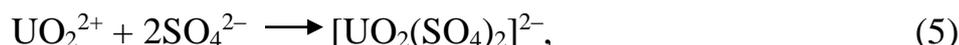
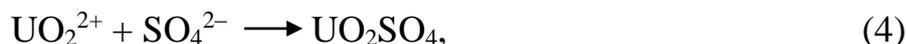
Составы исходного раствора перед сорбцией и получаемого химического концентрата по этой схеме приводятся в таблице 2 [43 стр. 165].

Таблица 2 – Составы исходного раствора перед сорбцией и получаемого химического концентрата

Продукт технологии	Содержание компонентов, г/дм ³ (% масс.)							
	U ₃ O ₈	SO ₄ ²⁻	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO
Исходный раствор	0,26	42,50	6,01	11,61	1,50	1,10	3,60	0,58
Концентрат	(94,60)	(0,39)	(1,86)	(0,18)	(1,86)	(1,92)	(0,15)	(1,56)

Тураев Н.С. и Жерин И.И. [18 стр. 154] приводят следующую сорбционную технологию извлечения урана в гидрометаллургических урановых производствах при переработке кислых растворов со стадии выщелачивания рудного сырья.

Авторами [18 стр. 154] отмечается, что уран в сернокислых растворах может находиться в виде катиона уранила, недиссоциированной молекулы уранилсульфата и в виде сульфатных комплексов анионов, соотношение между которыми зависит от концентрации сульфат-ионов и ионов уранила в соответствии с реакциями:



Можно считать, что в растворе существует подвижное равновесие:



Следовательно, для извлечения урана можно применить и катиониты, которые будут извлекать катион уранила, и аниониты, которые будут извлекать анионные комплексы, главным образом, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$.

По мере удаления ионов UO_2^{2+} или $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ из растворов в ионит будет наблюдаться сдвиг равновесия в растворе в сторону извлекаемого иона.

По данным [48 стр. 249, 253] содержание урана в насыщенном сорбенте оценивается первыми десятками г/дм³ и иногда достигает ~200 г/дм³.

Карбонатная технология

В США использовали для извлечения урана из карбонатных растворов сильноосновный анионит IRA-400 (аналог этой смолы – АМ).

В связи с большим зарядом карбонатного комплексного аниона процесс извлечения урана идет селективно:



Однозарядный анион алюмината практически не сорбируется. При избытке соды практически не сорбируются ванадат-ион и фосфат-ион. Ёмкость смолы по урану падает с увеличением избыточной концентрации соды в исходном растворе, что объясняется конкуренцией карбонат-иона:



Снижение ёмкости смолы IRA-400 (полная ёмкость 3,33 мг-экв/г) от повышения концентрации соды при исходной концентрации раствора 0,5 г/дм³ по октатриоксиду урана можно проиллюстрировать таблицей 3 [18 стр. 179].

Таблица 3 – Зависимость ёмкости по урану анионита IRA-400 от концентрации соды

Концентрация Na ₂ CO ₃ , г/дм ³	1	5	10	30	50	100
Ёмкость по урану, мг U ₃ O ₈ /г	274	200	191	163	130	100

При остаточной карбонатности 20÷40 г/дм³ ёмкость по урану составляет 140÷175 мг U₃O₈/г смолы, что несколько больше, чем для сильноосновных смол при извлечении урана из сернокислых растворов. Присутствие соды, хотя несколько снижает ёмкость по урану, но зато способствует вытеснению из смолы ванадат- и фосфат-ионов. Обеднённый раствор после сорбции урана можно повторно использовать для карбонатного выщелачивания. Десорбция урана производится 2М раствором NaCl или NaNO₃, содержащим 5 г/дм³ Na₂CO₃. Концентрация урана в товарном регенерате составляет ~25 г/дм³, что примерно в 50 раз больше, чем в исходном растворе. Из товарного регенерата путём химического осаждения можно получить концентрат, содержащий более 90% октатриоксида урана.

Следует отметить, что растворы, получаемые при регенерации анионитов по кислотной и карбонатной линиям, по содержанию урана и примесей близки друг к другу. Тем самым нивелируется такое преимущество карбонатного выщелачивания, как его селективность. Поэтому кислотное выщелачивание имеет более широкое распространение, чем карбонатное. Кислотное выщелачивание применяется для вскрытия всех руд, кроме высококарбонатных, кислотное выщелачивание которых требует слишком большого расхода серной кислоты.

На большинстве американских и канадских заводов после карбонатного выщелачивания уран осаждался едким натром [18 стр. 186, 83]. Ионнообменное извлечение урана из карбонатных растворов в контейнерных аппаратах использовалось на заводе «Монтиселло», а также на заводе «Моаб». В процессе ре-

конструкции завода отказались от сорбции из карбонатных пульп и перешли на прямое осаждение урана сначала едким натром, а на втором этапе безводным аммиаком с добавлением пероксида водорода.

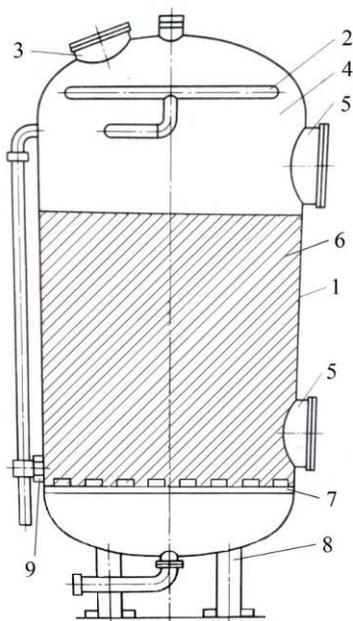
Аппаратурное оформление процесса сорбции урана из растворов и пульп в гидрометаллургии урана

Для извлечения урана из растворов могут быть использованы как динамические, так и статические условия его сорбции, тогда как для извлечения урана из пульп могут быть использованы только статические условия сорбции урана [43 стр. 186, 47]:

– в первом случае используются колонны с фиксированным слоем сорбента (через который пропускают урансодержащий раствор) либо применяют пачуки (в которых смола контактирует с урансодержащим перемешиваемым раствором);

– во втором случае для контакта урансодержащей пульпы с сорбентом могут быть использованы только указанные выше пачуки.

Аппарат с фиксированным слоем смолы состоит из корпуса, распределительного устройства, системы трубопроводов и контрольно-измерительной аппаратуры (рисунок 5) [43 стр. 185]. Корпус обычно изготавливают из рядовых сортов стали, футерованных кислотостойким кирпичом, или из титана.



- 1 – корпус колонки; 2 – верхнее распределительное устройство;
3 – отверстие для загрузки ионита; 4 – водная подушка; 5 – лаз;
6 – ионит; 7 – нижнее распределительное устройство; 8 – опорные лапы;
9 – люк для разгрузки колонны

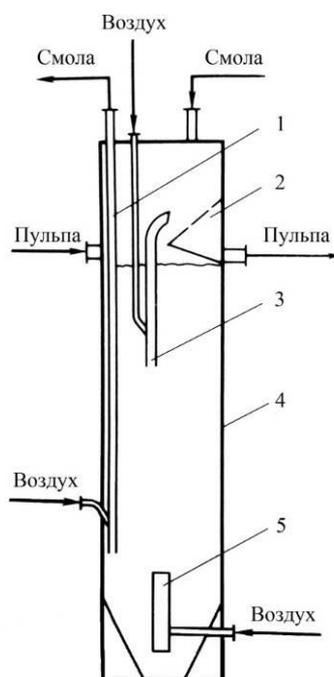
Рисунок 5 – Принципиальная схема конструкции ионообменной установки с фиксированным слоем смолы

Распределительные устройства служат для равномерного распределения раствора по сечению колонны и препятствуют уносу зёрен ионита. В настоящее время в качестве распределительных устройств используют ложные днища, а

также трубчатые устройства различных конструкций. Загрузка ионитов, как правило, не превышает $2/3$ полного объёма колонны. Оставшийся свободный объём служит для взрыхления, промывки и разделения ионитов.

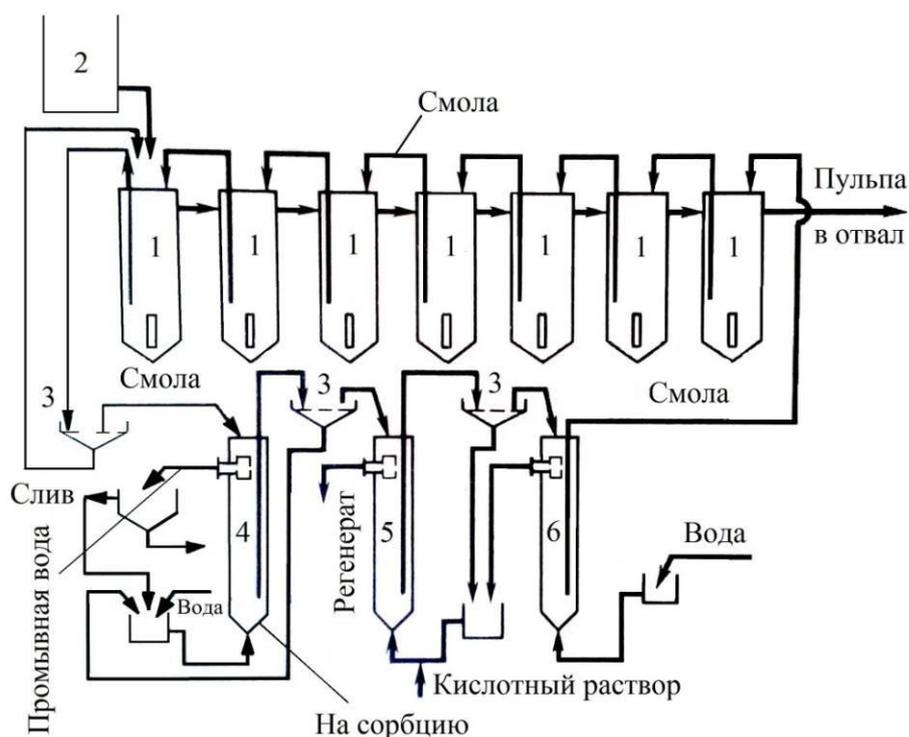
Основным недостатком аппаратов такого типа является то, что в них можно подавать только осветлённые растворы, т. е. растворы, очищенные от твёрдых частиц. Поэтому перед сорбционным циклом после выщелачивания такие растворы обязательно должны проходить стадию фильтрации или декантации, что существенно повышает затраты на передел. Кроме того, поскольку полное выделение твёрдого из растворов в производственных условиях, как правило, не достигается, некоторая часть шламов совместно с растворами попадает в цикл ионного обмена и в процессе фильтрации растворов через слой ионитов осаждается в нём. Поэтому после окончания сорбционного цикла ионит перед снятием с него целевого компонента (перед регенерацией ионита) необходимо отмыть от шламов, что происходит в результате пропускания воды через слой ионита в направлении, обратном движению основного раствора. Из-за этих недостатков аппараты с фиксированным слоем смолы используют ограниченно, особенно после разработки различных аппаратов с подвижным слоем смолы.

Среди аппаратов с подвижным слоем смолы, которые способны работать с пульпами наибольшее распространение в металлургии урана, редких и благородных металлов получили аппараты с пневматическим перемешиванием. На рисунке 6 [43, 47] представлен вариант конструкции такого аппарата типа «пачук» и технологическая схема непрерывного сорбционно-десорбционного цикла переработки пульпы в пачуках (рисунок 7) [43].



1 – аэролифт для транспортирования смолы; 2 – разделительный элемент;
3 – аэролифт для транспортирования пульпы; 4 – корпус; 5 – аэролифт для перемешивания пульпы

Рисунок 6 – Схема пачука для непрерывного процесса сорбции из плотных пульп



- 1 – пачуки; 2 – распределитель пульпы; 3 – грохоты; 4 – колонка отмывки смолы от пульпы; 5 – колонка десорбции; 6 – колонка отмывки десорбирующего раствора от смолы

Рисунок 7 – Схема непрерывного сорбционно-десорбционного процесса переработки плотных ураново-рудных пульп в пачуках

Как видно из этих рисунков, транспортирование смолы из аппарата в аппарат осуществляется по принципу противотока по отношению к пульпе, что уменьшает единовременную загрузку ионита в процесс. Для перемешивания и транспортирования используют аэролифты – наиболее экономичные и простые устройства. Применение системы пачуков в сорбционно-десорбционном цикле можно считать наилучшим аппаратурным оформлением процесса ионообменной переработки пульпы.

1.5 Известные предложения по сорбционному извлечению урана из техногенного и гидроминерального сырья

В доступной литературе известно ограниченное число работ [11-17], в которых предложена технология извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья. Интерес исследователей к проблеме вовлечения в переработку урансодержащего техногенного и гидроминерального сырья объясняется тем, что указанные виды сырья характеризуются огромными запасами урана, а также тем, что техногенное и гидроминеральное радиоактивное сырьё представляет экологическую опасность для окружающей среды.

В работе [17 стр. 35] представлены результаты сорбционного извлечения урана из шахтных ($20 \div 25$ мг/дм³ урана) и технических вод ($10 \div 70$ мг/дм³ урана)

месторождения Киик-Тал и пос. Табошар (Республика Таджикистан) с использованием скорлупы урюка. Согласно предложенному способу сорбции урана предварительно измельчённую до +1 мм – 80%, и -1мм – 20% скорлупу урюка размещают в сорбционную колонку, через которую постоянно пропускают определённый объём растворов. Маточные растворы сорбции, очищенные от урана в пределах ПДК, передаются на хозяйственные нужды.

Далее насыщенный сорбент сушат и одновременно обжигают до полного выгорания при температуре 500 °С. Шлаки с оксидом урана выщелачивают серной кислотой с добавлением окислителей (азотной кислоты, пиролюзита и трёхвалентного железа). Затем после полного выщелачивания шламов весь объём фильтруют в разных фильтрах-прессах. Фильтрат (регенерат) собирают в реактор с мешалкой. Шламы в фильтр-прессах как отходы направляют на хвостохранилище.

Из отфильтрованного регенерата уран осаждают аммиачной водой. После завершения процесса осаждения весь объём в реакторе фильтруют на рамных фильтр-прессах, маточники отправляют на хвостохранилище, а жёлтый кек направляют в печи для прокалики до закиси-оксида урана. После прокалики при 500 °С в течение 1 ч, был получен жёлтый кек с содержанием урана 6,99%. Насыщение урана на скорлупе небольшое (в пределах 1,2÷1,7 мг на 1 г скорлупы). Данное значение сравнимо со средним содержанием урана в руде. Однако, кроме накопления урана в сорбенте данным способом, решается проблема очистки всех урансодержащих вод от урана в труднодоступных местах в горных районах по всей территории Таджикистана.

Как было показано выше (п. 1.1 раздела 1), воды озёр Северо-Западной и Восточной Монголии имеют повышенные содержания урана. Их поликомпонентный состав вызывает необходимость комплексной переработки данного гидроминерального сырья для извлечения урана и других компонентов [12 стр. 432]. Высокие по сравнению с морской водой концентрации урана в озёрах предполагают использование сорбционных методов для его концентрирования. В работе [12 стр. 433] показана возможность сорбционного извлечения из воды озера Шаазгай-нуур (п. 9 таблицы 1) с применением анионитов АМ-П, Purolite А-400, Purolite А-560, а также гидроксида железа, который был получен гальванокоагуляционным методом. На основании полученных результатов авторами была предложена схема (рисунок 8) [12 стр. 433] переработки вод озёр данного региона, заключающаяся в следующем.

На первом этапе процесса озёрная вода подвергается очистке от механических примесей и извлечению из неё урана с помощью анионитов. Сорбция урана происходит в форме карбонатных комплексов уранил-иона. Десорбция урана из анионита осуществляется с использованием водного раствора хлорида натрия. Образующиеся элюаты, содержащие 40÷60 мг/дм³ урана перерабатываются с применением известных в гидрометаллургии урана приёмов. Озёрные воды после извлечения из них урана подвергаются гелиоконцентрированию в 20÷30 раз с выделением основной части солей натрия в твёрдую фазу. Оставшиеся в маточном растворе литий, бром, йод и бор могут быть извлечены из маточных растворов с помощью известных приёмов, которые применяются при переработке минерализованных вод.

Авторами [13 стр. 440, 40 стр. 63] исследована возможность применения волокнистого сорбента ФОРПАН, представляющего собой волокно со слабокислотными свойствами, для извлечения урана из модельной карбонатсодержащей воды Каспийского моря.



Рисунок 8 – Схема комплексной переработки минерализованных вод

Что касается сорбции урана неорганическими сорбентами, то авторы работ [49, 51-55, 57, 58, 60], приводят сведения по сорбции урана природным цеолитом, а также искусственно полученными гидроксидами металлов и смесями гидроксидов металлов.

В ОАО «НЗХК» для снижения содержания урана в сбросных растворах уранового производства исследовали [15 стр. 61, 16 стр. 118] применимость неорганических сорбентов марки «Термоксид» Т-3А, Т-5 и Т-52 на основе гидроксидов титана и фосфатов циркония. В качестве рабочих растворов использовали модельные сбросные растворы экстракционных рафинатов и аммиачных маточных растворов уранового производства ОАО «НЗХК». ДОЕ по урану для Т-3А при рН 3,5 составила 2,7 мг/г, а степень десорбции составила 92,2 %.

Исследуемые сорбенты показали высокую селективность и хорошие динамические характеристики при сорбционном извлечении урана из указанных растворов. По результатам исследований данные неорганические сорбенты авторы [15, стр. 62] рекомендовали к применению на стадии доочистки рафинатов.

Природные цеолиты применяют в области охраны окружающей среды, например, при очистке промышленных сточных вод от тяжёлых металлов, нефтепродуктов, фенола, аммония и радиоактивных элементов [49 стр. 70]. Способность цеолитов и цеолитсодержащих пород эффективно поглощать и удерживать радионуклиды показана во многих работах [51-55].

В работе [49 стр. 71] исследовали сорбцию урана, тория и радия, а также прочность их поглощения цеолитовыми породами, залегающими на территории Республики Коми (Россия). Авторы данной работы исходили из следующего.

Помимо высоких ионообменных и сорбционных свойств цеолиты характеризуются термической, химической, радиационной устойчивостью, механической прочностью и необратимостью сорбции. Указанные физико-химические

свойства во многом зависят от вида цеолита и особенностей его структуры: размера входных окон каркаса, объёма полостей, отношения Si/Al, состава и положения катионов. При необходимости очистки больших объёмов радиоактивно загрязнённых вод преимуществами природных цеолитов перед синтетическими сорбентами являются их дешевизна в сочетании с достаточно высокими сорбционными характеристиками, а также широкая распространённость.

Минерализация цеолитовых пород, залегающих на территории Республики Коми представлена анальцимом и клиноптилолитом. Хотя по содержанию цеолитов (от первых процентов до 20÷30 %) породы относятся к бедным, их следует рассматривать как сорбционное сырьё смешанного состава, поскольку цеолиты ассоциируют с глинистыми минералами, которые содержатся в количестве от 50 до 70 % и также обладают сорбционными свойствами.

Опробованные в работе [49] анальцимсодержащие породы характеризуются высоким содержанием глинистой составляющей (50÷70 %). Породы пропитаны оксидами и гидроксидами железа, в них присутствуют также кварц (10÷30 %), анальцим (1÷30 %), полевые шпаты (2÷10 %), карбонаты (2÷5 %), пирокластический материал. Глинистые минералы представлены неупорядоченной, в основном разбухающей, смешанослойной фазой (иллит-сметтит, иллит-хлорит), в незначительном количестве – каолинит и хлорит.

Использованные для исследований [49 стр. 72] клиноптилолитсодержащие породы представлены кварцем, хлоритом, иллитом, смешанослойной фазой (хлорит-сметтит, иллит-сметтит), клиноптилолитом, полевым шпатом.

Установлено, что в отношении урана наилучшие сорбционные свойства проявляют анальцимсодержащие породы (таблица 4) [49 стр. 72].

Таблица 4 – Результаты сорбции урана из раствора нитрата уранила анальцимом и цеолитсодержащими породами

Тип цеолитсодержащих пород	Образец	Содержание в исходном растворе, 10^{-6} г	Содержание в растворе после сорбции, 10^{-6} г	Степень извлечения, %
Клиноптилолитсодержащая	Образец 1	24	5,3	77,9
	Образец 2	24	5,9	75,4
	Образец 3	24	6,9	71,3
	Образец 4	24	4,6	80,8
Анальцимсодержащая	Образец 1	24	0,35	98,5
	Образец 2	24	0,2	99,2
	Образец 3	24	0,08	99,7
	Образец 4	24	0,25	98,9
	Образец 5	24	0,24	99,0
Анальцим	Образец 1	24	10,7	55,4

Как следует из таблицы 4, указанные породы сорбируют из раствора нитрата уранила от 98,5 до 99,7 % урана, в то время как клиноптилолитсодержащие – от 71,3 до 80,8 % урана, а анальцимом из раствора извлекается чуть более 50 % урана.

Относительно использования гидроксидов металлов для сорбции урана из растворов следует иметь в виду, что многие гидроксиды обладают высокой сорбционной активностью по отношению к ионам урана в различных растворах электролитов.

Далее приведены некоторые сорбционные характеристики гидроксидов металлов.

1.6 Использование гидроксидов металлов для извлечения урана из разбавленных растворов

Изучению неорганических ионитов на основе гидроксидов, играющих важную роль в радиохимии, хроматографии, катализе, дезактивации и очистке сточных вод, геохимии, выделении микроколичеств элементов, в частности, из морских вод, уделяется большое внимание. Химизму и механизму сорбции элементов гидроксидами металлов посвящён ряд обзоров [84-89]. Однако природа сорбционных процессов остаётся до конца не выясненной. Ниже рассмотрены наиболее важные современные представления о химизме и механизме взаимодействия в системах «гидроксид-сорбат», а также литературные сведения по синтезу, строению, свойствам гидроксидов и неорганических ионитов на их основе.

В работе [59 стр. 214] приведены результаты сорбции урана (VI) из 0,01 н. нитратных, хлоридных, сульфатных и фторидных растворов гранулированными гидроксидами никеля, цинка, меди, и др. Поэтому экспериментальные данные, представленные в работе [59 стр. 214], могут представлять интерес для разработки технологии сорбционного извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья, а также для создания способов получения гидроксидсодержащих сорбентов для извлечения урана из указанного сырья.

Авторами работы [59 стр. 215] экспериментально установлен ряд зависимостей:

1) зависимость влияния pH на сорбцию ионов урана из 0,01 н растворов UO_2F_2 , UO_2SO_4 , $UO_2(NO_3)_2$, UO_2Cl_2 , $(NH_4)_2UO_2(CO_3)_3$ гидроксидами никеля, меди и цинка;

2) зависимость влияния концентрации NH_4F , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 и NH_4Cl на сорбцию ионов урана (гидроксидами никеля, меди и цинка) соответственно из 0,01 н растворов UO_2F_2 , UO_2SO_4 , $UO_2(NO_3)_2$ и UO_2Cl_2 ;

3) зависимость влияния концентрации $UO_2(NO_3)_2$ в растворе на сорбцию в статических условиях гидроксидами цинка, меди и никеля при контакте раствора с гидроксидами в течение 3 и 10 суток.

Гидроксиды двухвалентных металлов (Ni, Cu, Zn) являются катионитами, способными сорбировать ионы урана как в форме гидроксикомплексов, так и в форме UO_2^{2+} . Согласно данным авторов [59] катионообменная функция указанных гидроксидов проявляется в значительной степени в нейтральных и щелочных средах. При сорбции урана из растворов $UO_2(NO_3)_2$ с pH 4÷5 ёмкость гидроксидов уменьшается в ряду: $Zn(OH)_2 > Cu(OH)_2 > Ni(OH)_2$. Аналогичная зависимость наблюдается при сорбции из растворов UO_2F_2 и UO_2SO_4 (pH 4÷5), то ёмкость гидроксидов уменьшается в ряду: $Zn(OH)_2 > Cu(OH)_2 > Ni(OH)_2$.

Присутствие в растворе постороннего электролита в виде аммонийных солей заметно снижает сорбируемость урана в области малых добавок (до 0,1 г-экв/дм³)

электролита. При содержании аммонийной соли сверх указанного значения сорбируемость остаётся практически неизменной. Из четырёх исследованных электролитов $[\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{NH}_4\text{F}, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ наибольшее влияние на сорбцию урана оказывает фтористый и серноокислый аммоний. В присутствии этих солей уран находится в анионной форме, что препятствует сорбции урана на указанных гидроксидах.

Гидроксид никеля обладает стабильностью сорбционных свойств после выдержки в течение длительного времени. Изменение ёмкости в процессе старения, как следует из таблицы 5, значительно у гидроксидов меди и цинка. При их старении происходит дегидратация, а, следовательно, уменьшение концентрации активных ОН-групп.

Таблица 5 – Влияние «старения» гидроксидов двухвалентных металлов на сорбцию ионов урана из 0,01 н растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

Гидроксид	Сорбируемость, мг-экв $\text{UO}_2^{2+}/\text{г}$							
	0,0	0,5	1,0	3,0	7,0	15,0	30,0	60,0
Время выдержки ионита, сутки	0,62	0,06	0,60	0,60	0,56	0,52	0,50	0,50
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1,71	1,20	0,90	0,70	0,50	0,40	0,40	0,25
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	1,51	0,10	0,70	0,50	0,35	0,30	0,30	0,15
$\text{Cu}(\text{OH})_2$								

Перспективным является использование смешанных гидроксидов [59]. Правильно подобранная композиция позволяет значительно повысить сорбционные свойства сорбента и улучшить его эксплуатационные характеристики. Индивидуальный гидроксид никеля, обладая химической устойчивостью, имеет низкую сорбционную активность по отношению к урану, тогда как гидроксид меди (II) имея высокую сорбционную способность по отношению к урану, химически неустойчив. Смешанный гидроксид меди и никеля устойчив к старению, селективно и количественно сорбирует уран из разбавленных растворов. В результате применения данного смешанного гидроксида меди и никеля для извлечения урана из морской воды был получен концентрат урана, содержащий 3,7 % урана; десорбция урана из насыщенного сорбента проведена 1М раствором карбоната натрия (достигнутая степень десорбции составила 90 %) [58, 59]. Результаты данных работ послужили основанием для применения смеси гидроксидов меди и никеля, а также гидроксида цинка при исследовании процесса сорбции урана из техногенного и гидроминерального сырья, использованного в данной работе.

При работе над диссертацией также использованы литературные данные, представленные в источниках [90-102].

В качестве сорбентов для извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья в данной диссертации использованы природные шунгит и цеолит, а также техногенный фосфогипс (раздел 2 (2.1)) и композиции этих сорбентов с гидроксидами меди, никеля и цинка (раздел 2 (2.2)).

В разделе 2 диссертации приведены результаты экспериментальных исследований по получению композиций указанных сорбентов (раздел 2 (2.2)) и изучению их физико-химических характеристик (раздел 2 (2.3)).

Выбор шунгита, цеолита, апатитсодержащего фосфогипса и гидроксидов

меди, никеля и цинка в качестве ионитов для сорбции урана сделан на основании материалов, представленных выше в п. 1.2.2 и п. 1.6 раздела 1 диссертации. При выборе данных ионитов в качестве объектов исследований учитывалось, что фосфогипс обладает вяжущими свойствами, поэтому он мог быть использован для изготовления гранул композиций из указанных ионитов.

Также при выборе шунгита, цеолита и фосфогипса в качестве объектов диссертационных исследований учитывалось, что они являются дешёвыми материалами по сравнению с ионообменными смолами и имеются в больших объёмах в Казахстане и других странах. Кроме того, природные шунгит и цеолит выбраны для проведения диссертационных исследований, исходя из соображений экологической безопасности производств урановых концентратов из гидроминерального сырья.

Исследования по сорбции урана из техногенного и гидроминерального сырья в данной диссертации проводились с использованием сбросных растворов АО «УМЗ», подземной и озёрной вод Восточно-Казахстанского региона.

В разделах 2–4 диссертации приведены полученные нами результаты экспериментальных и теоретических исследований:

1) по сорбции урана из модельного урансодержащего раствора с концентрацией от 5 мг/дм³ до 1665 мг/дм³ (разделы 2 и 3 диссертации);

2) по сорбции урана из сбросных растворов уранового производства АО «УМЗ» с концентрацией урана 10–14 мг/дм³ (раздел 3 диссертации);

3) по сорбции урана из подземной воды и продуктов ее разбавления, характеризующейся содержанием урана от ~246 мкг/дм³ до ~829 мкг/дм³ (раздел 4 диссертации);

4) по сорбции урана из воды озера Алаколь со среднестатистической концентрацией по урану 15 мкг/дм³; данная концентрация получена по результатам анализа 7-ми проб воды указанного озера, отобранных из различных точек его северного побережья в период с 2013 по 2016 г. г., в которых содержание урана варьировалось от ~10 мкг/дм³ до ~27 мкг/дм³ (раздел 4 диссертации)

(более полный химический анализ растворов, указанных в пунктах 3) и 4), приведён в разделе 4);

5) по десорбции урана из насыщенных ураном сорбентов (разделы 2–4).

В разделе 5 приведены общие рекомендации по аппаратурному оформлению процессов сорбции–десорбции урана при переработке опробованных техногенных и гидроминеральных растворов.

В Приложении А приведены результаты патентных исследований по теме диссертации, а в Приложении Б – данные об использованных в работе современных физико-химических методах анализа исходного урансодержащего сырья, продуктов его переработки и сорбентов.

Выводы по разделу 1

Результаты литературного обзора по теме диссертации позволяют сделать ряд выводов.

1. Урансодержащие техногенные и гидроминеральные растворы являются важным сырьевым источником урана, т. к. содержание урана в этом сырье может достигать от нескольких мг/дм³ до нескольких десятков мг/дм³, а запасы урана в данном сырье, учитывая океанические воды, оцениваются огромными объёмами. Такими ис-

точниками урана в настоящее время, в частности, являются сбросные растворы уранового производства АО «УМЗ» и подземная вода, используемая ТОО «Казцинк». В перспективе могут представлять интерес гидроминеральные источники, содержащие первые десятки мкг/дм³ урана, например, вода озера Алаколь. Таким образом, объектами исследования в данной диссертации выбраны сбросные урансодержащие растворы АО «УМЗ», а также указанные подземные и озёрные воды.

2. Рассмотрены физико-химические закономерности процесса сорбции урана из водных растворов и характеристики неорганических и органических сорбентов для извлечения урана из водных растворов. Недостатками органических сорбентов является их дороговизна.

3. В технологиях подземного и гидрометаллургического выщелачивания урана из рудного сырья для сорбции урана из растворов и пульп в настоящее время применяются смолы с сорбционной ёмкостью по урану на уровне 30÷60 мг/г смолы (примерно 40÷90 г/дм³ смолы).

4. Для решения задач диссертации рассмотрены известные предложения по сорбционному извлечению урана из техногенного и гидроминерального сырья.

5. Изучены современные представления о процессе сорбции урана на гидроксидах меди (II), никеля, цинка, а также их физико-химические и ионообменные свойства.

6. По результатам литературного обзора в качестве сорбентов, использованных в диссертации, выбраны природные шунгит и цеолит с учётом их дешевизны в сравнении с органическими сорбентами и большого количества месторождений данных минералов. В качестве модифицирующих добавок к природным сорбентам выбраны гидроксиды меди (II), никеля и цинка, которые могут быть получены из технологических отходов, например, гальванического производства. Связующим материалом для получения гранул модифицированных сорбентов выбран отход производства фосфорной кислоты из апатита – фосфогипс, отвалы которого имеют огромные объёмы. При этом также учитывалась сорбционная способность апатита, присутствующего в фосфогипсе.

7. На основании проведённого литературного обзора по теме диссертации сформирована методология дальнейших экспериментальных и теоретических исследований, нашедшая своё отражение в последующих главах диссертации.

2 СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

2.1 Физико-химические исследования шунгита, цеолита и фосфогипса

В качестве ионитов для извлечения урана из опробованных в работе растворов и вод (разделы 2–4) применяли природные сорбенты – шунгит и цеолит, отход производств фосфорной кислоты ОАО «СУМЗ» и ТОО «Казфосфат» – фосфогипс, нейтральный электролит цинкового производства (раствор сульфата цинка), а также продукты модификации указанных ионитов [103, 104].

Использованные в работе шунгит, цеолит и фосфогипс проанализированы масс-спектрометрическим, рентгеноструктурным и термогравиметрическим методами. Масс-спектрометрический, рентгеноструктурный и термогравиметрический анализы выполнены с использованием соответственно приборов масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS 7500 cx («Agilent technologies», США), дифрактометра рентгеновского X'PertPRO (PANalytical BV, Нидерланды), анализатора TGA2 («МЕТТЛЕР ТОЛЕДО», Россия).

Полученные результаты анализов представлены в таблице 6 и на рисунках 9-12.

Таблица 6 – Химический состав шунгита, цеолита и фосфогипса

Сорбент	Содержание, % масс.							
	C	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
Шунгит	10,00	28,02	7,77	4,52	1,16	1,07	1,28	1,75
Цеолит	не опр.	30,59	9,73	1,66	1,46	1,29	2,02	3,59
Фосфогипс	не опр.	не опр.	0,10	1,05	0,57	19,42	0,40	0,18

Шунгит. В работе использовали шунгит Коксуского месторождения, расположенного в 70 км от г. Текели (Алматинская область). Запасы использованного в данной работе шунгита месторождения Коксу значительны и оцениваются сотнями миллионов тонн.

Шунгит, использованный в данной работе, имел крупность -0,1 мм, +0,5–1,0 мм или применялся в виде гранул размером ~3 мм.

Результаты рентгеноструктурного и термогравиметрического анализов шунгита показаны на рисунках 9а и 10.

Цеолит. В работе использовали цеолит Тайжугенского месторождения (Восточно-Казахстанская область). Запасы цеолита данного месторождения существенны и оцениваются десятками миллионов тонн.

Цеолит, использованный в данной работе, имел крупность -0,1 мм, +0,5–1,0 мм. Результаты рентгеноструктурного и термогравиметрического анализов цеолита показаны на рисунках 9б, 11.

Фосфогипс. Фосфогипс, использованный в данной работе – отход производства ортофосфорной кислоты. Основным веществом фосфогипса является дигидрат сульфата кальция – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, основной примесью – неразложившийся фосфат кальция – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В работе нами использован техногенный фосфогипс ОАО «СУМЗ» крупностью -0,1 мм, продукт его грануляции крупностью 5÷7 мм, полученный в УрФУ. Также был использован фосфогипс ТОО «Казфосфат» крупностью -0,1 мм. Химический состав данного фосфогипса приведён в таблице 6.

В настоящее время в Казахстане на отвалах ТОО «Казфосфат» (Жамбылская область) находится более 9 млн. т фосфогипса и его количество продолжает уве-

личиваться ежегодно примерно на 1 млн. т (в пересчёте на $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [105].

Результаты рентгеноструктурного и термогравиметрического анализов фосфогипса ТОО «Казфосфат» показаны на рисунках 9в, 12.

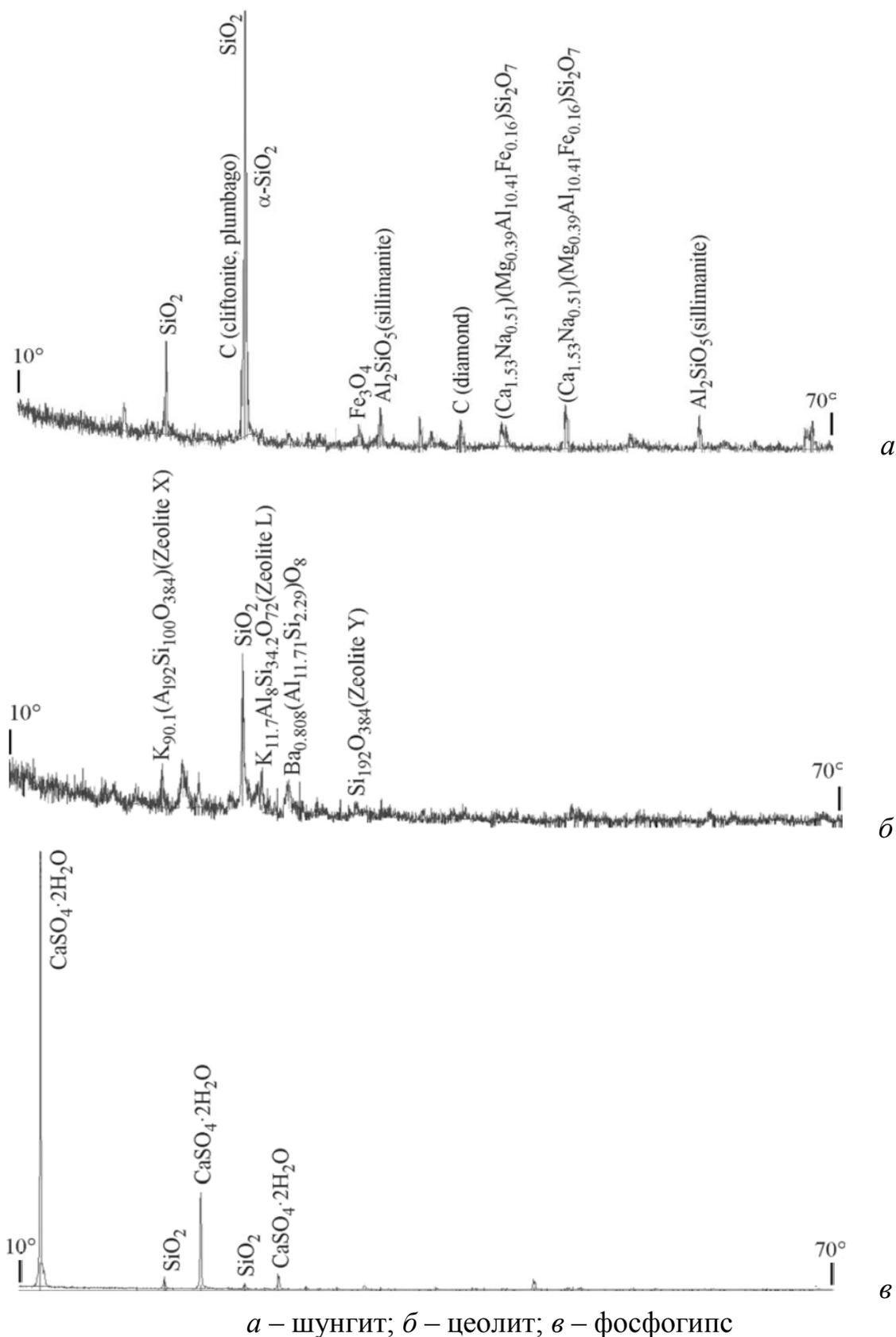


Рисунок 9 – Рентгенограммы исходных сорбентов в диапазоне углов отражения от 10° до 70°

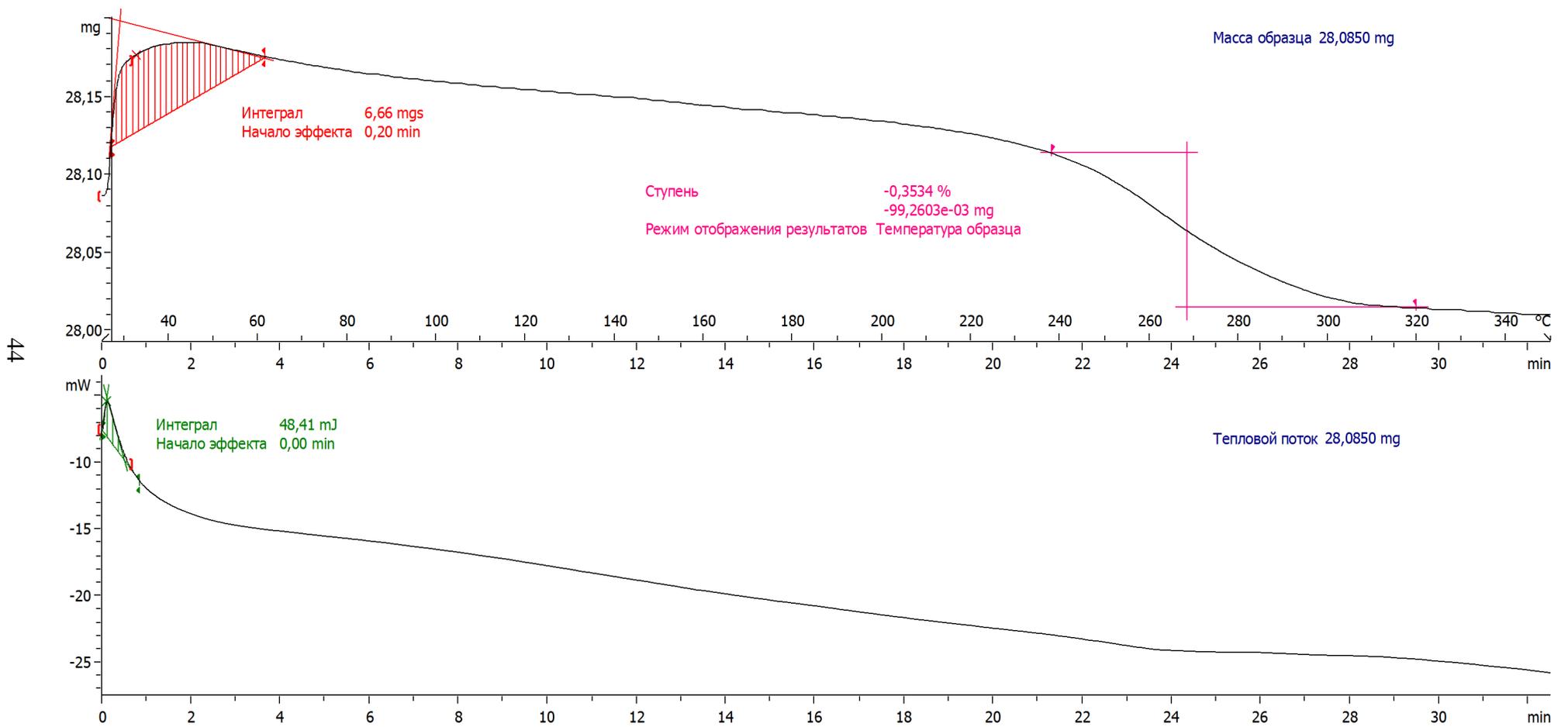


Рисунок 10 – Результаты термогравиметрического анализа шунгита

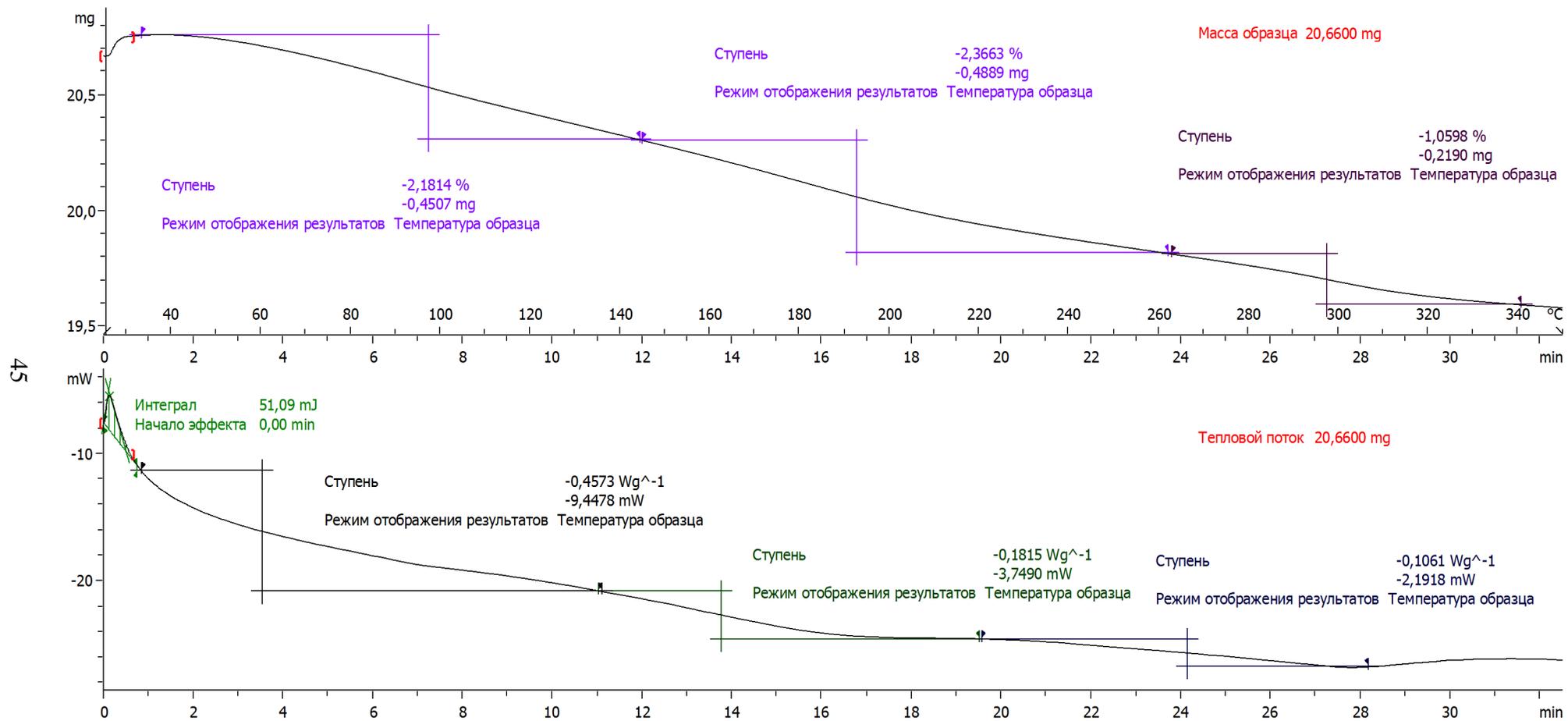


Рисунок 11 – Результаты термогравиметрического анализа цеолита

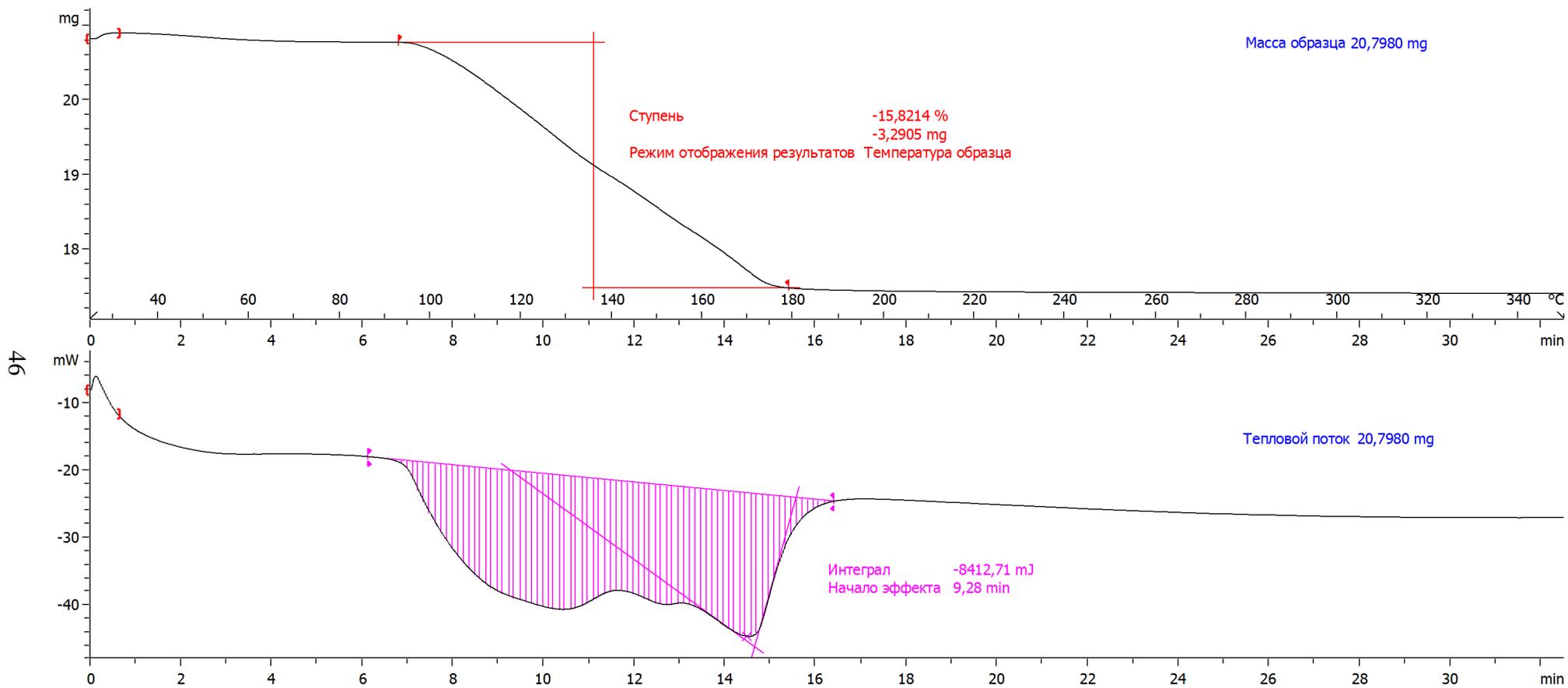


Рисунок 12 – Результаты термогравиметрического анализа фосфогипса

Результаты рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа шунгита (рисунки 9а, 10), цеолита (рисунки 9б, 11), фосфогипса (рисунки 9в, 12), показали, что данные материалы имеют кристаллическую структуру. При нагревании шунгита, цеолита и фосфогипса от ~ 25 °С до 350 °С в течение 34 минут, как следует из данных рисунков 10-12, имеют место тепловые эффекты у данных материалов, связанные с потерей воды и перестройкой их кристаллических решёток.

2.2 Разработка способов модификации неорганических сорбентов на основе использования шунгита, цеолита, фосфогипса и гидроксидов меди, никеля и цинка

В основу методов синтеза неорганических сорбентов гидроксидного типа положены процессы прямого осаждения соответствующих гелей на поверхность природных и композиционных сорбентов после их определённой подготовки. Прямое осаждение в условиях местных пересыщений обеспечивает получение высокодисперсных и рентгеноаморфных осадков гидроксидов. В качестве исходных растворов солей металлов при синтезе сорбентов необходимо использовать растворы азотнокислых солей металлов [106]. В этом случае осадки большинства гидроксидов металлов не содержат примеси основных солей. При осаждении гелей из сернокислых растворов основные соли всегда присутствуют в гидроксидах. К этому необходимо добавить, что отмывка геля от сульфат-ионов более длительна и требует расхода больших объёмов воды.

Осадителями гидроксидов могут быть растворы гидроксида натрия или аммиака. Более однородные и аморфные гели получаются при использовании аммиака [106].

В данной диссертации разработка сорбентов выполнялась параллельно с испытаниями их сорбционных свойств по отношению к урану. В процессе разработки способов получения сорбентов использовались данные источников [58, 59, 107-113], а также результаты технологических испытаний полученных сорбентов. Всего в ходе диссертационной работы модифицировано и испытано 15 видов различных сорбентов. Кроме того, в диссертации экспериментально исследована сорбционная способность по отношению к урану порошкообразных шунгита и цеолита (-0,1 мм), крупнозернистых шунгита и цеолита (+0,5–1,0 мм), порошкообразного фосфогипса (-0,1 мм) и продукта его грануляции (5÷7 мм).

Для сорбции урана из модельного урансодержащего раствора, техногенного и гидроминерального сырья нами разработаны следующие способы модификации исходных шунгита, цеолита и фосфогипса, указанные ниже в пунктах 1–15.

1. Модификация крупнозернистого шунгита гидроксидами меди (II) и никеля [114-116]. Согласно выбранному способу модификации сорбента навеску природного шунгита крупностью +0,5–1,0 мм и массой 1,5 г помещали в химический стакан объёмом 100 см³. Далее в стакан приливали 19,2 см³ раствора нитратов меди (II) и никеля с концентрацией Cu^{2+} 0,7212 г/дм³ и Ni^{2+} 2,8096 г/дм³ и, при постоянном перемешивании, 9,6 см³ раствора гидроксида натрия (конц. 400 г/дм³). Полученную смесь перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Далее перемешивание прекращали и взвесь неосаждённых на шунгит гидроксидов декантировали из стакана. Операцию очистки модифицированного шунгита от взвесей гидроксидов повторяли ещё 2÷3 раза с использованием дистиллированной воды объёмом по 100 см³. Полученный в результате такой модификации шунгит сушили при 100 °С до

постоянной массы. Модифицированный шунгит подвергали дополнительно двух- и четырёхкратной модификации в режиме, использованном при одноратной модификации. Результаты технологических испытаний процесса сорбции урана из урансодержащих растворов, полученные с использованием образцов шунгита, модифицированных указанным способом, представлены в п. 4.2.2 раздела 4.

Более подробные данные о динамических характеристиках сорбентов, полученных согласно способу, указанному в п. 2.2 (1), приведены в Приложении В.

2. *Модификация шунгита гидроксидами меди (II) и никеля и грануляция продукта модификации* [117, 118]. Для модификации шунгита использован раствор нитратов меди (II) и никеля с концентрацией Cu^{2+} 0,7212 г/дм³ и Ni^{2+} 2,8096 г/дм³ и раствор гидроксида натрия с концентрацией 40 г/дм³. Навеску природного сорбента массой 30 г, крупностью -0,1 мм помещали в химический стакан объёмом 500 см³. Далее в стакан приливали 300 см³ раствора солей металлов и, при постоянном перемешивании, 50 см³ раствора щёлочи. В течение 30 мин смесь периодически перемешивали. Далее смесь фильтровали с помощью вакуумного фильтра. Модифицированный шунгит, имевший пастообразную консистенцию, гранулировали методом экструзии. Полученные гранулы, имевшие размер ~3 мм, высушивали при 100 °С до постоянной массы. Результаты технологических испытаний процесса сорбции урана из урансодержащих растворов, полученные с использованием образцов модифицированных указанным образом шунгита, представлены в п. п. 3.1.1, 3.2.1, 3.2.2 раздела 3, а также в Приложении Д.

3. *Модификация крупнозернистого шунгита гидроксидом цинка* [119, 120]. Модификация шунгита крупностью +0,5–1,0 мм с его химическим активированием проведена по следующей методике. Частицы шунгита выдерживали в течение 30 мин в 6М сернокислном растворе сульфата цинка (по результатам исследований химической стойкости шунгита нами выбран рН 1) с содержанием цинка 31,42 г/дм³. Затем в пульпу сорбента добавляли 14 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 100 мг/дм³ для осаждения гидроксида цинка (осаждение проводилось при рН=8). Незакреплённый на поверхности шунгита гидроксид цинка декантировали из пульпы сорбента методом отмучивания. Результаты технологических испытаний процесса сорбции урана из урансодержащих растворов, полученные с использованием модифицированного таким образом шунгита, представлены в п. п. 3.1.2, 3.2.1, 3.2.2 раздела 3.

4. *Способ получения композиции «фосфогипс-шунгит»* [103-104]. Для получения данной композиции использовали фосфогипс и природный шунгит. Для удаления кристаллогидратной влаги из фосфогипса его предварительно прокаливали в муфельной печи при 300 °С в течение 1 ч. Затем шунгит и фосфогипс отдельно тонко измельчали на вибрационном измельчителе до крупности -0,02 мм для создания дефектов в кристаллических решётках с целью повышения сорбционной ёмкости получаемых сорбентов. Далее механоактивированные фосфогипс и шунгит смешивали с водой в массовом соотношении фосфогипс : шунгит : вода, равном 1 : 1 : 1. Затем пастообразную смесь гранулировали методом экструзии с получением гранул размером ~3 мм, которые сушили при 100 °С до постоянной массы. Результаты технологических испытаний процесса сорбции урана из урансодержащих растворов, полученные с использованием данной композиции, представлены в п. 4.1.2 раздела 4. Массовое соотношение

фосфогипс : шунгит, равное 1 : 1, выбрано по результатам экспериментальных исследований. Установлено, что уменьшение указанной доли фосфогипса в гранулированном сорбенте снижает механическую прочность гранул, а повышение доли фосфогипса в сорбенте ведёт к снижению его сорбционной способности по отношению к урану.

5. *Модификация гранул сорбента композиции «фосфогипс–шунгит» гидроксидами меди (II) и никеля* [103-104]. Навеску гранул сорбента массой 1 г помещали в стеклянный стакан с раствором нитратов меди (II) и никеля с концентрацией Cu^{2+} 16 г/дм³ и Ni^{2+} 59 г/дм³. Затем гранулы обрабатывали 5 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 200 г/дм³ в течение 10 мин при комнатной температуре. Далее оставшийся раствор сливали из стакана декантацией, сорбент сушили при комнатной температуре. Полученные результаты использования указанной композиции для сорбции урана из урансодержащего раствора приведены в п. 4.1.2 раздела 4.

6. *Способ получения гранул сорбента композиции «фосфогипс–шунгит» с использованием раствора сульфата цинка* [121-123]. Разработанный способ получения сорбента для извлечения урана из подземной воды заключается в синтезе сорбционной композиции, состоящей из механоактивированных шунгита и прокалённого фосфогипса, модифицирующего раствора в массовом соотношении 1 : 1 : 1, т. е. гранулирование и модифицирование сорбционной композиции происходит на одной стадии, а в качестве модифицирующего раствора используется раствор сульфата цинка с содержанием цинка 31,42 г/дм³. Полученные гранулы сушили при 100 °С до постоянной массы. Результаты использования указанной композиции для сорбции урана из урансодержащих растворов приведены в п. п. 3.2.1, 3.2.2 раздела 3 и п. 4.1.2 раздела 4.

7. *Способ грануляции шунгита с применением ТБФ* [103]. Для получения данного сорбента навеску механоактивированного шунгита крупностью -0,02 мм массой 20 г смешивали с 7,5 см³ ТБФ. Данную смесь гранулировали методом экструзии с получением гранул размером ~3 мм, которые высушивали при 300 °С в течение 1 ч. Результаты применения полученного сорбента для сорбции урана из урансодержащих растворов представлены в Приложении Д.

8. *Модификация гидроксидами меди (II) и никеля гранул шунгита, полученных с применением ТБФ* [103]. Навеску гранул шунгита крупностью ~3 мм и массой 1 г помещали в стеклянный стакан с раствором нитратов меди (II) и никеля с концентрацией Cu^{2+} 16 г/дм³ и Ni^{2+} 59 г/дм³. Затем гранулы обрабатывали 5 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 200 г/дм³ в течение 10 мин при комнатной температуре. Далее оставшийся раствор сливали из стакана декантацией, сорбент сушили при комнатной температуре. Полученные результаты использования указанной композиции для сорбции урана из урансодержащих растворов приведены в п. п. 3.2.1, 3.2.2 раздела 3 и в Приложении Д.

9. *Модификация гидроксидом цинка гранул шунгита, полученных с применением ТБФ* [103]. Навеску гранул шунгита крупностью ~3 мм и массой 1 г помещали в стеклянный стакан, куда приливали 1 см³ раствора сульфата цинка с концентрацией цинка 31,42 г/дм³. Затем гранулы обрабатывали 1,5 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 200 г/дм³ в течение 10 мин при комнатной температуре. Далее оставшийся раствор сливали из стакана декантацией, сорбент сушили при комнатной температуре. Результаты использования данного сорбента приведены в п. п. 3.2.1, 3.2.2 раздела 3 и в Приложении Д.

10. *Модификация порошкообразного шунгита гидроксидами меди (II) и никеля*

[104 стр. 587]. Согласно выбранному способу модификации, навеску шунгита крупностью -0,1 мм и массой 1 г помещали в стеклянный стакан. Далее в стакан приливали 1,5 см³ раствора нитратов меди (II) и никеля с концентрацией Cu²⁺ 0,7212 г/дм³, Ni²⁺ 2,8096 г/дм³ и 1,5 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 40 г/дм³. Содержимое стакана перемешивали в течение 2 ч. Затем модифицированный сорбент после декантационного отделения от него раствора переносили в стеклянную колбу для проведения опыта по сорбции урана из подземной воды. Массовое соотношение шунгит : гидроксид меди (II) : гидроксид никеля в модифицированном таким образом сорбенте составило 16 : 1 : 4. Результаты применения полученных сорбентов для извлечения урана из подземной воды представлены в п. 4.1.1 раздела 4.

11. Модификация порошкообразного цеолита гидроксидами меди (II) и никеля [104]. Согласно выбранному способу модификации, навеску цеолита крупностью -0,1 мм и массой 1 г помещали в стеклянный стакан. Далее в стакан приливали 1,5 см³ раствора нитратов меди (II) и никеля с концентрацией Cu²⁺ 0,7212 г/дм³, Ni²⁺ 2,8096 г/дм³ и 1,5 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 40 г/дм³. Содержимое стакана непрерывно перемешивали до полного осаждения гидроксидов. Затем модифицированный сорбент после декантационного отделения от него раствора переносили в стеклянную колбу для проведения опыта по сорбции урана из подземной воды. Массовое соотношение цеолит : гидроксид меди (II) : гидроксид никеля в модифицированном таким образом сорбенте составило 16 : 1 : 4. Результаты применения полученных сорбентов для извлечения урана из подземной воды представлены в п. 4.1.1 раздела 4.

12. Модификация порошкообразного цеолита гидроксидами меди (II) и никеля [124, 125]. Согласно выбранному способу модификации навеску цеолита крупностью -0,1 мм и массой 1 г помещали в стеклянный стакан. Далее в стакан приливали 1,5 см³ раствора нитратов меди (II) и никеля с концентрацией Cu²⁺ 43,5 г/дм³, Ni²⁺ 169,5 г/дм³ и 1,5 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 400 г/дм³. Содержимое стакана непрерывно перемешивали до полного осаждения гидроксидов на поверхности цеолита. Затем раствор со стадии модификации отделяли декантацией от полученного модифицированного цеолита, который имел массовое соотношение цеолит : гидроксид меди (II) : гидроксид никеля 14 : 1 : 4. Результаты сорбции урана из подземной воды с использованием полученного сорбента показаны в п. 4.1.1 раздела 4.

13. Модификация крупнозернистого цеолита гидроксидами меди (II) и никеля [116]. Согласно выбранному способу модификации навеску природного цеолита крупностью +0,5–1,0 мм и массой 1,5 г помещали в химический стакан объёмом 100 см³. Далее в стакан приливали 19,2 см³ раствора нитратов меди (II) и никеля с концентрацией Cu²⁺ 0,7212 г/дм³ и Ni²⁺ 2,8096 г/дм³ и, при постоянном перемешивании, 9,6 см³ раствора гидроксида натрия (конц. 400 г/дм³). Полученную смесь перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Далее перемешивание прекращали и декантировали взвесь неосаждённых на цеолит гидроксидов из стакана. Операцию очистки модифицированного цеолита от взвесей гидроксидов их декантацией повторяли ещё 2÷3 раза с использованием каждый раз дистиллированной воды в объёме 100 см³. Полученный в результате такой модификации цеолит сушили при 100 °С до постоянной массы. Модифицированный цеолит подвергали дополнительно пятикратной модификации в режиме, использованном при однократной

модификации. Результаты технологических испытаний процесса сорбции урана из урансодержащего раствора, полученные с использованием образца цеолита, модифицированного указанным способом, представлены в п. 4.2.2 раздела 4.

14. *Модификация химически активированного крупнозернистого шунгита гидроксидами меди (II) и никеля.* Для осуществления данного способа модификации навеску шунгита крупностью +0,5–1,0 мм и массой 1,5 г помещали в стакан, куда приливали 5 см³ 3М раствора серной кислоты [125]. Затем оставшийся раствор серной кислоты удаляли из стакана декантацией, а к сорбенту приливали 1 см³ насыщенного нитратного раствора меди (II) и никеля. Далее к содержимому стакана приливали 1 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 400 г/дм³. Неосаждённую на поверхность сорбентов взвесь гидроксидов декантировали с использованием дистиллированной воды. Полученный в результате такой модификации сорбент сушили при комнатной температуре. Результаты применения полученного таким образом сорбента для сорбции урана из гидроминерального сырья приведены в п. 4.2.2 раздела 4.

15. *Модификация химически активированного крупнозернистого цеолита гидроксидами меди (II) и никеля.* Для осуществления данного способа модификации навеску цеолита крупностью +0,5–1,0 мм и массой 1,5 г помещали в стакан, куда приливали 5 см³ 3М раствора серной кислоты [126]. Затем оставшийся раствор серной кислоты удаляли из стакана декантацией, а к сорбенту приливали 1 см³ насыщенного нитратного раствора меди (II) и никеля. Далее к содержимому стакана приливали 1 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 400 г/дм³. Неосаждённую на поверхность сорбентов взвесь гидроксидов декантировали с использованием дистиллированной воды. Полученный в результате такой модификации сорбент сушили при комнатной температуре. Результаты применения полученного сорбента для сорбции урана из гидроминерального сырья приведены в п. 4.2.2 раздела 4.

В дальнейшем тексте диссертации ссылки на указанные выше 15 методик получения модифицированных сорбентов обозначены следующим образом – «п. 2.2 (1) раздела 2», «п. 2.2 (2) раздела 2», «п. 2.2 (3) раздела 2» и т. д. до «п. 2.2 (15) раздела 2».

2.3 Физико-химические исследования сорбционных свойств модифицированных сорбентов

Полученные модифицированные сорбенты исследованы физико-химическими методами, включавшими их термогравиметрический и рентгноструктурный анализ, прямое потенциометрическое титрование сорбентов по методу отдельных навесок [127], а также снятие выходных кривых сорбции и определение по результатам данной работы ДОЕ и ПДОЕ модифицированных сорбентов.

Термогравиметрический анализ полученных сорбентов

Результаты термогравиметрического анализа модифицированных сорбентов, полученных согласно п. 2.2 (2, 4) раздела 2, приведены на рисунках 13 и 14.

Как видно из данных рисунков 13 и 14, начало эндотермических эффектов на дифференциальных температурных кривых нагревания исследованных сорбентов имеет место соответственно при температурах порядка 60 °С и 120 °С. То есть данные сорбенты термически достаточно устойчивы и могут работать в горячих средах без изменения их структуры при температурах до 60 °С и даже до 120 °С.

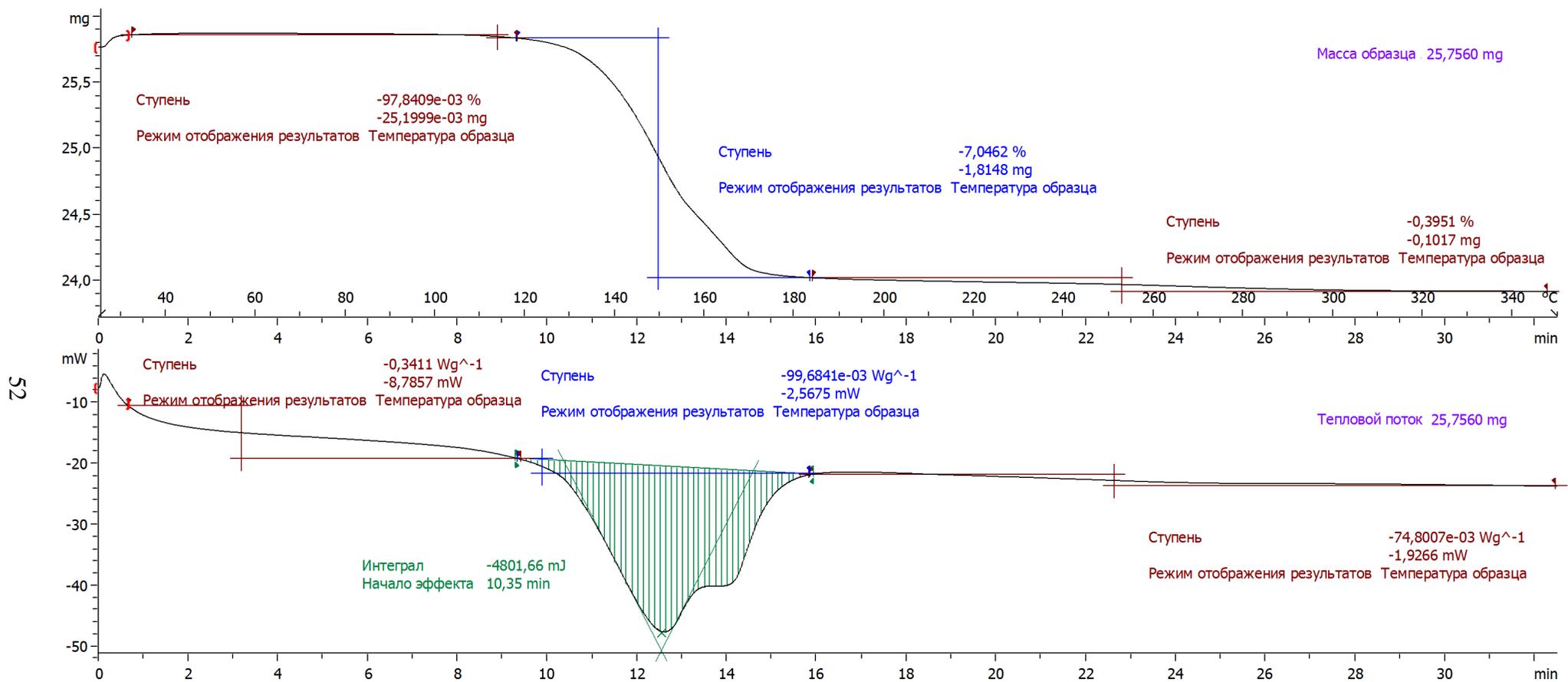


Рисунок 13 – Результаты термогравиметрического анализа композиции «фосфогипс-шунгит» (п. 2.2 (4))

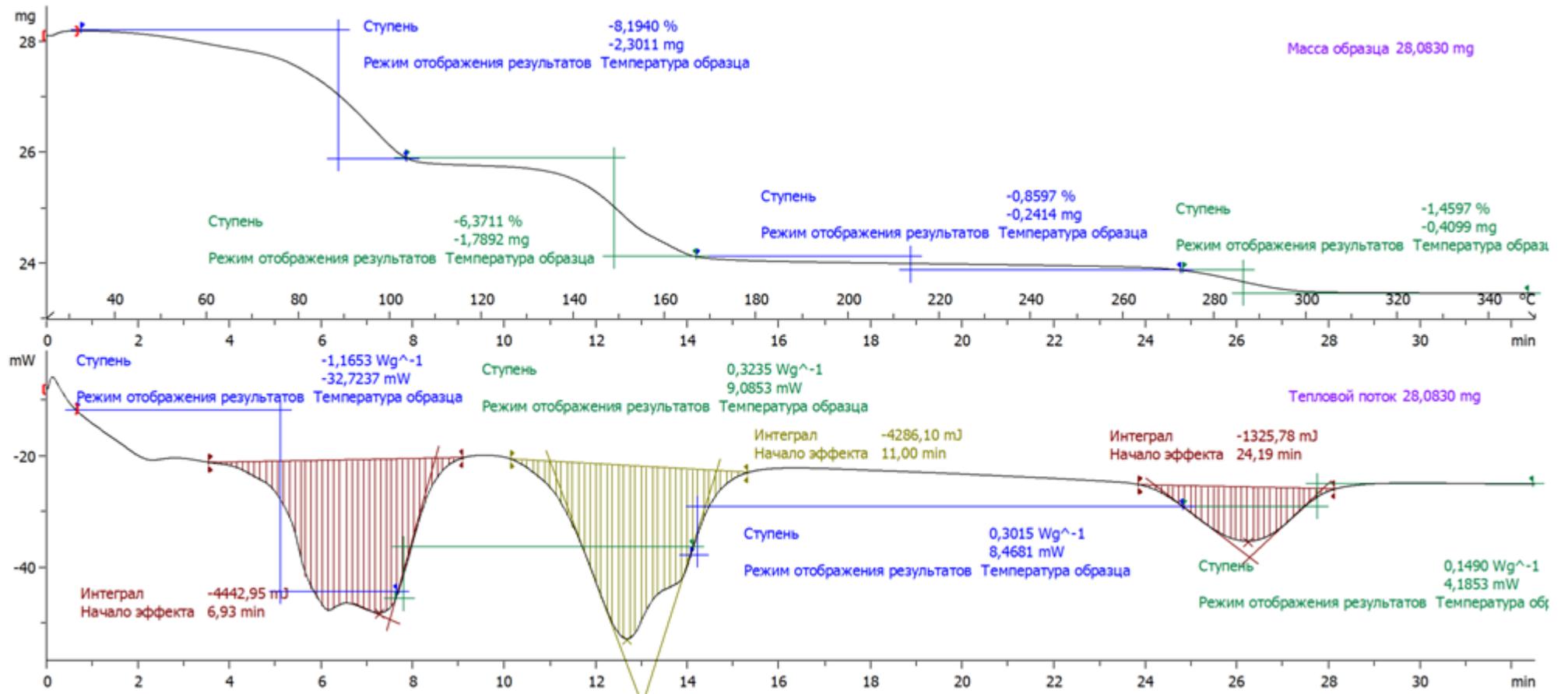


Рисунок 14 – Результаты термогравиметрического анализа сорбента, полученного согласно (п. 2.2 (б))

Потенциометрическое титрование полученных сорбентов

Для оценки характера ионогенных групп разработанных сорбентов (п. 2.2 раздела 2) проведено прямое потенциометрическое титрование указанных сорбентов. Результаты данной работы представлены на рисунке 15.

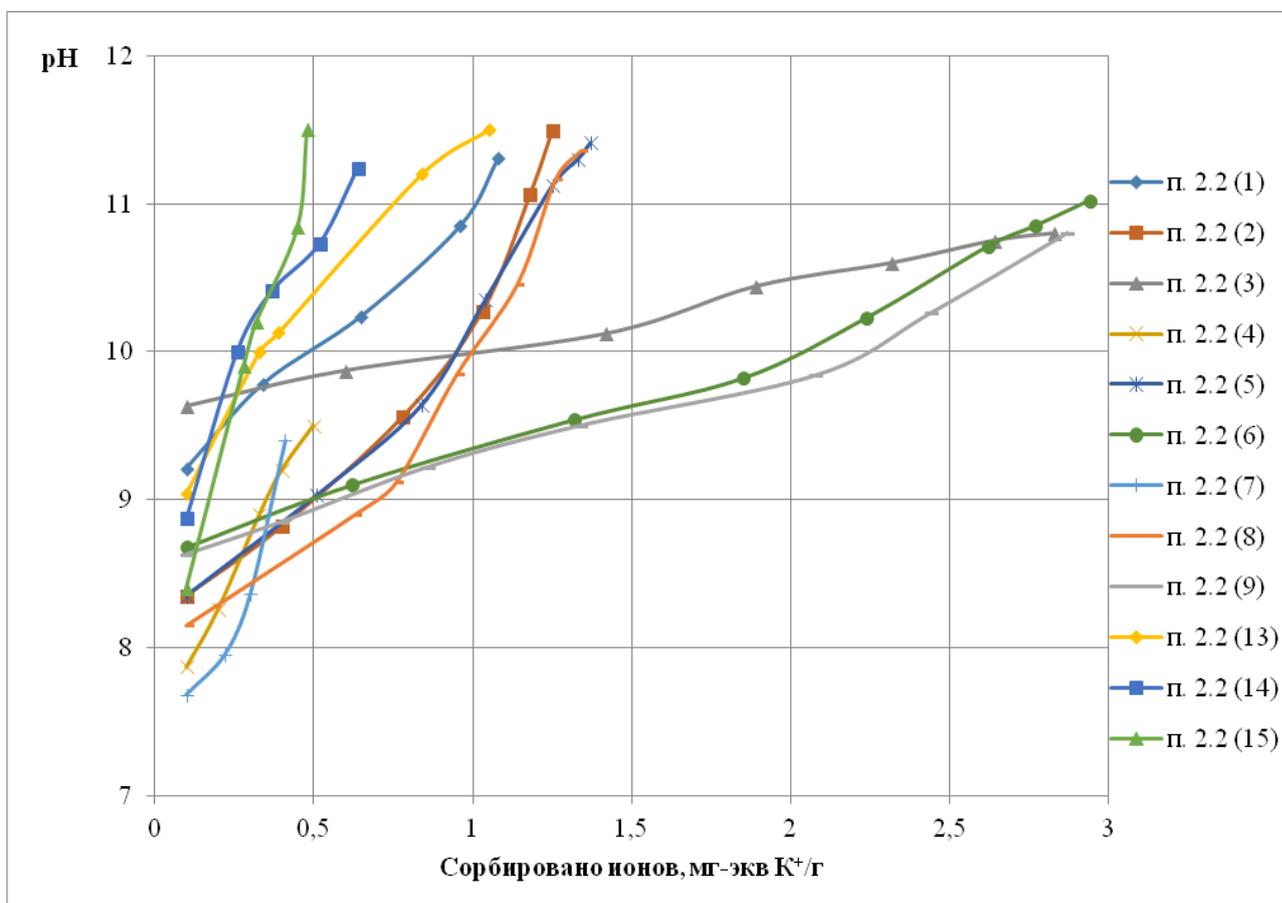


Рисунок 15 – Кривые потенциометрического титрования сорбентов, описанных в п. 2.2 (1-9 и 13-15)

Значения степени ионизации ионогенных групп $pK_{и}$ сорбентов определялись путём графического решения уравнения Гендерсона-Гассельбаха [127] для степени диссоциации ионита $\alpha=0,5$:

$$pH = pK_{и} - n \lg[\alpha / (1 - \alpha)] \quad (10)$$

где n – показатель, учитывающий особенности структуры ионита (таблица 7).

Таблица 7 – Степени ионизации ионогенных групп $pK_{и}$ сорбентов, описанных в п. п. 2. 2 (1-9, 13-15)

Сорбент	п. 2.2 (1)	п. 2.2 (2)	п. 2.2 (3)	п. 2.2 (4)	п. 2.2 (5)	п. 2.2 (6)
Обменная ёмкость по 0,1н КОН, мг-экв/г	1,08	1,25	2,83	0,50	1,37	2,94
Показатель $pK_{и}$	10,31	10,49	9,8	8,5	10,41	10,02

Продолжение таблицы 7

Сорбент	п. 2.2 (7)	п. 2.2 (8)	п. 2.2 (9)	п. 2.2 (13)	п. 2.2 (14)	п. 2.2 (15)
Обменная ёмкость по 0,1н КОН, мг-экв/г	0,41	1,34	2,87	1,05	0,64	0,48
Показатель рК _и	8,4	10,36	9,8	10,5	10,24	10,5

Из рисунка 15 видно, что с увеличением рН раствора обменная ёмкость опробованных сорбентов продолжает увеличиваться. При этом введение в фазу сорбентов гидроксидов двухвалентных металлов (Ni, Cu, Zn) способствует увеличению обменной ёмкости модифицированных сорбентов.

Как было отмечено в разделе 1 (п. 1.6) гидроксиды двухвалентных металлов являются катионитами, способными сорбировать ионы урана в виде UO_2^{2+} и его гидроксокомплексов [58].

В нейтральных и кислых растворах вследствие высоких значений рН изоэлектрической точки в структуре гидроксидов двухвалентных металлов более активными будут гидроксильные группы [107]. Однако использование гидроксидсодержащих композиций в качестве ионитов при таких условиях ограничивается химической устойчивостью введённых в фазу сорбентов гидроксидов. При этом гидроксиды при недостатке кислоты сорбируют её анионы с возможным образованием основных солей. Это, в свою очередь, оказывает сильное влияние на сорбцию комплексных ионов гидроксидами, значительно усложняет химизм процесса, но не исключает возможность применения гидроксидов для извлечения и концентрирования урана из кислых растворов.

Динамические исследования модифицированных сорбентов

Далее сорбенты, полученные согласно п. п. 2.2 (2-9 и 13-15) раздела 2 использовали для сорбции урана из модельного раствора, приготовленного из АУТК – $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ с содержанием основного вещества 96,6 % масс. Для удаления из раствора карбонат-иона, ухудшающего сорбцию ионов урана, раствор нагревали и понижали его рН до 4 добавлением к раствору азотной кислоты. Сорбцию проводили в динамических условиях. Все эксперименты проведены при нормальных температуре и атмосферном давлении.

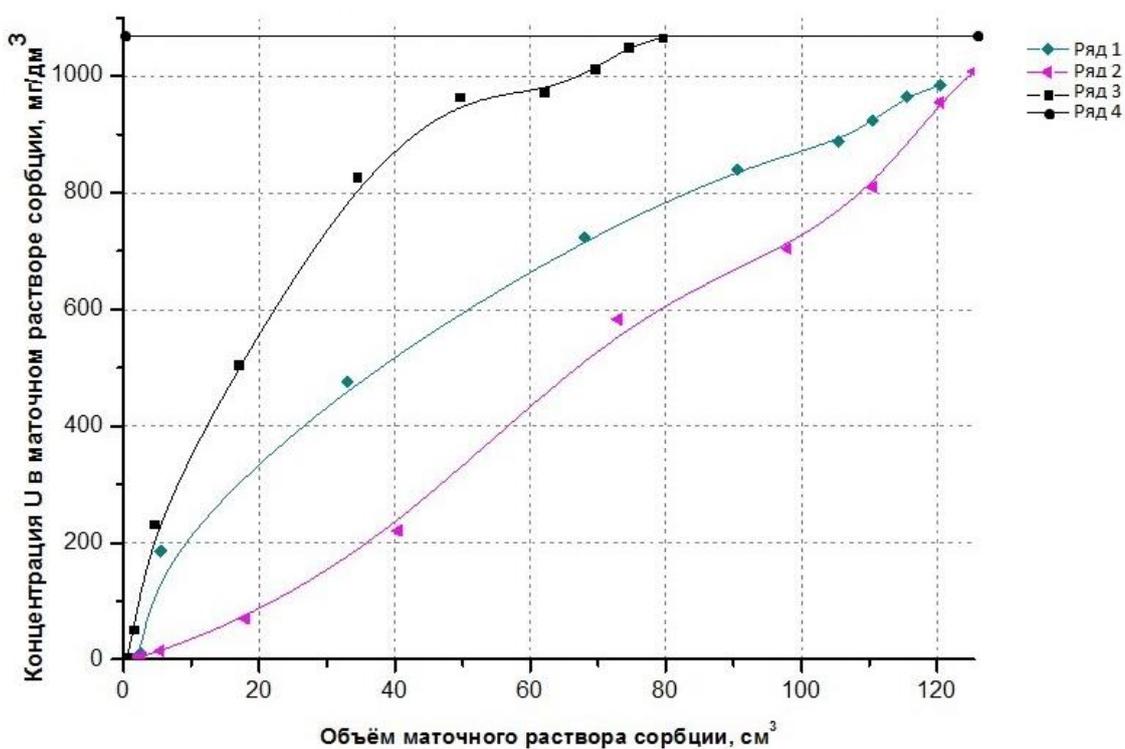
Маточный раствор сорбции анализировали фотометрическим методом анализа с использованием спектрофотометра ПЭ 5400УФ (ЭКРОС, Россия). Фазовый состав насыщенного ураном сорбента определяли рентгеноструктурным методом с использованием дифрактометра рентгеновского X'PertPRO (PANALYTICAL BV, Нидерланды).

Выходные кривые снимали с применением колонки высотой 33 см и диаметром 1,5 см (рисунок 16). Дно колонки застилали медицинской ватой, сверху помещали 1 г сухого сорбента, через слой которого пропускали урансодержащий раствор со скоростью 1 см³/мин. Фильтрат отбирали фракциями по 1÷50 см³ и анализировали на содержание урана фотометрическим методом [128].

Выходные кривые сорбции представлены на рисунках 17-20, а рассчитанные из указанных графических зависимостей значения ДОЕ и ПДОЕ опробованных сорбентов показаны в таблице 8. В таблице 8 также указаны значения расчётного содержания урана в насыщенных ураном сорбентах без учёта сорбированных примесей (указанные расчётные содержания определены исходя из экспериментально установленных значений ПДОЕ сорбентов).

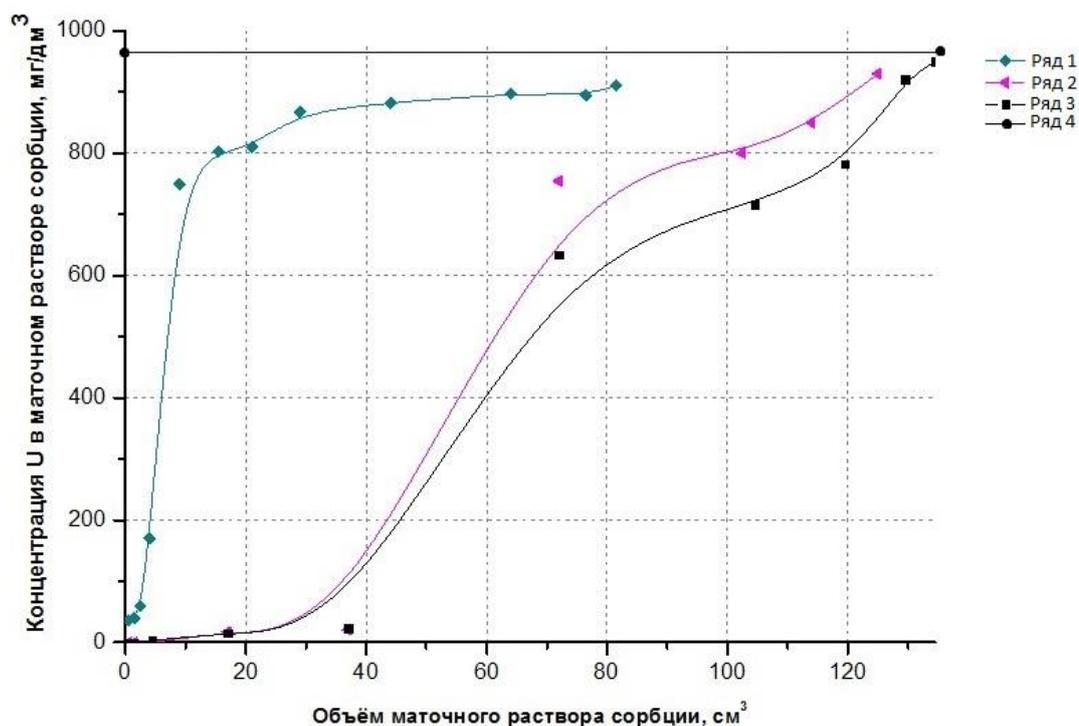


Рисунок 16 – Установка для снятия выходных кривых сорбции урана



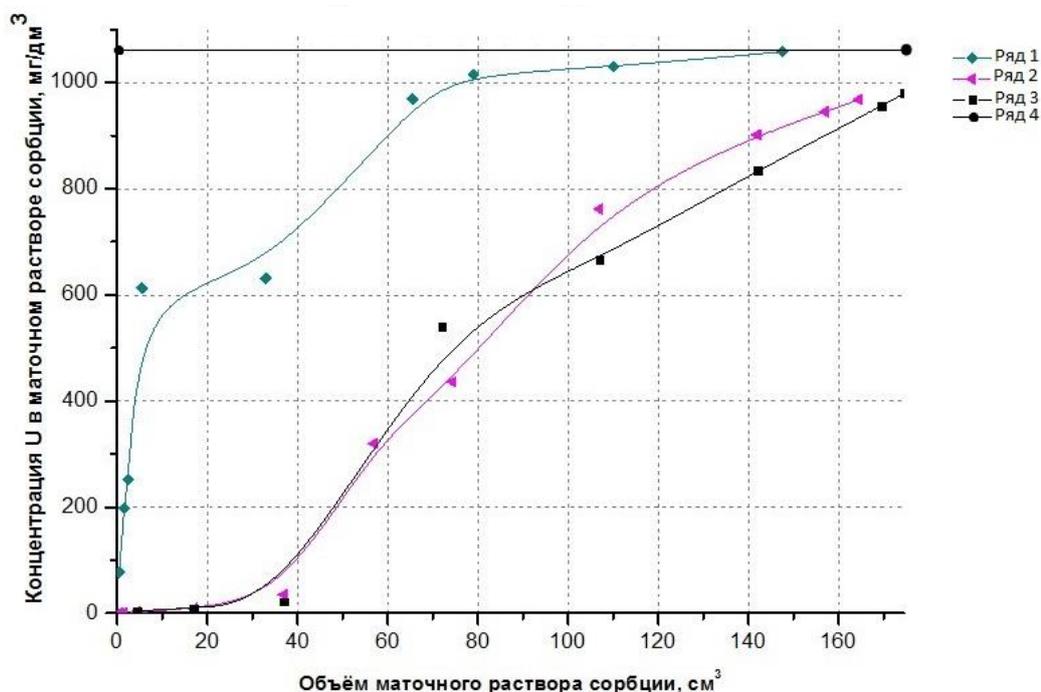
Ряды: 1 – сорбент (п. 2.2 (2) раздела 2), 2 – сорбент (п. 2.2 (3) раздела 2), 3 – сорбент (п. 2.2 (14) раздела 2), 4 – вспомогательная прямая, соответствующая концентрации урана 1070 мг/дм³

Рисунок 17 – Выходные кривые сорбции урана шунгитовыми сорбентами



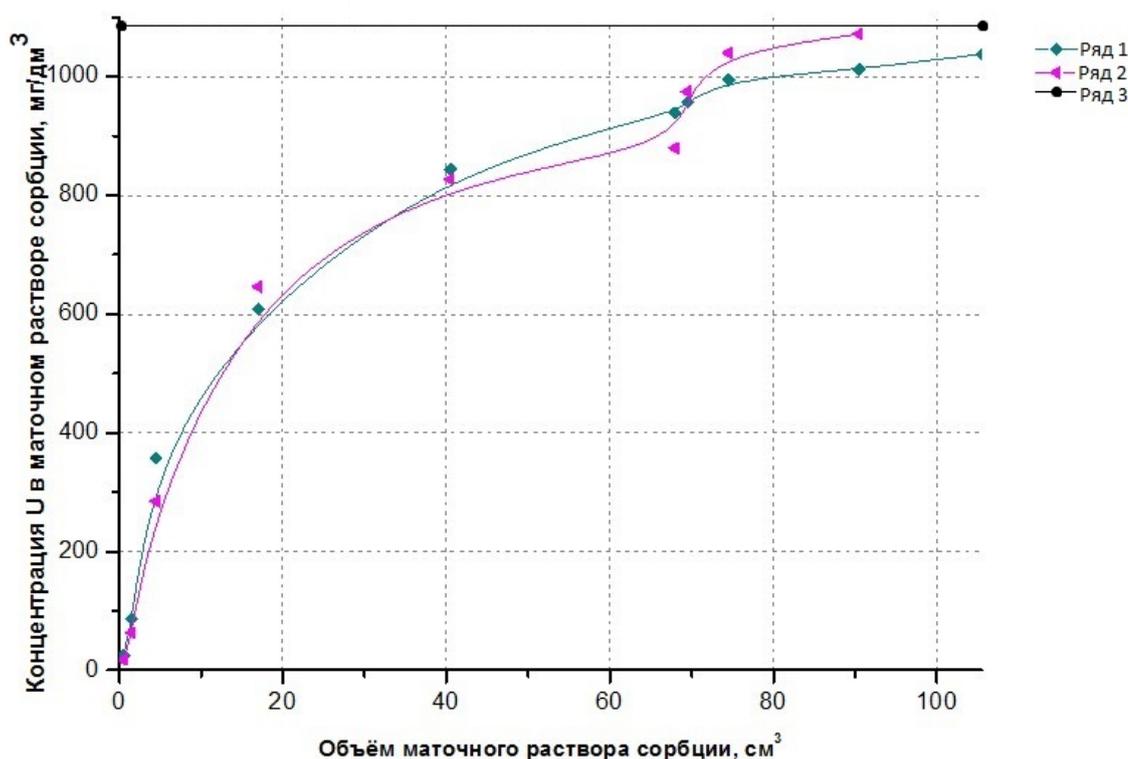
Ряды: 1 – сорбент (п. 2.2 (4) раздела 2), 2 – сорбент (п. 2.2 (5) раздела 2), 3 – сорбент (п. 2.2 (6) раздела 2); 4 – вспомогательная прямая, соответствующая концентрации урана 965 мг/дм³

Рисунок 18 – Выходные кривые сорбции урана шунгитфосфогипсодержащими сорбентами



Ряды: 1 – сорбент (п. 2.2 (7) раздела 2), 2 – сорбент (п. 2.2 (8) раздела 2), 3 – сорбент (п. 2.2 (9) раздела 2); 4 – вспомогательная прямая, соответствующая концентрации урана 1060 мг/дм³

Рисунок 19 – Выходные кривые сорбции урана шунгитсодержащими сорбентами



Ряды: 1 – сорбент (п. 2.2 (13) раздела 2), 2 – сорбент (п. 2.2 (15) раздела 2),
3 – вспомогательная прямая, соответствующая концентрации урана 1085 мг/дм³

Рисунок 20 – Выходные кривые сорбции урана цеолитовыми сорбентами

Таблица 8 – Результаты опытов по сорбции урана из урансодержащего раствора сорбентами, полученными в п. 2.2 (1-9, 13-15) раздела 2

№ опыта	Способ получения сорбента по п. 2.2 раздела 2	ДОО сорбента по урану, мг U/г сорбента	Загрузка U с раствором до полного насыщения сорбента ураном, мг	Потери U с маточным раствором сорбции при полном насыщении сорбента, мг	ПДОО сорбента по U, мг U/г сорбента	Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
1	п. 2.2 (1)	5,80	149,80	132,30	17,50	1,72
2	п. 2.2 (2)	1,07	131,61	79,04	52,57	4,99
3	п. 2.2 (3)	2,14	142,31	64,71	77,60	7,20
4	п. 2.2 (4)	не определено	81,06	68,66	12,40	1,23
5	п. 2.2 (5)	6,75	125,45	66,80	58,66	5,54
6	п. 2.2 (6)	1,93	132,21	64,30	67,91	6,36
7	п. 2.2 (7)	не определено	169,60	148,80	20,80	2,04
8	п. 2.2 (8)	2,12	177,02	84,27	92,76	8,49
9	п. 2.2 (9)	2,12	187,62	92,43	95,19	8,69
10	п. 2.2 (13)	не определено	83,55	60,38	23,17	2,26
11	п. 2.2 (14)	не определено	87,74	63,69	24,06	2,35
12	п. 2.2 (15)	не определено	78,12	55,20	22,92	2,24

Комментируя данные таблицы 8, необходимо отметить, что опробованные в диссертационной работе сорбенты характеризуются достаточно высокими значениями ДОЕ, ПДОЕ и расчётного содержания урана в сорбенте, составляющих соответственно $1,07 \div 6,75$ мг U/г сорбента, $12,40 \div 95,19$ мг U/г сорбента и $1,23 \div 8,69$ % масс. Таким образом, разработанные сорбенты имеют ёмкость по урану $12,40 \div 95,19$ мг U/г сорбента, что сопоставимо с ёмкостью смол, применяемых при переработке урансодержащих растворов и пульп в технологии подземного и гидрометаллургического выщелачивания урана – $30 \div 60$ мг U/г сорбента.

Рентгеноструктурный анализ полученного сорбента

Фазовый состав насыщенного ураном сорбента, полученного согласно п. 2.2 (9), показан на рисунке 21.

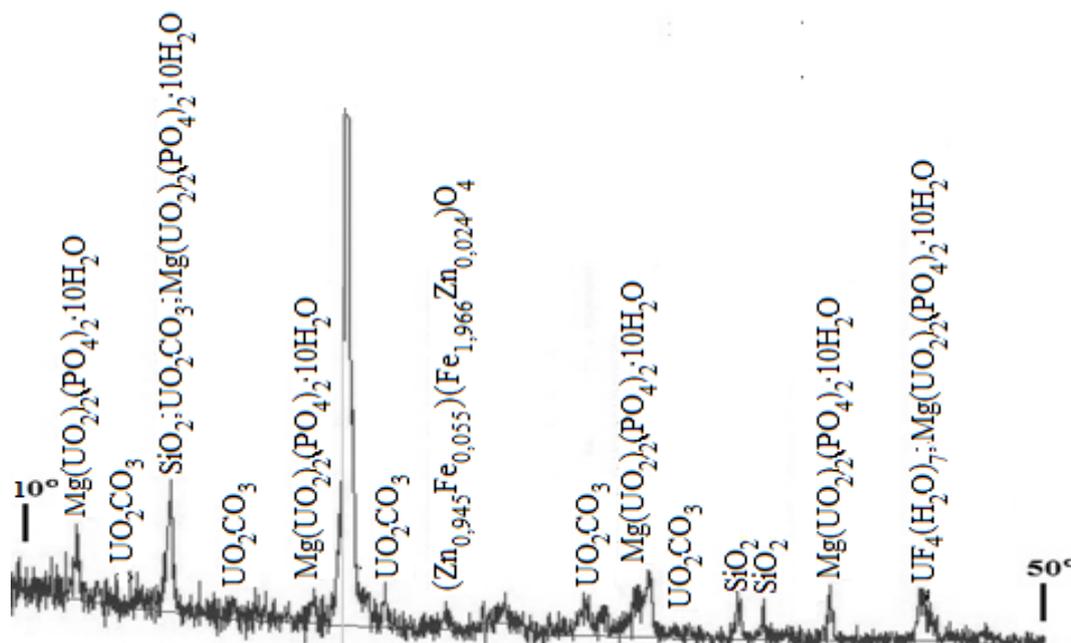


Рисунок 21 – Рентгенограмма насыщенного по урану сорбента, полученного согласно п. 2.2 (9), в диапазоне углов отражения от 10° до 50°

Рентгеноструктурный анализ насыщенного ураном сорбента (рисунок 21) показал, что уран присутствует в сорбенте в виде следующих соединений: 10-водного магнийуранилфосфата $[\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, карбоната уранила $[\text{UO}_2\text{CO}_3]$, 7-водного тетрафторида урана $[\text{UF}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$.

Исследование процесса десорбции урана из разработанного сорбента

Сорбент, разработанный согласно п. 2.2 (9) раздела 2, после его насыщения ураном из модельного раствора (опыт 9 таблицы 8) до содержания 8,69 % масс. обработали элюентом (1М раствором карбоната натрия). Согласно опыту 9 таблицы 8 загрузка урана с сорбентом на десорбцию составила 95,19 мг.

Элюирование данного сорбента после его истирания до крупности $-0,1$ мм проводили в статических условиях десорбции при $\sim 50^\circ\text{C}$ и непрерывном механическом перемешивании на электроплитке с магнитной мешалкой течение 3-х часов.

В данном опыте объём элюента и элюата составил 300 см^3 , а содержание урана в

полученном элюате по данным его фотометрического анализа составило 255 мг/дм³. То есть выход урана из сорбента в элюат составил 76,5 мг ($255 \cdot 0,3 = 76,5$).

Таким образом, степень десорбции урана из сорбента в элюат составила 80,4 % $[(76,5/95,19) \cdot 100 = 80,4]$.

Разработанные сорбенты (таблица 8) были использованы в дальнейшей работе для извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья. Результаты данной работы представлены ниже в разделах 3–5 диссертации.

Выводы по разделу 2

1. Выполнены химический, рентгеноструктурный и термогравиметрический анализ шунгита месторождения Коксу, цеолита месторождения Тайжуген и фосфогипса ТОО «Казфосфат».

2. Разработано 15 способов получения модифицированных сорбентов на основе использования природных шунгита и цеолита, техногенного фосфогипса, а также гидроксидов меди, никеля и цинка для сорбции урана из разбавленных растворов.

3. Термогравиметрический анализ полученных модифицированных сорбентов показал, что они термически достаточно устойчивы и могут работать без изменения их структуры при сорбции урана и его десорбции в случае использования горячих сорбатов и элюентов.

4. 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, в т. ч. гидроксокомплексов.

5. С использованием модельного раствора показано, что модификация крупнозернистого шунгита гидроксидами меди (II) и никеля позволяет повысить содержание урана в насыщенном сорбенте на ~26 % (с 1,26 % масс. до 1,72 % масс.). Установлено, что пятикратная модификация шунгита гидроксидами меди (II) и никеля позволяет улучшить его сорбционные характеристики – повысить ДОЕ сорбента в ~19 раз, ПДОЕ – более чем на 26 %.

6. Проведены динамические исследования процесса сорбции урана с использованием разработанных сорбентов и модельного урансодержащего раствора. Определено, что для указанных сорбентов величины ДОЕ, ПДОЕ и расчётное содержание урана в насыщенном сорбенте без учёта сорбированных примесей составляют соответственно $1,07 \div 6,75$ мг U/г сорбента, $12,40 \div 95,19$ мг U/г сорбента и $1,23 \div 8,69$ % масс.

7. 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.

8. Результаты рентгеноструктурного анализа насыщенных ураном сорбен-

тов показали, что уран может присутствовать в них в виде 10-водного магний-уранилфосфата $[\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, карбоната уранила $[\text{UO}_2\text{CO}_3]$, 7-водного тетрафторида урана $[\text{UF}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, а также в виде сложных фосфатов уранила таких как 4-водный фосфат уранила $[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ и др. При создании условий, способствующих образованию указанных соединений (внедрение в структуру сорбентов соответствующих компонентов), следует ожидать повышения сорбционной ёмкости по урану.

9. Десорбция урана из разработанного по п. 2.2 (9) раздела 2 сорбента раствором карбоната натрия обеспечила степень его десорбции в элюат 80,4 %.

3 РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА СОРБЦИИ УРАНА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

На данном этапе работ объектом исследований являлись сбросные урансодержащие растворы цеха «В» уранового производства АО «УМЗ».

Перед технологическим опробованием указанных сбросных растворов проведены экспериментальные исследования по сорбции урана из модельного раствора, имитирующего указанные сбросные растворы АО «УМЗ». Данный модельный раствор приготовили с использованием АУТК, с содержанием основного вещества 96,6 % масс. Для удаления из раствора карбонат-иона, ухудшающего сорбцию ионов урана, рН раствора понижали до 4 путём добавления к раствору концентрированной азотной кислоты.

3.1 Сорбция урана из модельного раствора и десорбция урана из насыщенного ураном сорбента

На данном этапе исследований в качестве имитата сбросных урансодержащих растворов АО «УМЗ» использовали указанный выше модельный раствор с концентрацией урана 5 мг/дм³. Принятая в дальнейших экспериментах концентрация урана в модельном растворе (5 мг/дм³ по урану) обоснована тем, что сбросные растворы уранового производства АО «УМЗ» обычно содержат несколько мг/дм³ урана (максимально допустимая концентрация урана в указанных растворах составляет 15 мг/дм³).

На первом этапе данных исследований шунгит крупностью -0,1 мм, модифицированный гидроксидами меди (II) и никеля, подвергали гранулированию по методике, приведённой в п. 2.2 (2) раздела 2.

На втором этапе данных исследований опробована модификация шунгита крупностью +0,5–1,0 мм гидроксидом цинка по методике, указанной в п. 2.2 (3) раздела 2.

После получения данных сорбентов исследовали их сорбционную ёмкость в динамических условиях сорбции с использованием указанного выше модельного раствора (конц. 5 мг/дм³ по урану) и процесс десорбции урана с этих сорбентов.

3.1.1 Способ получения насыщенного по урану сорбента с использованием гранулированного шунгита

На данном этапе работы решалась задача получения сорбента, позволяющего по сравнению с известным сорбентом повысить степень извлечения урана в сорбент и получить более концентрированный по урану ионит по окончании процесса сорбции урана.

В ходе данных исследований для сорбции урана из имитата сбросных урансодержащих растворов АО «УМЗ» получены гранулы гидроксидсодержащего материала, представляющего собой шунгит, модифицированный гидроксидами меди (II) и никеля, имеющий массовое соотношение шунгит : гидроксид меди (II) : гидроксид никеля, равное 16 : 1 : 4 [117, 118].

Гранулирование сорбента производили известным методом экструзии смеси шунгита, гидроксида меди, гидроксида никеля в массовом соотношении 16 : 1 : 4 с получением гранул крупностью ~3 мм.

Соотношение гидроксидов меди и никеля взято согласно данным [58 стр. 2]. Содержание гидроксидов в смеси с шунгитом определено как минимально достаточное для получения механически прочных гранул. Более подробно методика получения

гранул модифицированного шунгита представлена в п. 2.2 (2) раздела 2.

Испытание полученного сорбента проводили в условиях, аналогичных условиям испытания сорбента гранулированного замораживанием геля меди и никеля [58 стр. 2].

Результаты проведённого опыта по сорбции урана показаны в таблице 9. Так же, для сравнения, в таблице 9 представлены результаты работы [58 стр. 2].

Таблица 9 – Сравнительные данные по сорбции урана из имитата сбросных растворов АО «УМЗ» сорбентом из смеси шунгита и гидроксидов меди и никеля и смешанным гидроксидом меди и никеля

Характеристика	Смешанный гидро- ксид меди и никеля	Смесь шунгита и гид- роксидов меди и никеля
Концентрация урана в исходном растворе, мг/дм ³	5,0	5,0
Скорость фильтрации, см ³ /мин	2,0	2,0
Высота слоя сорбента в колонке, мм	3	3
Объём раствора, пропущенного через колонку, дм ³	10	10
Обменная ёмкость, мг/г	37,0	39,7
Степень извлечения урана из раствора, %	64,91	84,92
Элюент	1М (Na) ₂ CO ₃	1М (Na) ₂ CO ₃
Весовое отношение элюент/сорбент при 90%-ном вымывании урана	100:1	100:1
Наличие вещества сорбента в фильтрате	нет	нет

Из данных, представленных в таблице 9 видно, что при использовании разработанного в диссертации сорбента извлечение урана из имитата техногенного сырья составило ~85 %. При этом был получен концентрат, содержащий около 4 % урана.

Как видно из данных, представленных в таблице 9, ПДОЕ сорбента из смеси шунгита и гидроксидов меди и никеля выше, чем у смешанного гидроксида меди и никеля. В результате испытания получен 3,97 %-ный по урану концентрат. Степень извлечения урана из раствора полученным на основе шунгита и гидроксидов меди и никеля сорбентом оказалась выше, чем в при использовании смешанного гидроксида меди (II) и никеля в 1,3 раза (таблица 9). Десорбция сорбированного урана проведена практически полностью (>90 %) при одинаковом массовом соотношении элюента и сорбента.

Таким образом, использование гранул модифицированного шунгита позволяет увеличить содержание урана в концентрате в 2,3 раза по сравнению с концентратом, полученным с использованием крупнозернистого пятикратно модифицированного шунгита [с 1,72 % масс. (опыт 4 таблица В1 из Приложения В) до 3,97 % масс. (таблица 9)]. Важно отметить, что содержание урана в насыщенном сорбенте в данном эксперименте составляет около 80 г/дм³ модифицированного шунгита, что соответствует содержанию урана в насыщенных ураном смолах, получаемых в технологиях ПСВ урана и гидрометаллургического выщелачивания урана.

3.1.2 Способ получения насыщенного по урану сорбента с использованием крупнозернистого шунгита

На следующем этапе диссертационных исследований разработан способ получения концентрата урана, обеспечивающий повышение содержание урана в нём с 3,97 % масс. до 6,35 % масс. с одновременным исключением грануляции сорбента [103, 119, 120].

Для получения шунгита с повышенной сорбционной способностью выполнена его модификация по методике, указанной в п. 2.2 (3) раздела 2.

То есть в разработанном способе извлечения урана из имитата сбросных урансодержащих растворов АО «УМЗ» сорбцию урана осуществляли на химически активированном шунгите. Химически активированный шунгит модифицировали гидроксидом цинка при массовом соотношении шунгит : гидроксид цинка, равном 7 : 1 [103, 120].

Результаты испытания данного сорбента приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Сравнительные данные по сорбции урана из имитата сбросных урансодержащих растворов АО «УМЗ» модифицированным шунгитом и сорбентом из смеси шунгита и гидроксидов меди и никеля

Характеристика	Смесь шунгита и гидроксидов меди и никеля	Модифицированный шунгит
Концентрация урана в исходном растворе, мг/дм ³	5,0	5,0
Скорость фильтрации, см ³ /мин	2,0	2,0
Высота слоя сорбента в колонке, мм	3	3
Объем раствора, пропущенного через колонку, дм ³	10	10
Обменная емкость, мг/г	39,7	63,5
Степень извлечения урана из раствора	84,92	86,00
Элюент	1М Na ₂ CO ₃	1М Na ₂ CO ₃
Весовое отношение элюент/сорбент при 90%-ном вымывании урана	100:1	100:1
Наличие вещества сорбента в фильтрате	нет	нет

Как видно из таблицы 10, ПДОЕ модифицированного шунгита выше, чем у сорбента из смеси шунгита и гидроксидов меди и никеля. В результате испытания получен 6,35 %-ный по урану концентрат. Степень извлечения урана из раствора в разработанном способе по сравнению с известным способом увеличена с 84,92 % до 86,00 % (таблица 9). Десорбция сорбированного урана проведена практически полностью (>90 %) при одинаковом массовом соотношении элюент и сорбент в разработанном и известном способах.

Применение данного сорбента для сорбции урана из имитата сбросного раствора АО «УМЗ» обеспечивает получение насыщенного сорбента с содержанием урана порядка 127 г/дм³ модифицированного шунгита, что выше его содержания в насыщенных ураном смолах, обычно получаемых при сорбции урана из продуктивных растворов ПСВ и из растворов гидрометаллургического выщелачивания урана.

Таким образом, применение активированного крупнозернистого шунгита, модифицированного гидроксидом цинка, позволяет исключить использование гранул и получить более насыщенный по урану концентрат в сравнении с предыдущим опытом.

3.2 Сорбция урана из сбросных растворов уранового производства и десорбция урана из насыщенного сорбента

В качестве сорбентов для извлечения урана из сбросного урансодержащего раствора АО «УМЗ» применяли природные цеолит и шунгит, техногенный фосфогипс и продукты их модификации. В ходе работ использовали 2 пробы сбросного раствора цеха «В» уранового производства АО «УМЗ» с содержанием

урана 10 мг/дм^3 (проба отобрана в цехе «В» в марте 2016 г.) и 14 мг/дм^3 (проба отобрана в цехе «В» в октябре 2016 г.). Данные растворы согласно гигиеническим нормам [129] относятся к категории ЖРО, которые могут быть отнесены к категории ЖО только при снижении концентрации урана в них до 3 мг/дм^3 и менее.

С использованием указанного сбросного урансодержащего раствора проведены укрупнённо-лабораторные испытания процесса его сорбционной очистки от урана [130,131] с применением сорбентов, полученных на предыдущем этапе работы. Результаты этих испытаний приведены ниже и имеются в фондах АО «УМЗ» (Приложение Г). При этом решалась задача перевода сбросного раствора уранового производства АО «УМЗ» из категории ЖРО в категорию ЖО, т. е. решалась задача очистки указанного раствора до концентрации урана в нём не более 3 мг/дм^3 . Кроме того решалась задача получения насыщенных по урану сорбентов.

Методика данных экспериментальных исследований заключалась в следующем.

Сорбенты крупностью $+0,5-1,0 \text{ мм}$, $-0,1 \text{ мм}$, а также их гранулы использовали для сорбции урана из сбросных растворов уранового производства АО «УМЗ». Сорбцию проводили как в статических условиях (с использованием стеклянных стаканов и встряхивающего устройства «ИКА KS 130 control»), так и в динамических условиях (с использованием стеклянных колонок). Все эксперименты проведены при нормальных температуре и атмосферном давлении.

Маточный раствор сорбции анализировали на содержание урана с использованием аттестованного химического метода анализа, применяемого в АО «УМЗ».

3.2.1 Результаты поисковых экспериментов по выбору режимов сорбции-десорбции урана при переработке сбросного урансодержащего раствора

На данном этапе работ использовали сбросной урансодержащий раствор с содержанием урана 10 мг/дм^3 .

а. Очистка сбросного раствора от урана в статических условиях сорбции с получением концентрата урана

На данном этапе исследований опыты проведены с использованием цеолита и фосфогипса крупностью $-0,1 \text{ мм}$. Для этого навеску сорбента помещали в стакан со сбросным урансодержащим раствором и встряхивали данный стакан 4 ч 40 мин с применением встряхивающего устройства. По истечении указанного времени маточные растворы после сорбции фильтровали и анализировали на содержание урана в них химическим методом. Полученные в данных опытах результаты представлены в таблице 11.

Из данных, представленных в таблице 11, видно, что применение цеолита и фосфогипса в статических условиях сорбции позволяет снизить остаточную концентрацию урана в сбросном растворе с 10 мг/дм^3 до 2 мг/дм^3 , что соответствует 80 %-ной очистке раствора от урана. Таким образом, цеолит и фосфогипс могут быть рекомендованы для перевода сбросных урансодержащих растворов из категории ЖРО в категорию ЖО. При этом концентрация урана в насыщенном фосфогипсе составляет порядка $3,8 \text{ г/дм}^3$ фосфогипса, что свидетельствует о концентрировании урана в процессе его сорбции из сбросного раствора в ~ 380 раз ($3,8/0,01$).

Таблица 11 – Результаты опытов по сорбции урана в статических условиях

№ опыта	Сорбент	Навеска сорбента, г	Загрузка U со сбросным раствором, мг	Содержание U в маточном растворе сорбции, мг/дм ³	Потери U с маточным раствором сорбции, мг	Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
						мг	%	
1	Цеолит	3	1,5	2	0,30	1,20	80	0,04
2	Фосфогипс	1	2,4	2	0,48	1,92	80	0,19

Примечание –

1. В опыте 1 объём сбросного раствора и объём маточного раствора после сорбции составляли по 0,15 дм³, а удельный расход цеолита на сорбцию урана составлял 2 кг/г U в сбросном растворе.

2. В опыте 2 объём сбросного раствора и объём маточного раствора после сорбции составляли по 0,24 дм³, а удельный расход фосфогипса на сорбцию урана составлял 0,417 кг/г U в сбросном растворе.

Вместе с тем, как видно из данных, приведённых в таблице 11, полученные в опытах 1 и 2 насыщенные ураном сорбенты имеют низкую расчётную концентрацию урана – соответственно 0,04 % масс. и 0,19 % масс. Тем не менее, во втором случае, содержание урана в насыщенном по урану фосфогипсе согласно [48] соответствует содержанию урана в руде сорта IV («рядовая урановая руда»). Возможно, низкая концентрация урана в фазе цеолита и фосфогипса связана с недостаточным количеством взятого в опытах 1 и 2 исходного сбросного раствора.

б. Очистка сбросного раствора от урана в динамических условиях сорбции с получением насыщенного по урану сорбента

Очистка сбросного раствора от урана

В данных опытах по сорбционной очистке сбросного раствора уранового производства использовали сорбенты, полученные согласно методикам, указанным в п. п. 2.2 (2, 3, 6, 8, 9) раздела 2. Использовали навески сорбентов массой по 3 г. В нижней части стеклянных колонок укладывали слой синтепоновой ткани, на которой располагали сорбенты. Через слой сорбентов со скоростью 2 см³/мин пропускали сбросной урансодержащий раствор объёмом 0,5 дм³. Фильтраты анализировали химическим методом на содержание урана. Полученные в данных опытах результаты представлены в таблице 12.

Из данных, представленных в таблице 12, видно, что применение указанных сорбентов в динамических условиях сорбции позволяет снизить остаточную концентрацию урана в сбросном растворе с 10 мг/дм³ до 1,5÷3,0 мг/дм³, что соответствует 70÷85 %-ной очистке раствора от урана. Таким образом, использованные в опытах 1–5 (таблица 12) сорбенты могут быть рекомендованы для перевода сбросных урансодержащих растворов из категории ЖРО в категорию ЖО. При этом концентрация урана в насыщенных сорбентах составляет порядка 2,6 г/дм³ сорбента, что свидетельствует о концентрировании урана в процессе его сорбции из сбросного раствора в ~260 раз (2,6/0,01).

Таблица 12 – Результаты опытов по очистке сбросного урансодержащего раствора

№ опыта	Способ получения сорбента по п. 2.2 раздела 2	Содержание U в маточном растворе сорбции, мг/дм ³	Потери U с маточным раствором сорбции, мг	Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
				мг	%	
1	п. 2.2. (2)	1,5	0,75	4,25	85	0,14
2	п. 2.2 (3)	1,5	0,75	4,25	85	0,14
3	п. 2.2 (6)	2,0	1,00	4,00	80	0,13
4	п. 2.2 (8)	3,0	1,50	3,50	70	0,12
5	п. 2.2 (9)	3,0	1,50	3,50	70	0,12

Примечание – Загрузка урана со сбросным раствором и объём маточного раствора после сорбции составляли 5 мг и 0,5 дм³, а удельный расход сорбентов в опытах 1,2,3,4,5 составлял по 0,6 кг/г U в сбросном растворе.

Вместе с тем, как видно из данных, приведённых в таблице 12, полученные в опытах 1–5 насыщенные ураном сорбенты имеют низкую расчётную концентрацию урана – от 0,12 % масс. до 0,14 % масс. Тем не менее, полученные сорбенты имеют концентрацию урана, соответствующую урановой руде сорта IV («рядовая руда») [48]. Возможно, низкая концентрация урана в полученных в результате опытов насыщенных сорбентах связана с недостаточным количеством взятого в работу в опытах 1–5 (таблица 12) сбросного раствора. С целью изучения возможности получения более насыщенных ураном сорбентов в дальнейшей работе поставлены опыты с использованием сбросного раствора уранового производства в большем объёме по отношению к навеске сорбента.

Получение насыщенного по урану сорбента из сбросного раствора

При проведении опытов использовали навески сорбентов массой 1 г. Сорбцию урана проводили в динамических условиях. Через слой сорбента, размещённого в колонке на синтепоновой ткани, со скоростью 2 см³/мин пропускали сбросной урансодержащий раствор объёмом ~4 дм³. В процессе сорбции отбирали 2 пробы фильтратов, объёмом по ~2 дм³ каждая. Фильтраты анализировали химическим методом на содержание урана в них. Полученные в данных опытах результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты опытов по сорбции урана с использованием модифицированных шунгитсодержащих сорбентов

№ опыта	Способ получения сорбента по п. 2.2 раздела 2	Сбросной раствор		Маточный раствор 1 сорбции			Маточный раствор 2 сорбции		
		объём, дм ³	загрузка U с раствором, мг	объём, дм ³	содержание U, мг/дм ³	потери U, мг	объём, дм ³	содержание U, мг/дм ³	потери U, мг
1	п. 2.2 (6)	4,21	42,1	2,25	2,0	4,50	1,96	4,0	7,84
2	п. 2.2 (8)	4,01	40,1	1,91	1,5	2,87	2,10	6,0	12,60
3	п. 2.2 (9)	4,26	42,6	2,15	1,5	3,23	2,11	5,0	10,55

Продолжение таблицы 13

№ опыта	Суммарные потери U, мг	Содержание U в объединённом маточном растворе сорбции, мг/дм ³	Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
			мг	%	
1	12,34	2,93	29,76	70,69	2,89
2	15,47	3,86	24,64	61,43	2,40
3	13,78	3,23	28,83	67,66	2,80

Примечание – Удельный расход сорбентов в опытах 1, 2 и 3 составлял соответственно 0,024, 0,025 и 0,023 кг/г U в сбросном растворе.

Из данных, представленных в таблице 13, видно, что в результате сорбции урана указанными сорбентами получены насыщенные по урану сорбенты с содержанием урана от 2,40 до 2,89 % масс. То есть опробованные сорбенты и способ их применения обеспечивают получение сорбента, содержание урана в котором соответствует его содержанию в урановой руде сорта I («очень богатая руда») [48].

Таким образом, увеличение расхода ураносодержащего сбросного раствора на операцию сорбции урана с 0,5 дм³ (таблица 12, опыты 3–5) до ~4 дм³ (таблица 13, опыты 1–3) и одновременное снижение расхода сорбента в указанных опытах с 3 г до 1 г позволило повысить содержание урана в насыщенных сорбентах с 0,12÷0,14 % масс. до 2,40÷2,89 % масс. Возможно, дальнейшее увеличение расхода сбросного ураносодержащего раствора на сорбцию позволит дополнительно повысить содержание урана в насыщенных ураном сорбентах.

Согласно таблице 13 (опыты 1–3), маточные растворы 1 содержат <3 мг/дм³ урана; объединённый маточный раствор, полученный в опыте 1, содержит <3 мг/дм³ урана, а в опыте 3 содержание урана в данном растворе лишь незначительно превышает 3 мг/дм³ (лишь в опыте 2 содержание урана в указанном растворе заметно превышает 3 мг/дм³).

На рисунке 22 представлены участки выходных кривых сорбции, полученные в опытах 1–3 (таблица 13).

Согласно данным рисунка 22, в опытах 1, 2 и 3 (таблица 13) гарантированное содержание урана в маточном растворе ≤ 3 мг/дм³ достигается при пропускании через сорбент соответственно $\leq 2,2$ дм³, $\leq 1,6$ дм³ и $\leq 2,0$ дм³ сбросного ураносодержащего раствора с концентрацией урана 10 мг/дм³.

Кроме того, в данной работе решена важная технологическая задача – содержание урана в насыщенных сорбентах составило порядка 53 (48÷58) г/дм³, что соответствует его содержанию в насыщенных ураном смолах, получаемых при сорбции урана из продуктивных растворов ПСВ урана и из растворов гидрометаллургического выщелачивания урана.

Учитывая положительные результаты испытаний разработанных нами сорбентов при сорбции урана из сбросного раствора АО «УМЗ» (таблицы 12 и 13), данные сорбенты были опробованы также для сорбции урана из подземной воды (раздел 4).

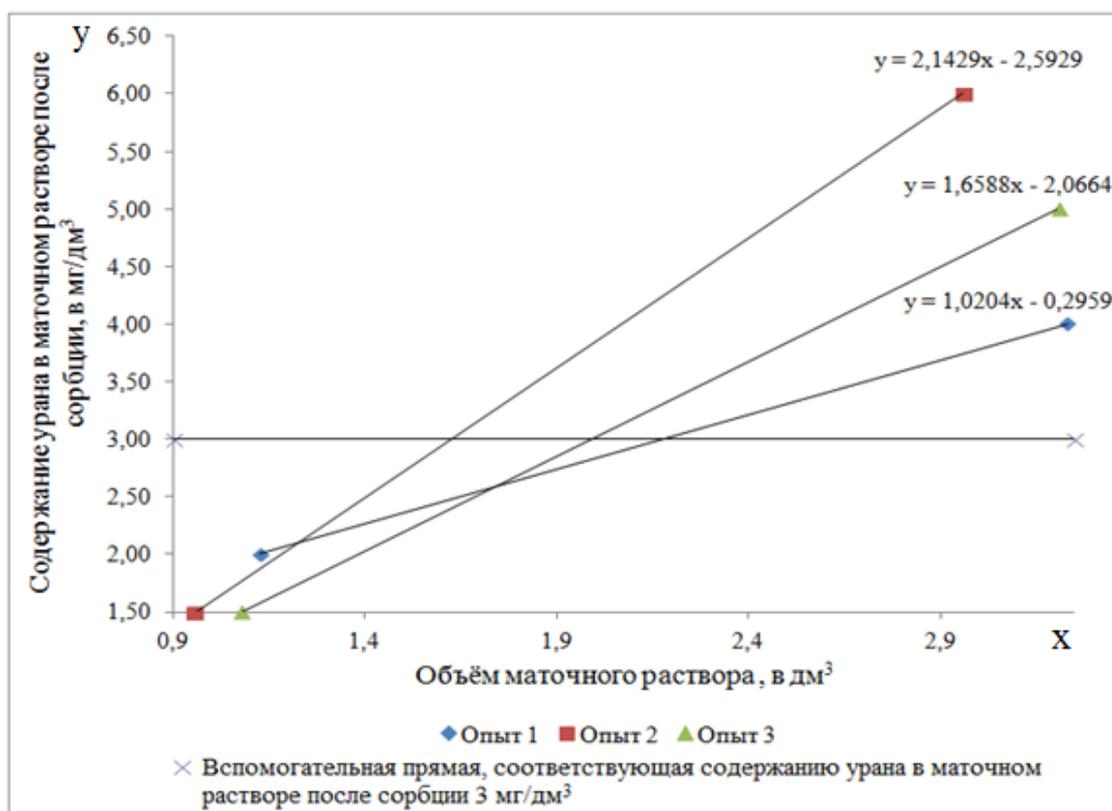


Рисунок 22 – Участки выходных кривых сорбции урана сорбентами, использованными в опытах 1–3 (таблица 14)

в. Опробование процесса десорбции урана из насыщенных ураном сорбентов

Десорбцию урана из насыщенных сорбентов осуществляли в динамических условиях в стеклянных колонках. Вместо раствора карбоната натрия в качестве элюента был выбран 0,5М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который в объёме 50 см³ был пропущен через слой сорбента со скоростью 0,5 см³/мин. Десорбат был проанализирован на содержание урана в нём химическим методом. Результаты опытов по десорбции представлены в таблице 14.

Из данных, представленных в таблице 14, видно, что применение раствора карбоната аммония позволяет извлечь в десорбат лишь от 8,59 % до 13,18 % урана, что соответствует его концентрации в полученном десорбате всего 51,1÷76,0 мг/дм³. Поэтому работы по десорбции урана были продолжены с использованием карбоната натрия.

Таблица 14 – Результаты опытов по десорбции урана с использованием 0,5М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

№ опыта	Способ получения сорбента по п. 2.2 раздела 2	Содержание U в насыщенном сорбенте, мг	Содержание U в десорбате, мг/дм ³	Извлечение U в десорбат	
				мг	%
1	п. 2.2 (6)	29,76	51,10	2,56	8,59
2	п. 2.2 (8)	24,64	60,20	3,01	12,22
3	п. 2.2 (9)	28,83	76,00	3,80	13,18

3.2.2 Обработка режимов сорбции-десорбции урана при переработке сбросного урансодержащего раствора

В данной работе использовали сбросной урансодержащий раствор АО «УМЗ» с содержанием урана 14 мг/дм³.

а. Очистка сбросного раствора от урана в статических условиях сорбции с получением концентрата урана

На данном этапе исследований опыты проведены с использованием шунгита, цеолита и фосфогипса крупностью -0,1 мм. Для этого навеску сорбента помещали в стакан со сбросным урансодержащим раствором и встряхивали данный стакан 4 ч 40 мин с применением встряхивающего устройства. По истечении указанного времени маточные растворы после сорбции фильтровали и анализировали на содержание урана в них химическим методом.

Полученные в данных опытах результаты представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты опытов по сорбции урана в статических условиях

№ опыта	Сорбент	Навеска сорбента, г	Загрузка U со сбросным раствором, мг	Содержание U в маточном растворе сорбции, мг/дм ³	Потери U с фильтратом, мг	Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
						мг	%	
1	Шунгит	2,0	2,4	2	0,30	1,80	85,71	0,09
2		0,2	2,4	3	0,45	1,65	78,57	0,82
3	Цеолит	3,0	2,4	2	0,30	1,80	85,71	0,06
4		0,3	2,4	3	0,45	1,65	78,57	0,55
5	Фосфогипс	1,0	3,84	2	0,48	2,88	85,71	0,29
6		0,1	3,84	4	0,96	2,40	71,43	2,34

Примечание –

- В опытах 1 и 2 объём исходного раствора и объём маточного раствора после сорбции составляли по 0,15 дм³.
- В опыте 3 объём исходного раствора и объём маточного раствора после сорбции составляли по 0,24 дм³.
- Удельный расход сорбентов в опытах 1, 2, 3, 4, 5 и 6 составлял соответственно 0,833, 0,083, 1,250, 0,125, 0,260 и 0,026 кг/г U в сбросном растворе.

Как видно из данных, представленных в таблице 15 (опыты 1–5), использованные расходы шунгита, цеолита и фосфогипса обеспечили очистку сбросного раствора от урана до уровня менее 3 мг/дм³ с одновременным насыщением сорбентов ураном до его содержания, соответствующего содержанию урана в урановых рудах сортов II–V [48].

Что касается фосфогипса, то данные опытов 5 и 6 (таблица 15), показанные на графиках рисунка 23, указывают на следующее. При удельном расходе фосфогипса 0,142 кг на 1 г урана в сбросном растворе (конц. урана 14 мг/дм³) обеспечивается гарантированная очистка раствора от урана до его содержания 3 мг/дм³ и одновременное получение насыщенного сорбента до 1,32 % по урану. Тем самым, может быть обеспечен перевод сбросного урансодержащего раствора АО «УМЗ»

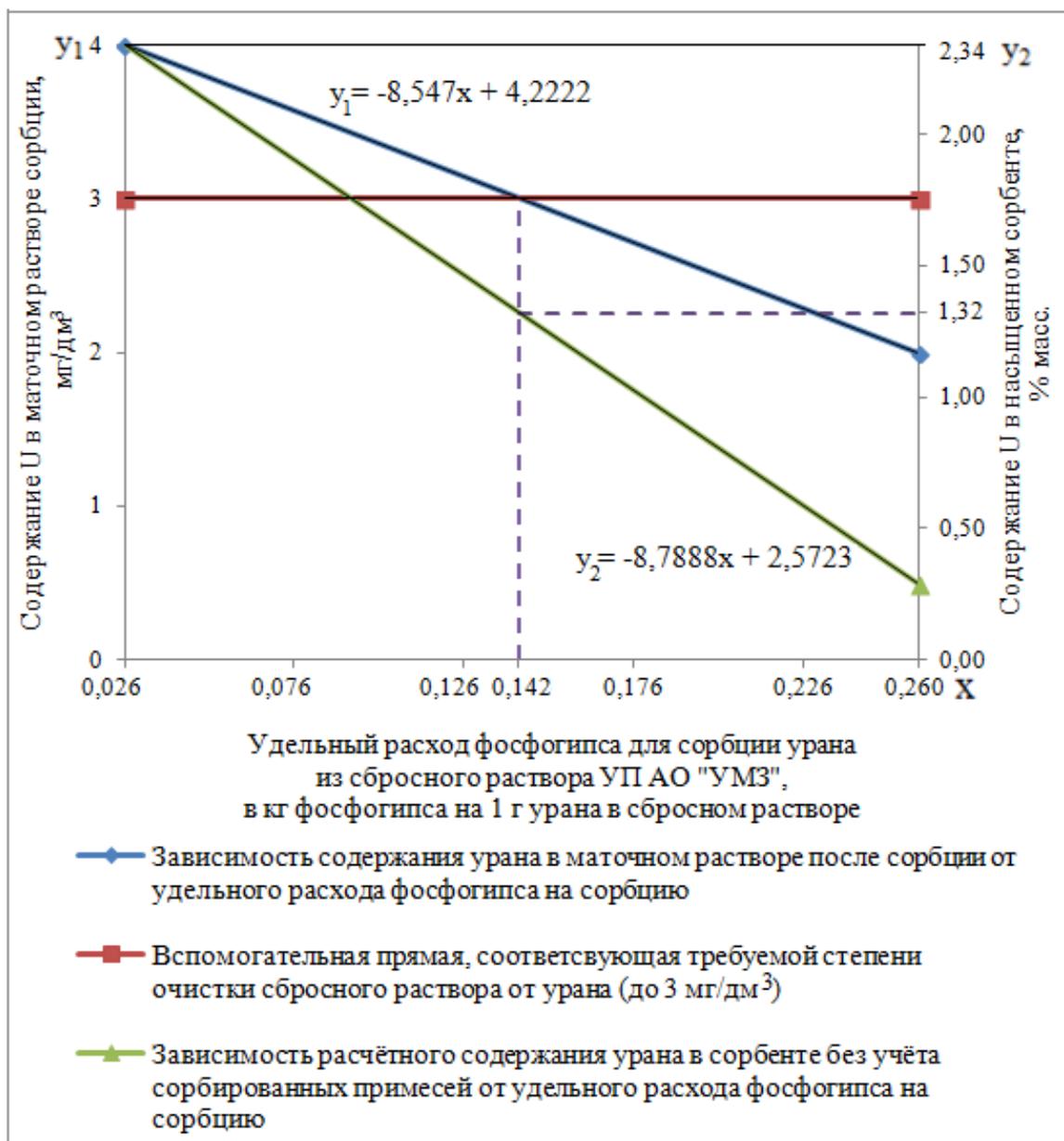


Рисунок 23 – Влияние удельного расхода фосфогипса на достигаемые показатели процесса сорбционного извлечения урана из сбросных растворов уранового производства АО «УМЗ»

из категории ЖРО в категорию ЖО и одновременное получение урансодержащего материала, соответствующего урановой руде сорта I («очень богатая руда», содержащая >1 % масс. урана) [48].

б. Получение насыщенного по урану сорбента из сбросного урансодержащего раствора в динамических условиях сорбции.

При проведении данных опытов были использованы навески сорбентов массой по 1 г, полученные согласно п. 2.2 (2, 3, 6, 8, 9) раздела 2. Сорбцию урана проводили в динамических условиях. Через слой сорбента, размещённого в колонке на синтепоновой ткани, со скоростью 2 см³/мин пропускали сбросной урансодержащий раствор объёмом 2,3÷5,5 дм³. Маточные растворы сорбции анализировали на содержание урана химическим методом.

Результаты, полученные в данной серии опытов, представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Результаты опытов по сорбции урана с использованием модифицированных шунгитсодержащих сорбентов

№ оп.	Способ получения сорбента по п. 2.2 раздела 2	Исходный раствор		Маточный раствор		Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
		объём, дм ³	загрузка U со сбросным раствором, мг	содержание U, мг/дм ³	потери урана, мг	мг	%	
1	п. 2.2 (2)	4,00	64,0	5,31	21,25	34,75	62,05	3,36
2	п. 2.2 (3)	2,30	36,8	5,74	13,20	19,00	59,01	1,86
3	п. 2.2 (6)	5,55	88,8	3,95	21,90	55,80	71,81	5,29
4	п. 2.2 (8)	3,20	51,2	3,91	12,50	32,30	72,10	3,13
5	п. 2.2 (9)	3,00	48,0	4,90	14,70	27,30	65,00	2,66

Примечание – Удельный расход сорбентов в опытах 1, 2, 3, 4 и 5 составлял соответственно 0,016, 0,027, 0,011, 0,020 и 0,021 кг/г U в сбросном растворе

Из данных, представленных в таблице 16, видно, что в результате сорбции урана указанными сорбентами получены насыщенные ураном сорбенты с содержанием урана от 1,86 до 5,29 % масс., что соответствует сорбционной ёмкости сорбентов 19,0÷55,8 мг U/г сорбента. При этом, как видно из данных, представленных в таблице 17, в ходе экспериментов не наблюдалось полного «проскока» урана в фильтрат. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что испытанные в опытах 1–5 (таблица 16) сорбенты не были полностью насыщены ураном на момент окончания эксперимента. То есть можно предположить, что сорбционная ёмкость разработанных и опробованных нами сорбентов (таблица 16) имеет более высокие значения, чем 19,0÷55,8 мг U/г сорбента.

Таким образом, сорбционная ёмкость опробованных сорбентов (таблица 16) сопоставима с таковой для смол, применяемых для сорбции урана в технологиях переработки растворов и пульп подземного и гидрометаллургического выщелачивания урана.

в. Опробование процесса десорбции урана из насыщенных ураном сорбентов

Для осуществления десорбции урана из насыщенных сорбентов использован 1М раствор Na₂CO₃, нагретый до 40 °С, который пропускали через слой сорбента в объёме 100 см³ со скоростью 0,5 см³/мин.

Результаты опытов по десорбции урана представлены в таблице 17.

Сравнительный анализ данных таблиц 14 и 17 показывает, что выбранный режим десорбции урана позволил повысить извлечение урана в десорбат с 8,6÷13,2 % (таблица 14) до 60,0÷98,9 % (таблица 17), при этом полученные десорбаты (таблица 18) содержат 176÷335 мг/дм³ урана. Данные десорбаты могут быть рекомендованы для использования их на стадии азотнокислого выщелачивания ХКПУ.

Таким образом, результаты проведённых исследований позволяют рекомендовать трёхступенчатую сорбцию урана из сбросного раствора цеха «В» уранового производства с использованием сорбентов (таблица 16). Первая ступень используется для получения концентрированного по урану сорбента, а последующие ступени для доочистки сбросного раствора до содержания урана 3 мг/дм³ и менее.

Таблица 17 – Результаты опытов по десорбции урана с использованием 1М раствора Na_2CO_3

№ опыта	Способ получения сорбента по п. 2.2 раздела 2	Извлечение U в сорбент, мг	Содержание U в десорбате, мг/дм ³	Извлечение U в десорбат	
				мг	%
1	п. 2.2 (2)	34,75	285,00	28,50	82,01
2	п. 2.2 (3)	19,00	188,00	18,80	98,95
3	п. 2.2 (6)	55,80	334,90	33,49	60,02
4	п. 2.2 (8)	32,30	260,20	26,02	80,56
5	п. 2.2 (9)	27,30	176,00	17,60	64,47

При этом по мере насыщения ураном сорбента первой ступени сорбции данная ступень выводится из технологического цикла на стадию десорбции урана (таблица 17), а вторая ступень становится головной в каскаде сорбции и т. д. Предлагаемый подход к переработке указанного сбросного раствора позволит перевести его из категории ЖРО в категорию ЖО и повысить извлечение урана в цехе «В» уранового производства АО «УМЗ».

Выводы по разделу 3

Представленные в разделе 3 данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Определены технологические параметры процесса сорбции урана из модельного раствора на гранулах модифицированного шунгита в динамических условиях сорбции. Результатами данных исследований показана возможность получения насыщенных по урану сорбентов с содержанием урана 3,97 %, что соответствует урановой руде сорта I («очень богатая руда»).

2. Определены технологические параметры процесса сорбции урана из модельного раствора 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»).

3. Найдены функциональные зависимости содержания урана в сбросном растворе АО «УМЗ» (y_1 , в мг/дм³) и расчётного содержания урана в фосфогипсе (y_2 , в % масс.) от удельного расхода фосфогипса на сорбцию урана из указанного раствора ($x = 0,026 \div 0,260$ кг фосфогипса на 1 г урана в сбросном растворе), выражающиеся уравнениями $y_1 = -8,55x + 4,22$ и $y_2 = -8,89x + 2,57$, для статических условий сорбции при крупности фосфогипса -0,1 мм. Указанные зависимости позволили установить оптимальный удельный расход фосфогипса при сорбции урана из сбросного раствора АО «УМЗ», составивший 0,142 кг фосфогипса на 1 г урана в сбросном растворе.

4. По результатам экспериментальных исследований предложены неорганические сорбенты и способы их применения для очистки сбросных растворов уранового производства АО «УМЗ» от урана в статических и динамических условиях сорбции. Показано, что в результате данной очистки обеспечивается снижение содержания урана в указанных сбросных растворах с $10 \div 14$ мг/дм³ до 3 мг/дм³ по урану и ниже.

5. Полученные экспериментальные данные позволили рекомендовать для извле-

чения урана из сбросных растворов уранового производства АО «УМЗ» 5 видов модифицированных шунгитсодержащих сорбентов. Установлено, что использование данных сорбентов в динамических условиях сорбции обеспечивает одновременно очистку сбросных растворов уранового производства АО «УМЗ» от урана до концентрации 3 мг/дм^3 и менее, а также получение урановых концентратов с содержанием урана $1,86 \div 5,29 \%$ масс., которые могут рассматриваться как очень богатое урановое рудное сырьё.

6. 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 $0,011 \div 0,027$ 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/дм^3 (ЖО), если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка $0,024 \div 0,600$ 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 $0,55 \div 2,34 \%$ масс. по урану сорбентов, если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка $0,026 \div 0,125$ 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/дм^3 (ЖО), если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка $0,083 \div 0,260$ 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.

7. Определены технологические параметры десорбции урана из насыщенных по урану сорбентов (полученных в АО «УМЗ») при использовании 1М раствора карбоната натрия, обеспечившие степень десорбции урана в элюат на уровне $60 \div 99 \%$.

4 СОРБЦИЯ УРАНА ИЗ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

4.1 Результаты экспериментальных исследований по сорбции урана из подземной воды и десорбция урана из насыщенного сорбента

Использованная в работе подземная вода применяется в ТОО «Казцинк» в системе оборотного водоснабжения после ее разбавления и характеризуется содержанием урана $803 \div 828$ мкг/дм³ (таблица 18, пробы 1 и 2). Кроме того, в работе использована указанная вода после её разбавления водой, свободной от урана (таблица 18, пробы 3 и 4).

Таблица 18 – Содержание урана и примесей в использованной в диссертации подземной воде и продуктах её разбавления, мг/дм³

№ пробы	U	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
1	0,828	–	–	–	–	–
2	0,803	4,7	21,7	29,1	163,0	250,1
3	0,725	–	–	–	–	–
4	0,246	3,3	88,0	31,1	193,0	140,3

Известно немало источников природной воды с аномально высоким содержанием урана (таблица 1), которое составляет от 100 мкг/дм³ до 60000 мкг/дм³ [7, 11]. Такие воды не могут быть использованы для производственных и бытовых нужд без их предварительной очистки от урана. Согласно гигиеническим нормам ГН 2.1.5.1315-03 [132] для урана ПДК в технической воде составляет 100 мкг/дм³.

Поэтому для разбавления урансодержащей воды, потребляемой ТОО «Казцинк», до требований ГН 2.1.5.1315-03 (не более 100 мкг/дм³ по урану) данное предприятие вынуждено закупать свободную от урана воду.

С целью снижения данных затрат ТОО «Казцинк» на следующем этапе исследований решалась задача очистки указанной урансодержащей подземной воды на входе промышленного предприятия от урана до требований норм ГН 2.1.5.1315-03 с одновременным достижением максимально возможной концентрации урана в сорбенте.

В качестве ионитов для извлечения урана из опробованной в работе подземной воды применяли природные сорбенты – цеолит и шунгит, отход производства фосфорной кислоты – фосфогипс, а также продукты модификации указанных материалов.

Методика данных экспериментальных исследований заключалась в следующем.

Указанные сорбенты и продукты их модификации в порошкообразном, а также в гранулированном виде использовали для сорбции урана из подземной воды (таблица 18). Сорбцию проводили в статических условиях (с использованием стеклянных колб и пробирок) и в динамических условиях (с использованием стеклянных колонок). Все эксперименты проведены при нормальных температуре и атмосферном давлении.

Для встряхивания и перемешивания воды с сорбентом применяли перемешивающие устройства соответственно LS 120 и ES-8300 «Экрос» (Россия).

Подземную воду до и после контакта с ионитом, а также исходные сор-

бенты анализировали с использованием масс-спектрометра с ИСП ICP-MS 7500 сx (Agilent technologies, США), ионного хроматографа IC Professional (Metrohm, Швейцария) и с применением титриметрического метода анализа. Фазовый состав сорбентов анализировали рентгеноструктурным методом с использованием дифрактометра рентгеновского X'PertPRO (PANalytical BV, Нидерланды).

4.1.1 Способы очистки подземной воды от урана в статических условиях сорбции

Шунгит, цеолит и фосфогипс, как видно из данных представленных в таблицах 11 и 15, при использовании их для очистки сбросного урансодержащего раствора АО «УМЗ», обеспечили очистку данного раствора от урана на 70÷85 % и одновременно позволили получить насыщенный ураном сорбент с содержанием урана 0,04÷2,34 % масс. При этом содержания урана в насыщенных сорбентах оказались сопоставимы с его содержанием в рудах сорта I («очень богатая руда», содержащая >1 % масс. урана), сорт II («богатая руда», содержащая 1÷0,5 % масс. урана), сорт III («средняя руда», содержащая 0,5÷0,25 % масс. урана), сорт IV («рядовая руда», содержащая 0,25÷0,09 % масс. урана), сорт V («бедная руда», содержащая от 0,09 % масс. урана до нижнего промышленного предела) [48]. Поэтому данные сорбенты также использованы нами для сорбции урана из подземной воды, применяемой в ТОО «Казцинк».

а. Применение шунгита, цеолита и фосфогипса для сорбционной очистки подземной воды от урана

Крупность использованных в работе шунгита, цеолита и фосфогипса составляла -0,1 мм (фосфогипс на ~30 % масс. состоял из гранул крупностью -2 мм).

Таким образом, учитывая, что сорбенты представляли собой порошкообразный материал, в динамических условиях сорбция урана из подземной воды на данных сорбентах не могла быть реализована, вследствие того, что вода не фильтровалась через слой мелкодисперсного сорбента.

Методика проведения эксперимента по сорбции урана из подземной воды (таблица 18, проба 4) на шунгите [104, 133], цеолите и фосфогипсе в статических условиях приведена в примечании 1 к таблице 19.

Результаты опыта с использованием шунгита, приведённые в таблице 19 (опыт 1) показывают, что извлечение урана в сорбент находится на уровне 14,4 %. При этом потери урана составили ~85,5 % (~81 % с маточным раствором сорбции со стадии сорбции, около 4 % с первой промывной водой и ~0,4 % со второй промывной водой со стадии промывки насыщенного сорбента).

Эксперимент с использованием цеолита (таблица 19, опыт 2) показал, что извлечение урана в сорбент составило лишь около 10-ти %, а потери урана составили порядка 90 % (~85 % потеряно с маточным раствором со стадии сорбции, ~4,5 % с первым промывным раствором и ~0,5 % со вторым промывным раствором со стадии промывки насыщенного сорбента) [104, 133].

Результаты опыта с применением фосфогипса (таблица 19, опыт 3) свидетельствуют о том, что извлечение урана в сорбент составляет более 45 %, тогда как потери урана составляют около ~54 %, из которых ~43 % урана потеряно с маточным раствором после сорбции урана, около 12 % урана потеряно с первыми

Таблица 19 – Результаты сорбции урана из подземной воды с использованием цеолита, шунгита и фосфогипса

№ опыта	Маточный раствор после сорбции			Раствор после первой промывки сорбента		Раствор после второй промывки сорбента		Суммарные потери U с маточным раствором после сорбции и промывными растворами, мкг	Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
	C _U , мкг/дм ³	потери U, мкг	извлечение U в сорбент, %	C _U , мкг/дм ³	потери U, мкг	C _U , мкг/дм ³	потери U, мкг		мкг	%	
Опыт с применением шунгита											
1	207,60	10,3800		10,20	0,51	1,1000	0,05500	10,4860	1,8470	14,44	0,00018
Опыт с применением цеолита											
2	217,56	10,8780	14,96	11,85	0,5925	1,5918	0,07960	11,5501	1,2419	9,71	0,00012
Опыт с применением фосфогипса											
3	109,30	5,4650		29,80	1,49	<0,0001	<0,000005	<6,9550	>5,8370	>45,63	0,00058
<p>Примечание –</p> <p>1. Навеску сорбента помещали в стеклянную колбу с подземной водой (таблица 18, проба 4). Содержимое колбы встряхивали каждые 15 мин в течение 4 ч (продолжительность встряхивания – 1 мин). Далее содержимое колбы фильтровали через фильтр «синяя лента», фильтрат анализировали на содержание урана. Сорбент, насыщенный ураном, промывали на фильтре дистиллированной водой, фильтраты промывок анализировали на содержание урана.</p> <p>2. В опытах 1–3 объём исходной подземной воды, загрузка урана с ней, объём фильтрата, объём раствора после первой и второй промывок сорбента составляли соответственно 52 см³, 12,792 мкг, 50 см³, 50 см³, 50 см³, а расход исходного сорбента на сорбцию составлял 1 г, что соответствует удельному расходу сорбента 78,2 кг сорбента на 1 г U в исходной подземной воде.</p>											

промывными водами, а потери урана со вторыми промывными водами практически отсутствуют. Это свидетельствует о прочности сорбционного комплекса урана. Достигнутая в данном случае очистка подземной воды позволила снизить содержание урана в ней с ~ 246 мкг/дм³ до ~ 109 мкг/дм³ (таблица 19, опыт 3), т. е. практически до норм, предусмотренных ГН 2.1.5.1315-03.

Следует отметить, что гранулированный фосфогипс (~ 30 % масс. от взятого в работу фосфогипса) имел недостаточную удельную поверхность. Поэтому при использовании в опыте 3 (таблица 19) фосфогипса исключительно с крупностью $-0,1$ мм следовало ожидать повышения извлечения урана в фосфогипс с $45,63$ % до гораздо более высоких значений (таблица 19, опыт 3).

Как видно из данных, представленных в таблице 19 (опыты 1–3), расчётное содержание урана в ионитах после сорбции характеризуется низкими значениями – от $\sim 0,0001$ % масс. до $\sim 0,0006$ % масс. Данное обстоятельство требует проведения дополнительных исследований для получения насыщенных по урану сорбентов.

Поскольку на данном этапе исследований не удалось достигнуть требуемой очистки разбавленной подземной воды от урана, в дальнейшей работе были внесены следующие изменения в технологический регламент сорбции урана из подземной воды:

- 1) продолжительность сорбции увеличена с 4 ч до 4 ч 40 мин;
- 2) фосфогипс, использованный в работе, не имел гранул, а его крупность составляла $-0,1$ мм (100 % масс.);
- 3) удельный расход шунгита и цеолита на сорбцию был увеличен с $78,2$ кг соответственно до 165 кг и 249 кг сорбента на 1 г урана в исходной подземной воде;
- 4) интенсивность перемешивания в процессе сорбции урана из подземной воды шунгитом, цеолитом и фосфогипсом была значительно увеличена (если в опытах 1–3 (таблица 19 и примечание 1 к ней) перемешивание было периодическим и продолжалось всего ~ 16 мин в процессе 4-х часовой сорбции, то в последующих опытах перемешивание выполнялось непрерывно в течение 4 ч 40 мин сорбции).

Согласно изменённому технологическому регламенту, навески шунгита, цеолита и фосфогипса крупностью $-0,1$ мм помещали в отдельные стаканы с подземной водой, содержащей 803 мкг/дм³ (таблица 18, проба 2). Затем содержимое стаканов встряхивали в течение 4 ч 40 мин с использованием встряхивающего устройства. Из каждого стакана периодически отбирали пробы для определения содержания урана масс-спектрометрическим методом. Результаты проведённых экспериментов приведены в таблице 20 и на рисунке 24.

Из данных таблицы 20 видно, что фосфогипс обеспечивает гарантированно высокий уровень очистки исходной воды от урана в течение 35 мин сорбции, шунгит и цеолит – за 70 мин.

Однако, как видно из данных, представленных в таблице 20 (опыты 2–14), расчётное содержание урана в ионитах после сорбции, по-прежнему, характеризуется низкими значениями (до $\sim 0,002$ % масс), хотя и втрое более высоким, чем ранее (таблица 20). Данное обстоятельство требует проведения дополнительных исследований для получения насыщенных по урану сорбентов.

Таблица 20 – Результаты опытов по очистке подземной воды с использованием фосфогипса, шунгита и цеолита (средние данные трёх параллельных опытов)

№ опыта	Время контакта сорбента с подземной водой, мин	Содержание U в маточном растворе после сорбции, мкг/дм ³	Потери U, мкг	Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
				мкг	%	
Опыты с применением шунгита						
1*	35	403,30	60,5	60,0	49,78	0,00030
2	70	29,87	4,5	116,0	96,28	0,00058
3	140	30,13	4,5	116,0	96,25	0,00058
4	210	31,53	4,7	115,8	96,08	0,00058
5	280	31,37	4,7	115,8	96,10	0,00058
Опыты с применением цеолита						
6	70	55,50	8,3	112,2	93,09	0,00037
7*	140	52,30	7,8	112,7	93,49	0,00038
8	210	45,87	6,9	113,6	94,29	0,00038
9	280	39,00	5,9	114,7	95,15	0,00038
Опыты с применением фосфогипса						
10*	35	11,6	2,8	190,0	98,56	0,00190
11	70	1,70	0,4	192,4	99,79	0,00192
12	140	2,98	0,7	192,1	99,63	0,00192
13	210	9,02	2,2	190,7	98,88	0,00191
14	280	6,52	1,6	191,3	99,19	0,00191
Примечание – 1 *Данные одного опыта. 2 Масса исходной навески сорбента в опытах 1–5 составляла 20 г, в опытах 6–9 – 30 г, в опытах 10–14 – 10 г. 3 Объём исходной подземной воды (маточного раствора сорбции) и загрузка урана с подземной водой в опытах 1–9 составляли по 0,15 дм ³ и по 120,5 мкг, в опытах 10–14 – по 0,24 дм ³ и по 192,8 мкг.						

Таким образом, увеличение удельного расхода сорбентов на сорбцию урана из подземной воды позволило снизить содержание урана в данной воде до требований ГН 2.1.5.1315-03 (100 мкг/дм³ по урану) и даже значительно ниже (таблица 20 опыты 2–14). Однако, получение насыщенных по урану сорбентов при использованном удельном расходе сорбента, по-прежнему, не достигнуто (таблицы 19 и 20).

б. Применение модифицированных шунгита и цеолита для сорбционной очистки подземной воды от урана

С целью повышения содержания урана в сорбентах после его сорбции из подземной воды в дальнейшей работе изучалась возможность снижения удельного расхода шунгита и цеолита на сорбцию урана из подземной воды. В качестве объекта исследований использовалась разбавленная подземная вода с со-

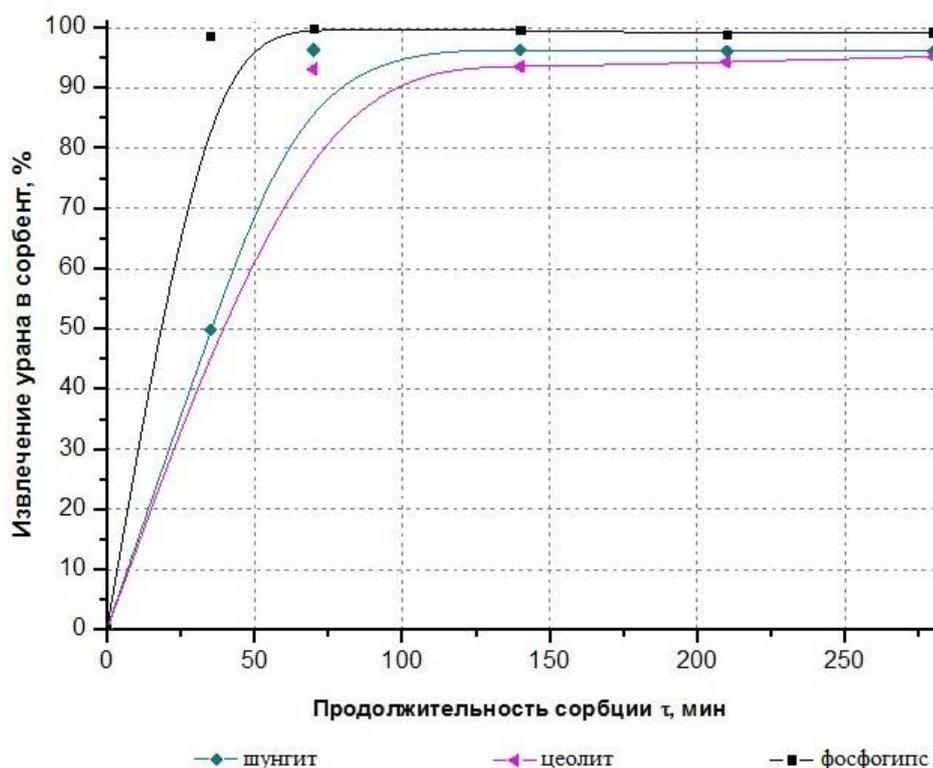


Рисунок 24 – Результаты сорбционной очистки подземной воды от урана с использованием шунгита, цеолита и фосфогипса (экспериментальный материал обработан с использованием программного обеспечения Origin)

держанием урана 246 мкг/дм^3 (таблица 18, проба 4). Указанная цель достигнута путём модификации шунгита и цеолита при одновременном снижении удельного расхода указанных ионитов со $166 \div 249 \text{ кг}$ до $78,2 \text{ кг}$ сорбента на 1 г урана в исходной разбавленной подземной воде.

Для этого шунгит модифицировали гидроксидами меди (II) и никеля согласно рекомендациям, указанным в источниках [58, 59]. Используемая в работе методика модификации шунгита приведена в п. 2.2 (10) раздела 2. В ходе данных исследований модифицированы 3 навески шунгита массой по 1 г и крупностью $-0,1 \text{ мм}$ с получением 3-х проб модифицированного шунгита. Аналогичным образом были получены 3 пробы модифицированного цеолита п. 2.2 (11) раздела 2.

Методика проведения эксперимента по сорбции урана из подземной воды на модифицированных шунгите [104, 133] и цеолите в статических условиях приведена в примечании 1 к таблице 21.

Результаты 3-х параллельных опытов по сорбции урана модифицированными шунгитом и цеолитом представлены в таблице 21.

Из данных, представленных в таблице 19 (опыт 1) и таблице 21 (опыты 1–3) видно, что модификация шунгита указанным способом обеспечивает повышение извлечения урана из опробованной в работе подземной воды в сорбент с $\sim 14 \%$ до $\sim 93 \%$ и, в конечном счёте, очистку данной воды с 246 мкг/дм^3 до $\sim 17 \text{ мкг/дм}^3$. Кроме того, как видно из данных, представленных в таблицах 19 и 21, концентрация урана в насыщенном сорбенте значительно увеличена с $0,00018 \%$ масс. до $\sim 0,0012 \%$ масс.

Таблица 21 – Результаты сорбции урана из подземной воды с использованием модифицированных цеолита и шунгита

№ опыта	Маточный раствор после сорбции		Раствор после первой промывки сорбента		Раствор после второй промывки сорбента		Суммарные потери U с маточным раствором после сорбции и промывными растворами, мкг	Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
	C _U , мкг/дм ³	потери U, мкг	C _U , мкг/дм ³	потери U, мкг	C _U , мкг/дм ³	потери U, мкг		мкг	%	
Опыты с применением модифицированного шунгита										
1	18,67	0,9708	0,15	0,0075	0,0002	0,00001	0,9784	11,8137	92,35	0,00118
2	14,81	0,7701	0,21	0,0105	0,0002	0,00001	0,7806	12,0114	93,90	0,00120
3	16,70	0,8684	0,18	0,0090	0,0002	0,00001	0,8774	11,9146	93,14	0,00119
<i>среднее:</i>	<i>16,72</i>						<i>0,8788</i>	<i>11,9132</i>	<i>93,13</i>	<i>0,00119</i>
Опыты с применением модифицированного цеолита										
4	24,50	1,2740	0,93	0,0465	0,0002	0,00001	1,3205	11,4715	89,68	0,00115
5	22,40	1,1648	0,44	0,0220	0,0002	0,00001	1,1868	11,6052	90,72	0,00116
6	22,90	1,1908	0,56	0,0280	0,0002	0,00001	1,2188	11,5732	90,47	0,00116
<i>среднее:</i>	<i>23,30</i>						<i>1,2420</i>	<i>11,5500</i>	<i>90,29</i>	<i>0,00116</i>
<p>Примечание –</p> <p>1. Навеску сорбента помещали в стеклянную колбу с подземной водой (таблица 18, проба 4). Содержимое колбы встряхивали каждые 15 мин в течение 4 ч (продолжительность встряхивания – 1 мин). Далее содержимое колбы фильтровали через фильтр «синяя лента», фильтрат анализировали на содержание урана. Сорбент, насыщенный ураном, промывали на фильтре дистиллированной водой, фильтраты промывок анализировали на содержание урана.</p> <p>2. В опытах 1–3 объём исходной подземной воды, загрузка урана с ней, объём фильтрата, объём раствора после первой и второй промывок сорбента составляли соответственно 52 см³, 12,792 мкг, 50 см³, 50 см³, 50 см³, а расход исходного сорбента на сорбцию составлял 1 г, что соответствует удельному расходу сорбента 78,2 кг сорбента на 1 г U в исходной подземной воде.</p>										

Согласно данным, представленным в таблицах 19 (опыт 2) и 21 (опыты 4–6), следует, что модифицированный цеолит обеспечивает повышение извлечения урана из подземной воды (таблица 18, проба 4) с ~10 % до ~90 % и, в конечном счёте, очистку подземной воды с 246 мкг/дм³ до ~23 мкг/дм³, что с большим запасом удовлетворяет нормам ГН 2.1.5.1315-03 к содержанию урана в производственной воде.

Сравнительный анализ данных опытов 2 таблицы 19 и 4–6 таблицы 21 показывает, что гидроксиды меди (II) и никеля как модификаторы цеолита позволили повысить извлечение урана в сорбент более чем в 9 раз при массовом соотношении в модифицированном сорбенте цеолит : гидроксид меди (II) : гидроксид никеля, равном 16 : 1 : 4. Кроме того, как видно из таблиц 19 и 21 (опыты 4–6), концентрация урана в насыщенном сорбенте увеличена в 10 раз с 0,00012 % масс. до ~0,0012 % масс.

С целью дополнительного повышения степени очистки исследованной подземной воды (таблица 18, проба 3) от урана массовое соотношение цеолита и гидроксидов меди (II) и никеля в модифицированном цеолите изменено с 16 : 1 : 4 до 14 : 1 : 4 путём увеличения расхода раствора нитрата меди (II) и никеля и раствора гидроксида натрия на стадии модификации цеолита [124, 125]. Методика получения данного продукта модификации цеолита приведена в п. 2.2 (12) раздела 2.

Принятое массовое соотношение компонентов сорбента обеспечивает наиболее прочное закрепление гидроксидов меди (II) и никеля на поверхности цеолита и исключает образование взвеси самостоятельных гидроксидов в процессе сорбции урана с использованием модифицированного цеолита. Таким образом, модифицированный цеолит с указанным массовым соотношением в нём компонентов (14 : 1 : 4) может быть без затруднений отделён от маточного раствора со стадии сорбции фильтрованием данного раствора.

Для осуществления сорбции урана из подземной урансодержащей воды на модифицированном таким образом цеолите использовали методику, указанную в примечании 1 к таблице 21.

Результаты сорбционного извлечения урана из подземной воды на модифицированном цеолите представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Результаты опыта по сорбции урана модифицированным цеолитом при массовом соотношении в нём цеолит : гидроксид меди (II) : гидроксид никеля, равном 14 : 1 : 4

Маточный раствор после сорбции			Извлечение		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
объём, дм ³	содержание U, мкг/дм ³	потери U, мкг	мкг	%	
0,052	17,80	0,89	11,90	93,03	0,0012
Примечание – Объём исходной подземной воды, содержание урана в ней, загрузка урана с данной водой составляли 0,052 дм ³ , 246,3 мкг/дм ³ и 12,792 мкг, а масса исходного сорбента составляла 1 г.					

Сравнительный анализ данных опытов 4–6 таблицы 21, и данных, представленных в таблице 22, показывает, что увеличение присутствия модификаторов на цеолите позволяет снизить содержание урана в маточном растворе после

сорбции с $22,4 \div 24,5$ мкг/дм³ до $17,8$ мкг/дм³ и повысить извлечение урана в сорбент с $89,68 \div 90,72$ % до $93,03$ %. Вместе с тем, проделанная ранее работа показала (таблица 21 опыты 1-3), что 93 %-ного извлечения урана из опробованной подземной воды можно достичь с использованием шунгита с пониженным содержанием модификаторов, когда массовое соотношение шунгит : гидроксид меди (II) : гидроксид никеля равно $16 : 1 : 4$.

Таким образом, опробованный способ модификации сорбентов даёт более высокие результаты применительно к шунгиту, однако, как показано выше, опробованный способ модификации цеолита после усовершенствования обеспечил сорбционную способность модифицированного цеолита, аналогичную той, что достигнута для модифицированного шунгита.

Как видно из данных, представленных в таблицах 21 и 22, расчётное содержание урана в ионитах после сорбции характеризуется низкими значениями – $\sim 0,001$ % масс. Данное обстоятельство требует проведения дополнительных исследований для получения насыщенных по урану сорбентов.

в. Исследование процесса сорбционного извлечения урана из подземной воды с получением насыщенных по урану сорбентов

Результаты укрупнённо-лабораторных испытаний по сорбции урана из подземной воды, поступающей для нужд ТОО «Казцинк» (таблицы 19-22), показали, что опробованные в данной работе сорбенты при соответствующем расходе обеспечивают очистку указанной воды и продуктов её разбавления до требований гигиенических норм ГН 2.1.5.1315-03 [132] (не более 100 мкг/дм³). Однако, как следует из данных таблиц 19-22, в ходе данной работы расчётное содержание урана в насыщенных ураном сорбентах не превышает тысячных долей процента (масс.). Вместе с тем, согласно литературным данным [48], промышленный интерес могут представлять сорбенты с содержанием урана на уровне $0,1$ % масс. и более.

С целью изучения возможности получения насыщенных по урану сорбентов поставлены опыты по сорбции урана с использованием шунгита крупностью $-0,1$ мм.

На первом этапе данной работы поставлен эксперимент, в ходе которого навеску шунгита массой 500 мг перемешивали в 18 дм³ подземной воды с содержанием урана 828 мкг/дм³ (таблица 18, проба 1) в течение 10 ч. Через 5 ч и 10 ч перемешивания отбирали пробы маточного раствора сорбции. Полученные результаты представлены в таблице 23 (опыт 1).

Из данных, представленных в таблице 23 видно, что использование шунгита массой 500 мг для сорбции урана из подземной воды (таблица 18, проба 1) объёмом 18 дм³ за 10 часов сорбции обеспечивает насыщение сорбента ураном до $0,18$ % масс, что согласно данным [48] соответствует урановой руде сорта IV («рядовая руда»). При этом содержание урана в сорбенте через 5 ч сорбции составляет порядка $1,6$ г/дм³ шунгита, а через 10 ч – порядка $3,6$ г/дм³ шунгита, что соответствует концентрированию урана в процессе его сорбции из подземной воды в $1930 \div 4350$ раз.

Для повышения степени насыщения шунгита ураном в следующем эксперименте навеска использованного шунгита была уменьшена почти в 500 раз, а объём подземной воды уменьшен лишь в 36 раз. То есть для повышения концентрации урана в насыщенном сорбенте удельный расход сорбента на сорбцию был значительно снижен с $33,52$ г до $15,56$ г шунгита на 1 г урана в исходной подземной воде.

В данном опыте навеску шунгита массой $6,25$ мг перемешивали с $0,5$ дм³

Таблица 23 – Результаты опытов по сорбции урана шунгитом

№ оп.	Время контакта шунгита с подземной водой, ч	Содержание U в маточном растворе после сорбции, мкг/дм ³	Потери U, мкг	Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
				мкг	%	
1	5	792,0	14256,0	207,0	1,39	0,08
	10	779,3	14027,4	435,6	2,92	0,18
2	5	749,9	374,95	26,8	6,67	0,43
	10	638,5	319,25	82,5	20,54	1,30

Примечание –

1 В опыте 1 загрузка урана с исходной подземной водой составила 14917,5 мкг.

2 В опыте 2 загрузка урана с исходной подземной водой составила 401,75 мкг.

3 В опытах 1 и 2 удельный расход шунгита на сорбцию урана составлял соответственно 33,52 г и 15,56 г шунгита на 1 г U в исходной подземной воде.

подземной воды, содержащей 803 мкг/дм³ урана (таблица 18, проба 2). Содержимое стакана перемешивали с применением перемешивающего устройства в течение 10 ч, отбирая пробу маточного раствора сорбции через 5 ч и 10 ч сорбции. Результаты данного эксперимента представлены в таблице 23 и на рисунке 25.

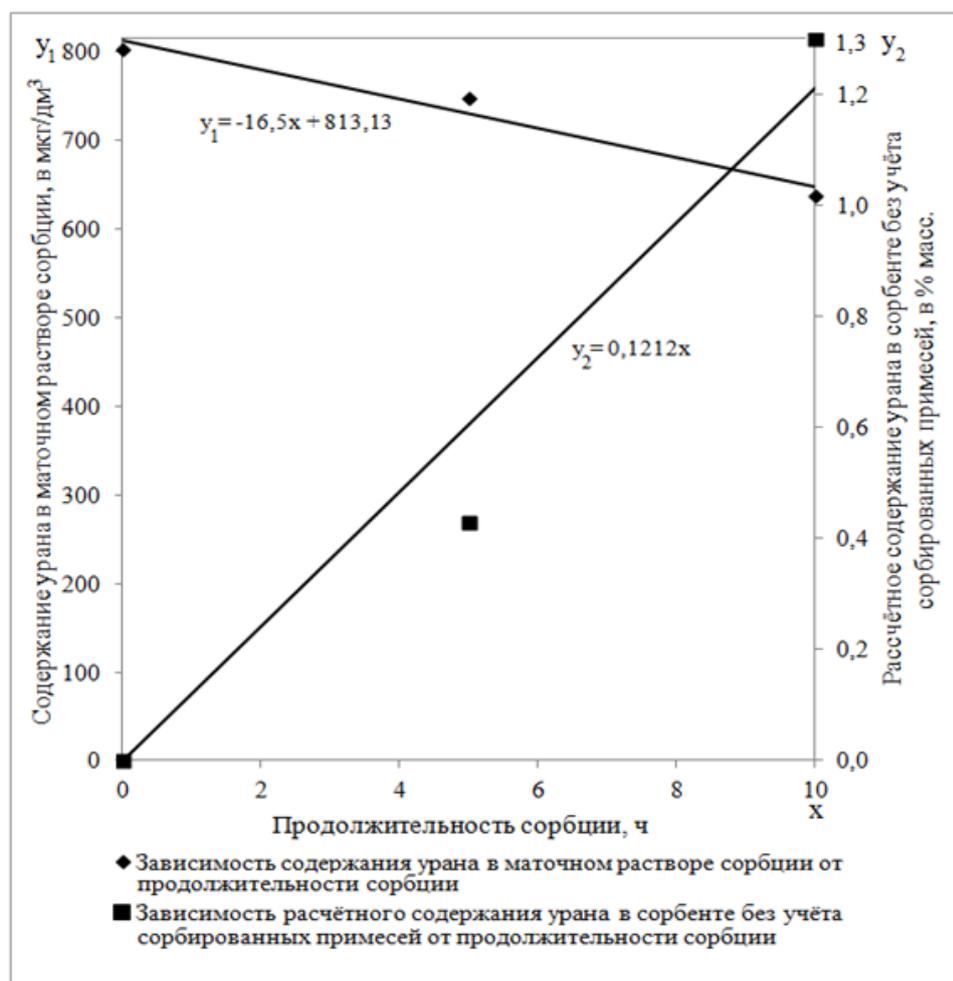


Рисунок 25 – Влияние продолжительности сорбции урана на достигаемые показатели процесса извлечения урана из подземной воды

Как видно из данных, представленных в таблице 23 и на рисунке 26, используя навеску шунгита массой 6,25 мг, возможно получение насыщенного ураном сорбента с содержанием урана более 1 % масс.

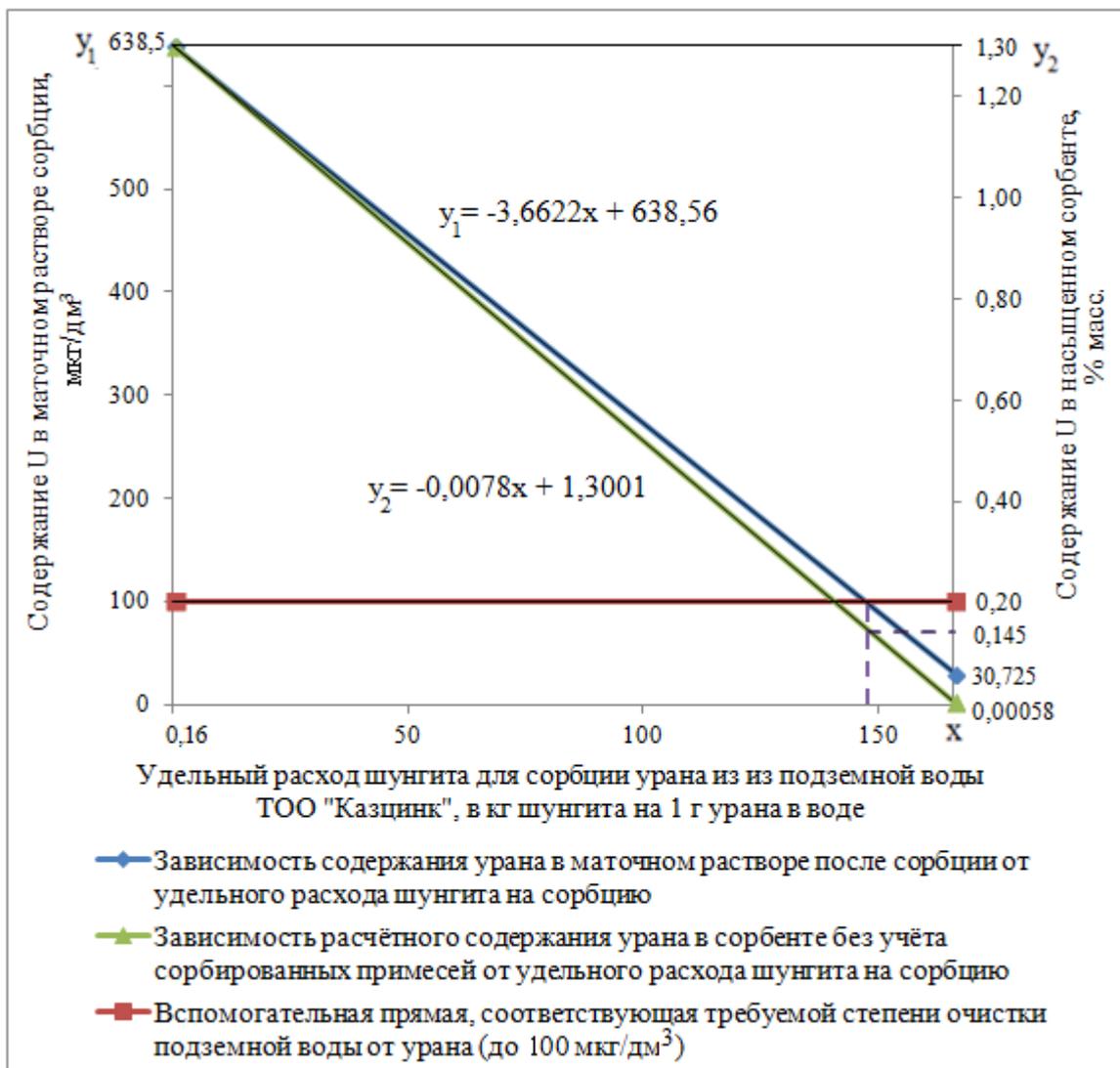


Рисунок 26 – Влияние удельного расхода шунгита на достигаемые показатели процесса сорбционного извлечения урана из подземной воды

Содержание урана в полученном насыщенном ураном сорбенте (таблица 23, опыт 2) соответствует его содержанию в урановых рудах сорта I («очень богатая руда») [48]. При этом решена важная технологическая задача – содержание урана в сорбенте через 10 ч составляет порядка 26 г/дм³ шунгита, что сопоставимо с его содержанием в насыщенных сорбентах, получаемых при сорбционной переработке урансодержащих растворов и пульп в технологиях подземного и гидрометаллургического выщелачивания урана из руд.

На рисунке 26 показано влияние удельного расхода шунгита в процессе сорбции урана из подземной воды на технологические показатели данного процесса (представленные на этом рисунке графические зависимости построены с использованием данных таблиц 20 и 23). Полученные графические зависимости (рисунок 26)

позволяют определить содержание урана в маточном растворе после сорбции и в сорбенте после сорбции в зависимости от удельного расхода шунгита. К примеру, при удельном расходе шунгита 147,5 кг на 1 г урана в подземной воде (рисунок 26), концентрация урана в маточном растворе после сорбции будет составлять порядка 100 мкг/дм³, а концентрация урана в насыщенном шунгите – порядка 0,145 % масс., что соответствует содержанию урана в руде сорта IV («богатая руда») [48].

За счёт сорбционной очистки урансодержащей подземной воды от урана могут быть значительно снижены затраты ТОО «Казцинк» на приобретение воды, свободной от урана.

При суточном потреблении подземной воды, к примеру, 1920 м³/сут загрузка урана с водой на сорбцию составит 1,5 кг (0,0008·1920). При сорбции указанного количества урана шунгитом с его насыщением по урану 0,6 % масс. потребуется 250 кг шунгита в сутки (1,5·100/0,6) или 91250 кг в год (250·365). Указанный насыщенный сорбент будет содержать ~550 кг урана (91250·0,6/100) и может реализовываться в урановое производство, например, в урановое производство АО «УМЗ».

Что касается снижения удельного расхода шунгита для очистки подземной воды от урана, то он может быть снижен за счёт применения модификации шунгита, о чём свидетельствуют результаты экспериментальных исследований, представленные в таблице 21. Кроме того, использование модифицированных сорбентов позволяет ожидать увеличения расчётного содержания урана в модифицированном шунгите, т. е. получать насыщенный до первых процентов по урану шунгит.

Таким образом, результаты проведённых исследований позволяют рекомендовать классическую схему сорбции–десорбции урана при переработке подземной воды ТОО «Казцинк» с применением опробованных сорбентов и каскада колонн.

4.1.2 Способы очистки подземной воды от урана в динамических условиях сорбции

В дальнейшей работе изучалась возможность извлечения урана из подземной воды, используемой в ТОО «Казцинк», в динамических условиях сорбции.

Учитывая положительные результаты испытаний по сорбции урана из сбросного раствора АО «УМЗ» с использованием разработанных нами модифицированных сорбентов (таблицы 13, 14 и 17), данные сорбенты опробованы также для сорбции урана из подземной воды.

Экспериментам в сорбционных колонках предшествовали опыты, в которых испытанные на сбросном растворе АО «УМЗ» сорбенты, а также вновь разработанные нами сорбенты были опробованы при сорбции урана из подземной воды в статических условиях. Полученные результаты (Приложение Г) показали, что в статических условиях сорбции разработанные нами сорбенты обеспечивают извлечение урана из подземной воды на 88,1÷99,6 %.

а. Применение модифицированных сорбентов для сорбционной очистки подземной воды от урана

Гранулы сорбента, полученные согласно методике, представленной в п. 2.2 (4) раздела 2, и продукты его модификации использовали для сорбции урана из подземной воды (таблица 18, проба 4) объёмом 0,5 дм³. Сорбцию урана проводили в динамических условиях. Подземную воду пропускали через слой сорбента со скоростью 7 см³/мин.

Результаты данного опыта представлены в таблице 24 (опыт 1).

Таблица 24 – Результаты опытов по сорбции урана из подземной воды гранулированным сорбентом (п. 2.2 (4) раздела 2) и продуктами его модификации (п. 2.2 (5) и 2.2 (6) раздела 2) в динамическом режиме

№ опыта	Маточный раствор после сорбции			Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U без учёта сорбированных примесей, % масс.
	C _u , мкг/дм ³	объём, дм ³	потери U, мкг	мкг	%	
1	44,40	0,5	22,20	100,80	81,90	0,010
2	13,22	0,5	6,61	116,39	94,63	0,012
3	3,21	0,5	1,60	121,40	98,70	0,012
Примечание –						
1 Объём исходной подземной воды, содержание урана в ней, загрузка урана с данной водой составляли 0,5 дм ³ , 246 мкг/дм ³ и 123,15 мкг, а масса исходного сорбента составляла 1 г.						
2 Удельный расход сорбентов в опыте 3 составлял значительно меньше 8 кг/г U в подземной воде.						

Из данных, представленных в таблице 24 (опыт 1), видно, что в ходе эксперимента достигнуто извлечение урана в сорбент ~82 %.

Для проведения опыта 2 (таблица 24) по сорбции урана из подземной воды (таблица 18, проба 4) использовали гранулы сорбента, модифицированные гидроксидами меди (II) и никеля согласно методике, представленной в п. 2.2 (5) раздела 2. Сорбцию урана на указанных гранулах проводили в условиях, аналогичных предыдущему опыту (опыт 1, таблица 24).

Как видно из данных, представленных в таблице 24 (опыт 2), модифицированный гидроксидами меди (II) и никеля сорбент (п. 2.2 (5) раздела 2) обеспечивает извлечение урана в сорбент на уровне ~95 %.

Для проведения опыта 3 (таблица 24) по сорбции урана из подземной воды (таблица 18, проба 4) применяли гранулы сорбента, модифицированные гидроксидом цинка [121], по методике указанной п. 2.2 (6) раздела 2.

Из представленных в таблице 24 (опыт 3) данных видно, что сорбент, полученный согласно п. 2.2 (6) раздела 2, позволяет практически полностью извлечь уран из использованной для сорбции урансодержащей воды (на ~99 %).

Из данных, представленных в таблице 24, можно сделать вывод о том, что наиболее высокое извлечение в сорбент обеспечивает использование сорбента, полученного по п. 2.2 (6) раздела 2, модифицированного с применением раствора сульфата цинка. При этом содержание урана в очищенной подземной воде составляет всего 3,21 мкг/дм³, что в 31 раз ниже требований гигиенических норм к содержанию урана в технической воде – 100 мкг/дм³.

Однако, как видно из данных, представленных в таблице 24, расчётное содержание урана в ионитах после сорбции свидетельствует о недостаточном насыщении сорбентов ураном – лишь до 0,010÷0,012 % масс. Данное обстоятельство требует проведения дополнительных исследований по получению насыщенных

по урану сорбентов в динамических условиях сорбции.

б. Применение шунгитсодержащего модифицированного сорбента для извлечения урана из подземной воды с получением насыщенного по урану сорбента

Работа по получению насыщенного по урану сорбента была продолжена в укрупнённо-лабораторном масштабе.

Для проведения экспериментов по получению насыщенного по урану шунгита использована подземная вода с концентрацией урана 725 мкг/дм³ (таблица 18, проба 3).

Сорбцию урана из опробованной подземной воды проводили с использованием однограммовой навески шунгит-, фосфогипс содержащего сорбента, модифицированной гидроксидом цинка по методике, указанной в п. 2.2 (б) раздела 2 [121-123].

Опыт с применением указанного сорбента был выполнен с использованием колонки диаметром 1,5 см и высотой 33 см. Дно колонки застилали медицинской ватой, сверху помещали 1 г сухого сорбента. Через слой сорбента пропускали урансодержащую подземную воду со скоростью 2 см³/мин. Фильтрат анализировали на содержание в нём урана масс-спектрометрическим методом.

Результаты эксперимента представлены в таблице 25 (опыт 1).

Таблица 25 – Результаты экспериментов по двукратной очистке подземной воды сорбентом (п. 2.2 (б) раздела 2), модифицированным гидроксидом цинка

№ опыта	Объём исходной воды, дм ³	Навеска сорбента, г	C _U в исходной воде, мкг/дм ³	Загрузка U с исходной водой, мг	C _U в маточном растворе сорбции, мкг/дм ³	Потери U с маточным раствором после сорбции, мг	Извлечение		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
							мг	%	
1	30,0	1	725,00	21,70	632,13	18,96	2,74	12,6	0,3
2	30,0	1	632,13	18,96	565,33	16,96	2,00	10,5	0,2

Примечание – Удельный расход сорбента в опыте 1 составлял 0,046 кг/г U в подземной воде.

Из данных, представленных в таблице 25 (опыт 1) видно, что после однократной сорбции урана опробованным сорбентом извлечение в сорбент составило ~13 %. В результате проведения данного опыта содержание урана в подземной воде снизилось с 725 мкг/дм³ до 632,13 мкг/дм³.

На следующем этапе эксперимента фильтрат, полученный в результате очистки подземной воды, был подвергнут сорбции из него урана новой навеской сорбента (п. 2.2 (б) раздела 2) в условиях, аналогичных опыту 1 (таблица 25). Результаты повторной очистки подземной воды представлены в таблице 25 (опыт 2).

Как видно из данных, представленных в таблице 25 (опыт 2), вторая стадия сорбционной очистки позволила снизить концентрацию урана в воде с 632,13 мкг/дм³ до 565,33 мкг/дм³.

Содержание урана в насыщенных ураном сорбентах в опытах 1 и 2 (табли-

ца 25) составило соответственно 0,3 % масс. (~6 г/дм³ сорбента) и 0,2 % масс. (~4 г/дм³ сорбента), что сопоставимо с концентрированием урана в процессе его сорбции из подземной воды соответственно в ~8273 раз и ~6328 раз.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать многоступенчатую схему сорбции урана из подземной воды с использованием модифицированных шунгитсодержащих сорбентов. Согласно рекомендуемой схеме, первая ступень (сорбционная колонна) используется для получения концентрированного по урану сорбента, а последующие ступени (сорбционные колонны) для доочистки указанной воды до содержания урана 100 мкг/дм³ и менее. При этом по мере насыщения ураном сорбента первой ступени сорбции данная ступень выводится из технологического цикла на стадию десорбции урана, а вторая ступень становится головной в каскаде сорбции и т. д.

Фазовый состав насыщенного ураном сорбента, полученного согласно п. 2.2 (6) раздела 2, показан на рисунке 27.

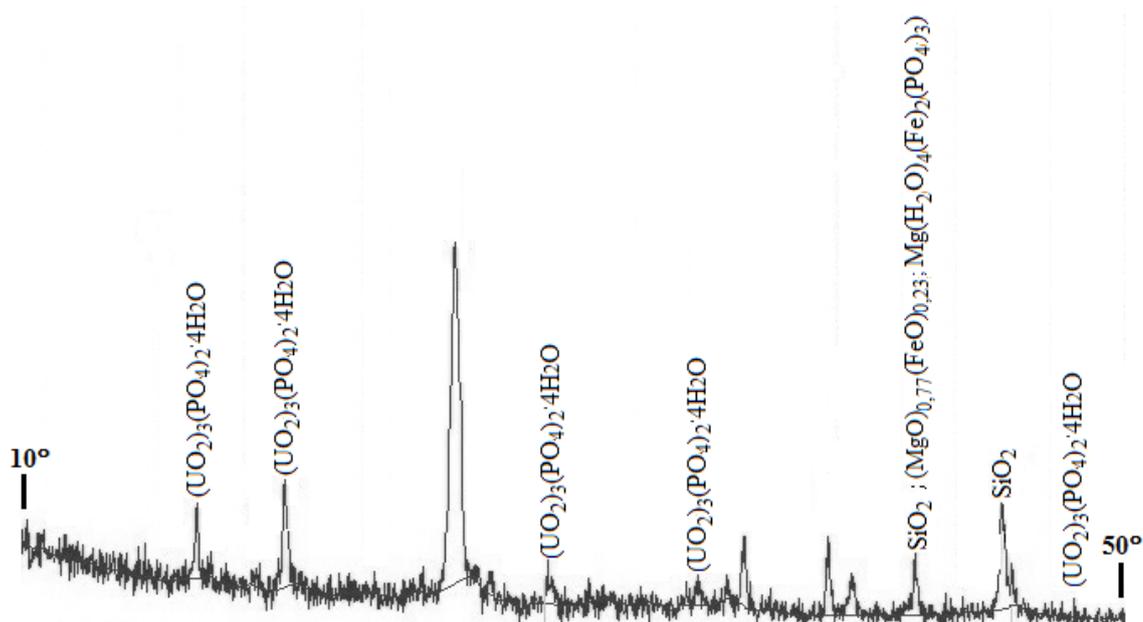


Рисунок 27 – Рентгенограмма насыщенного по урану сорбента, полученного согласно п. 2.2 (6), в диапазоне углов отражения от 10° до 50°

Рентгеноструктурный анализ насыщенного ураном сорбента (рисунок 27) показал, что уран присутствует в сорбенте в виде 4-водного фосфата уранила $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

4.1.3 Разработка способа десорбции урана из насыщенного ураном сорбента

Сорбент, разработанный согласно п. 2.2 (6) раздела 2, после его насыщения ураном из подземной воды (опыт 1 таблицы 25) до содержания 0,3 % масс. обработали элюентом (1М раствором карбоната натрия). Согласно опыту 1 таблицы 25 загрузка урана с сорбентом на десорбцию составила 2,74 мг.

Элюирование данного сорбента после его истирания до крупности -0,1 мм проводили в статических условиях десорбции при ~50 °С и непрерывном механическом перемешивании на электроплитке с магнитной мешалкой в течение 3-х часов.

В данном опыте объём элюента и элюата составил 150 см³, а содержание урана в полученном элюате по данным его фотометрического анализа составило 122 мг/дм³. То есть выход урана из сорбента в элюат составил 2,28 мг (15,2·0,15=2,28).

Таким образом, степень десорбции урана из сорбента в элюат составила 83,2 % ((2,28/2,74)·100=83,2).

4.2 Экспериментальная оценка возможности сорбционного извлечения урана из воды озера Алаколь в статических условиях сорбции

В настоящее время в ряде стран известны большое количество озёр с концентрацией урана от десятков мкг/дм³ до десятков тысяч мкг/дм³ (таблица 1) [7, 12, 25, 28, 33, 37, 38, 134-136]. Для сравнения, при извлечении урана методом подземного выщелачивания руд продуктивные растворы со стадии выщелачивания, поступающие на операцию сорбции урана, оцениваются концентрацией урана в несколько десятков тысяч мкг/дм³. Поэтому озёра с такой концентрацией урана сегодня могут рассматриваться как дешёвое сырьё для сорбционного извлечения из него урана.

В дальнейшей работе нами [116, 126, 137] оценена сорбционная способность некоторых ионитов и продуктов их модификации применительно к извлечению урана из воды озера Алаколь, которая содержит первые десятки мкг/дм³ урана.

Озеро Алаколь расположено на территории Восточно-Казахстанской области [1, 28, 29]. Методами титриметрии, ионной хроматографии и масс-спектрометрии выполнен гидрохимический анализ проб воды озера Алаколь.

Как показано ниже, содержание катионов в воде озера Алаколь указывает на сульфатно-хлоридно-содовый тип этой воды, в которой присутствующий уран может быть связан в карбонатные комплексы уранила.

Подземные воды Алакольской впадины преимущественно пресные гидрокарбонатные, реже слабосоленоватые сульфатно-гидрокарбонатные натриевые. Формируются они в основном за счёт фильтрации поверхностных вод и в меньшей степени на их формирование влияют атмосферные осадки и подземные потоки из смежных областей [11].

Для предварительного анализа воды указанного озера в 2013÷2014 г. г. были отобраны три пробы воды на северном его побережье в трёх различных точках. Содержание урана в этих пробах находилось на уровне первых десятков микрограмм в литре. Вода озера Алаколь имеет следующий химический состав, мг/дм³: F⁻ – 1,7; Br⁻ – 1,8; Cl⁻ – 1395,4; NO₃⁻ – 1,1; SO₄²⁻ – 2910,8; HCO₃⁻ – 195,0; Na – 3143,7; Mg – 564,0; K – 31,3; Ca – 7,4. Для извлечения урана из данной озёрной воды применяли использованные в диссертации природные сорбенты – шунгит и цеолит, а также продукты их модификации.

Методика данных экспериментальных исследований заключалась в следующем.

Указанные выше сорбенты и продукты их модификации использованы для сорбции урана из приведённой выше озёрной воды в статических условиях с применением стеклянных стаканов объёмом 1 дм³. Все эксперименты проведены при нормальных температуре и атмосферном давлении.

Гранулометрический состав сорбентов определяли методом ситового анализа.

Для осуществления контакта воды с сорбентом использовано перемешивающее устройство ES-8300 «Экрос» (Россия).

Исходная озёрная вода и маточные растворы после сорбции урана из указанной воды анализировали на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS 7500 cx «Agilent technologies» (США).

4.2.1 Сорбция урана с использованием крупнозернистых шунгита и цеолита

Ранее нами опубликован доклад [137] с результатами поисковых исследований по извлечению урана из воды озера Алаколь. В ходе этих исследований природный шунгит применяли для сорбции урана из воды указанного озера, химический состав которой приведён выше. Для данных опытов был использован шунгит крупностью +0,5–1,0 мм. Для повышения концентрации урана в исследуемой озёрной воде, её предварительно упарили. Шунгит массой 0,5 г помещали в указанную воду объёмом 0,5 дм³. В ходе этих экспериментов озёрную воду с сорбентом постоянно перемешивали механической мешалкой 1 ч. Затем из воды отбирали 1 см³ декантата, подвергали его контрольному фильтрованию, после чего полученный фильтрат анализировали на содержание урана масс-спектрометрическим методом [138]. В воду, полученную после первой стадии сорбции урана, дополнительно помещали новую порцию природного шунгита массой 0,5 г. Далее воду с 1 г шунгита также выдерживали при постоянном перемешивании 1 ч, после чего анализировали на содержание урана. В конце эксперимента в воду со второй стадии сорбции урана добавляли новую порцию шунгита в количестве 0,5 г. Воду с 1,5 г шунгита выдерживали при указанных выше условиях, а затем анализировали на содержание урана.

Аналогичным образом для сорбции урана из воды озера Алаколь использовали цеолит крупностью +0,5–1,0 мм.

Результаты данных опытов приведены в таблице 26.

Из данных, представленных в таблице 26 видно, что:

1) в опыте 1 извлечение урана в шунгит составило ~85 % (в последующих опытах 2 и 3 данный показатель вырос соответственно до ~88 % и далее до ~92,5 %);

2) в опыте 4 извлечение урана в цеолит составило 91 % (в последующих опытах 5 и 6 данный показатель остался на том же уровне).

Таким образом, в результате проведённых экспериментов установлены условия сорбционного извлечения урана из воды озера Алаколь на уровне ~92 %: расход шунгита (цеолита) – 3 г на 1 дм³ воды, продолжительность сорбции – 3 ч.

Вместе с тем концентрация урана в шунгите и цеолите, достигнутая в поставленных опытах, является достаточно низкой (до ~0,004 % масс.) по причине недостаточного количества исходной озёрной воды (по урану), взятой для проведения сорбции урана в эксперименте.

С целью повышения извлечения урана в шунгит и цеолит в дальнейшей работе поставлены опыты с использованием данных сорбентов после их модификации.

Таблица 26 – Результаты опытов по сорбции урана из опробованной озёрной воды с применением сорбентов

№ опыта	Продолжительность сорбции, ч	Навеска сорбента, г	Содержание U в маточном растворе после сорбции, мкг/дм ³	Потери U с маточным раствором по трём стадиям сорбции, мкг	Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
					мкг	%	
Опыты с применением шунгита							
1	1	0,5	6,42	3,21	17,9	84,8	0,0036
2	1	1,0	4,98	2,46	18,6	88,1	0,0019
3	1	1,5	3,14	1,57	19,5	92,4	0,0013
Опыты с применением цеолита							
4	1	0,5	3,82	1,91	19,2	91,0	0,0038
5	1	1,0	3,83	1,91	19,2	91,0	0,0019
6	1	1,5	3,58	1,79	19,3	91,5	0,0013
Примечание – Концентрация урана в исходной воде и загрузка урана с ней в опытах 1-6 составили 42,3 мкг/дм ³ и 21,1 мкг соответственно.							

4.2.2 Сорбция урана с использованием модифицированных крупнозернистых шунгита и цеолита

На данном этапе работ использовали шунгит и цеолит крупностью +0,5–1,0 мм, модифицированные гидроксидами меди (II) и никеля, а также природный шунгит крупностью -0,1 мм.

Применение пятикратно модифицированных шунгита и цеолита

Шунгит и цеолит модифицированы нами гидроксидами меди (II) и никеля с использованием рекомендаций, приведённых в работах [58, 59, 113], по методикам, указанным в п. 2.2 (1, 13) раздела 2.

Продукты пятикратно модифицированных шунгита и цеолита использовали в последующих опытах по сорбции урана из воды озера Алаколь.

Полученные результаты представлены в таблице 27 (применяли тот же режим сорбции, что и при использовании немодифицированных шунгита и цеолита, указанный выше).

Анализ данных, представленных в таблицах 26 и 27, показывал, что:

- 1) шунгит способен сорбировать из воды озера Алаколь до 92,4 % урана, тогда как модифицированный шунгит – до 95,7 % урана;
- 2) цеолит способен сорбировать из воды озера Алаколь до 91,5 % урана, тогда как модифицированный цеолит – до 93,4 % урана.

В заключительных опытах (опыты 3 и 6, таблица 28) концентрация урана в воде после его сорбции снижается до $1,8 \div 3,0$ мкг/дм³. Вследствие такой низкой концентрации урана в воде существенного повышения извлечения его в сорбент не достигается.

Применение активированных серной кислотой шунгита и цеолита с последующей их модификацией гидроксидами меди (II) и никеля

Предварительная активация крупнозернистого шунгита серной кислотой, опробованная нами ранее для извлечения урана из имитата сбросного раствора АО «УМЗ» (п. 3.1.2 (таблица 10)), позволяет частично освободить его от некоторых примесей, тем самым, способствует порообразованию на его поверхности.

Поэтому на данном этапе исследований была опробована сернокислотная активация шунгита с последующим нанесением на его поверхность гидроксидов меди (II) и никеля [58] согласно методике, представленной в п. 2.2 (14) раздела 2. Аналогичным образом произведена модификация крупнозернистого цеолита (п. 2.2 (15) раздела 2).

Далее полученные модифицированные шунгит и цеолит использовали для сорбции урана из озёрной воды.

В таблице 28 представлены сравнительные результаты опытов по сорбции урана модифицированными шунгитом и цеолитом (применялся тот же режим сорбции, что и при использовании немодифицированных шунгита и цеолита, указанный выше (таблица 26)).

Таблица 27 – Результаты опытов по сорбции урана из опробованной озёрной воды с применением пятикратно модифицированных шунгита и цеолита

№ опыта	Продолжительность сорбции, ч	Навеска сорбента, г	Содержание урана в маточном растворе после сорбции, мкг/дм ³	Потери урана с маточным раствором по трём стадиям сорбции, мкг	Извлечение урана в сорбент		Расчётное содержание урана в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
					мкг	%	
Опыты с применением модифицированного шунгита							
1	1	0,5	2,4	1,20	19,9	94,3	0,0040
2	1	1,0	2,8	1,40	19,7	93,4	0,0020
3	1	1,5	1,8	0,90	20,2	95,7	0,0013
Опыты с применением модифицированного цеолита							
4	1	0,5	3,3	1,65	19,4	91,9	0,0039
5	1	1,0	2,7	1,35	19,7	93,4	0,0020
6	1	1,5	3,0	1,50	19,6	92,9	0,0013
Примечание – Концентрация урана в исходной воде и загрузка урана с ней в опытах 1-6 составили 42,3 мкг/дм ³ и 21,1 мкг соответственно.							

Таблица 28 – Результаты сорбции урана из воды озера Алаколь с использованием активированных серной кислотой шунгита и цеолита с последующей их модификацией гидроксидами меди (II) и никеля

№ опыта	Продолжительность сорбции, ч	Навеска сорбента, г	Содержание U в маточном растворе после сорбции, мкг/дм ³	Потери U с маточным раствором по трём стадиям сорбции, мкг	Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание урана в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
					мкг	%	
Опыты с применением модифицированного шунгита							
1	1	0,5	6,37	3,18	17,96	84,96	0,0036
2	1	1,0	5,12	2,56	18,58	87,89	0,0019
3	1	1,5	1,71	0,85	20,29	95,98	0,0013
Опыты с применением модифицированного цеолита							
4	1	0,5	3,48	1,74	19,40	91,77	0,0039
5	1	1,0	8,19	4,09	17,05	80,65	0,0017
6	1	1,5	3,85	1,92	19,22	90,92	0,0013
Примечание – В опытах 1-6 концентрация урана в исходной воде и загрузка урана с ней составили соответственно 42,3 мкг/дм ³ и 21,14 мкг.							

Как видно из данных, представленных в таблице 28, если через 1 ч сорбции извлечение урана в сорбент составило ~85 % (опыт 1), то через 3 ч сорбции извлечение урана в сорбент увеличилось на ~11 % – приблизительно до 96 % (опыт 3).

Таким образом, использование предварительно активированных и модифицированных шунгита и цеолита для сорбции урана из озёрной воды позволяет извлечь уран в сорбент на уровне 92÷96 % (опыты 3 и 4 таблицы 28). Для сравнения, немодифицированные шунгит и цеолит позволяют извлекать уран из озёрной воды лишь на уровне 92 % (опыты 3 и 6 таблицы 26).

Сравнительный анализ данных, представленных в таблицах 26 и 28, показывает, что:

- 1) шунгит способен сорбировать из воды озера Алаколь до 92,40 % урана, тогда как модифицированный шунгит – до 95,98 % урана;
- 2) цеолит способен сорбировать из воды озера Алаколь до 91,50 % урана, тогда как модифицированный цеолит – до 91,77 % урана.

Анализ данных, представленных в таблицах 27 и 28 указывает на то, что пятикратно модифицированные гидроксидами меди (II) и никеля шунгит и цеолит позволяют несколько полнее извлекать уран в сорбент, чем предварительно обработанные серной кислотой и модифицированные гидроксидами меди (II) и никеля шунгит и цеолит. Возможно, это связано с тем, что для активации природных сорбентов необходим сернокислый раствор с большей концентрацией, который позволил бы более полно активировать содержащиеся в шунгите и цеолите примеси металлов для последующего их перевода в гидроксидные формы. Преимуществом сернокислотной модификации сорбентов является сокращение стадий их модификации с пяти до одной.

Как следует из данных таблиц 27 и 28 (опыты 1 и 4 данных таблиц) максимальное содержание урана в полученных в ходе исследований урановых концентратах колеблется в пределах от 0,0036 % масс. до 0,0040 % масс.

Как указано на стр. 40 раздела 1 среднестатистическое содержание урана в воде озера Алаколь составляет порядка 15 мкг/дм³.

При массовом содержании урана в сорбенте 0,0040 % масс. в результате сорбции получен сорбент, в котором массовая концентрация урана в ~2667 раз выше по сравнению с его содержанием в исходной озёрной воде (0,0040/0,0000015=2667). Если принять насыпную плотность сорбента, равной ~2 г/см³, то объёмное концентрирование урана по результатам его сорбции составило ~5334 раза (2667·2=5334). Таким образом, при сорбции урана из воды озера Алаколь объёмом ~5334 дм³ крупнозернистыми модифицированными шунгитом или цеолитом в опробованных режимах можно практически полностью перевести уран в указанные сорбенты объёмом ~1 дм³ шунгита или ~1 дм³ цеолита. При этом объёмная концентрация урана в сорбенте составит 0,08 г/дм³ ((0,004·1000/100)·2=0,08). При использовании дешёвого элюента для десорбции урана с данного бедного по урану сорбента объёмом ~0,5 дм³ зададимся объёмом требуемого элюента ~1,3 дм³. Тогда при полной десорбции урана указанным объёмом элюента может быть получен элюат с концентрацией урана ~30 мг/дм³ (0,04·1/1,3=0,03). Указанная концентрация урана сопоставима с его концентрацией в продуктивных растворах производств ПСВ урана, где после

сорбции урана из таких продуктивных растворов и последующей десорбции урана получают элюат, пригодный для химического осаждения ХКПУ.

*Исследование процесса сорбционного извлечения урана из воды озера
Алаколь с получением концентрата урана*

С целью получения более насыщенного по урану сорбента с использованием озёрной воды на данном этапе работ проведён опыт по сорбции урана из указанной воды в статических условиях. Опыт проведён с применением шунгита крупностью -0,1 мм и массой 6 мг.

Таблица 29 – Результаты опыта по сорбции урана шунгитом из воды озера Алаколь

Время контакта шунгита с водой озера Алаколь, ч	Содержание U в маточном растворе после сорбции, мкг/дм ³	Потери U, мкг	Содержание U в сорбенте, мкг	Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
5	26,7	413,85	5,45	0,09
10	26,6	412,30	7,00	0,12
Примечание –				
1. Концентрация урана в исходной воде и загрузка урана с ней составили соответственно 27,05 мкг/дм ³ и 419,3 мкг, а объём исходной воды 15,5 дм ³ .				
2. Удельный расход сорбента составлял 0,014 кг/г U в подземной воде.				

Как следует из данных таблицы 29, максимальное содержание урана в полученном в ходе исследований насыщенном ураном шунгите составляет 0,12 % масс.

При массовом содержании урана в шунгите 0,12 % масс. в результате сорбции получен сорбент, в котором массовая концентрация урана в ~80000 раз выше по сравнению с его содержанием в исходной озёрной воде ($0,12/0,0000015=80000$). Если принять насыпную плотность шунгита, равной ~2 г/см³, то объёмное концентрирование урана по результатам его сорбции составило ~160000 раз ($80000 \cdot 2=160000$). Таким образом, при сорбции урана из воды озера Алаколь объёмом ~160000 дм³ крупнозернистым шунгитом в опробованном режиме можно практически полностью перевести уран в шунгит объёмом ~1 дм³. При этом объёмная концентрация урана в сорбенте составит ~2,4 г/дм³ ($(0,12 \cdot 1000/100) \cdot 2=2,4$). При использовании дешёвого элюента для десорбции урана из насыщенного ураном шунгита объёмом ~0,5 дм³ зададимся объёмом требуемого элюента ~1,3 дм³. Тогда при полной десорбции урана указанным объёмом элюента может быть получен элюат с концентрацией урана ~1 г/дм³ ($0,04 \cdot 1/1,3=0,923$). Указанная концентрация урана в элюате позволяет использовать его для химического осаждения.

Выводы по разделу 4

1. Установлено, что использование шунгита и цеолита для очистки от урана опробованной в диссертации подземной воды обеспечивают очистку данной воды от урана до требований ГН 2.1.5.1315-03 при использовании статического режима сорбции.

2. Найдена величина удельного расхода шунгита, обеспечивающая необходимую очистку подземной воды в статических условиях сорбции и одновременное его насыщение ураном до расчётного содержания 0,145 % масс. Данная ве-

личина составляет 147,5 кг шунгита на 1 г урана в опробованной подземной воде.

3. Найдены функциональные зависимости содержания урана в опробованной подземной воде (y_1 , в мкг/дм³) и расчётного содержания урана в шунгите (y_2 , в % масс.) от удельного расхода шунгита на сорбцию урана из указанной воды (x , в кг шунгита на 1 г урана в воде), выражающиеся уравнениями $y_1 = -3,66x + 638,56$ и $y_2 = -0,01 + 1,30(x = 0,016 \div 165,975 \text{ кг шунгита на 1 г урана в подземной воде})$, для статических условий сорбции при крупности шунгита -0,1 мм.

4. Показано, что модификация шунгита и цеолита гидроксидами меди (II) и никеля позволяет получать иониты с улучшенной сорбционной способностью по отношению к ионам урана, содержащимся в опробованной подземной воде (в статических условиях сорбции).

5. 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). Показано, что при определённых условиях сорбции использование цинксодержащего сорбента позволяет повысить содержание урана в нём в процессе сорбции до ~0,3 % масс., что сопоставимо с содержанием урана в урановых рудах сорта III («средняя руда»).

6. Десорбция урана из разработанного по п. 2.2 (б) сорбента раствором карбоната натрия обеспечила степень его десорбции в элюат 83,2 %.

7. Установлено, что в опробованных способах сорбции урана из воды озера Алаколь достигается извлечение урана в сорбент на уровне 92 % (с использованием шунгита или цеолита), на уровне 94,5 % (с использованием пятикратно модифицированных гидроксидами меди (II) и никеля шунгита или цеолита), на уровне 93,9 % (с использованием предварительно активированных модифицированных гидроксидами меди (II) и никеля шунгита или цеолита).

8. Несмотря на возможность заметного повышения извлечения урана из воды озера Алаколь в сорбент при использовании модифицированных шунгита и цеолита, расчётное содержание урана в сорбентах не увеличивается за счёт их модификации и составило в поставленных экспериментах порядка 0,0038 % масс. Такое низкое содержание урана в сорбентах связано с недостаточным количеством озёрной воды, использованной в лабораторных экспериментах, учитывая низкое содержание урана в данной воде.

9. Полученные результаты позволяют рассматривать следующий вариант схемы переработки воды озера Алаколь с получением уранового концентрата. Переработка раствора ведётся по двухстадийной схеме «сорбции–десорбции», когда после первой стадии процесса получают элюат с концентрацией урана первые десятки миллиграммов в дм³, а после второй стадии процесса из элюата осаждают ХКПУ.

10. 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»).

5 ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО АППАРАТУРНОМУ ОФОРМЛЕНИЮ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ УРАНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОПРОБОВАННЫХ ТЕХНОГЕННЫХ И ГИДРОМИНЕРАЛЬНЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

5.1 Промышленная переработка сбросных растворов уранового производства

5.1.1 Схема сорбции–десорбции урана в динамических условиях

На основании данных экспериментальных исследований, представленных в таблицах 12, 13, 16, 17 для промышленного технологического опробования в АО «УМЗ» могут быть рекомендованы сорбенты (гранулированные (крупностью ~3 мм) и крупнозернистый (крупностью +0,5–1,0 мм)), полученные по методикам, указанным в п. 2.2 (2, 3, 6, 8, 9) раздела 2.

Рекомендуемая принципиальная аппаратная схема процесса динамической сорбции–десорбции урана с использованием указанных сорбентов из сбросных растворов уранового производства АО «УМЗ» представлена на рисунке 28.

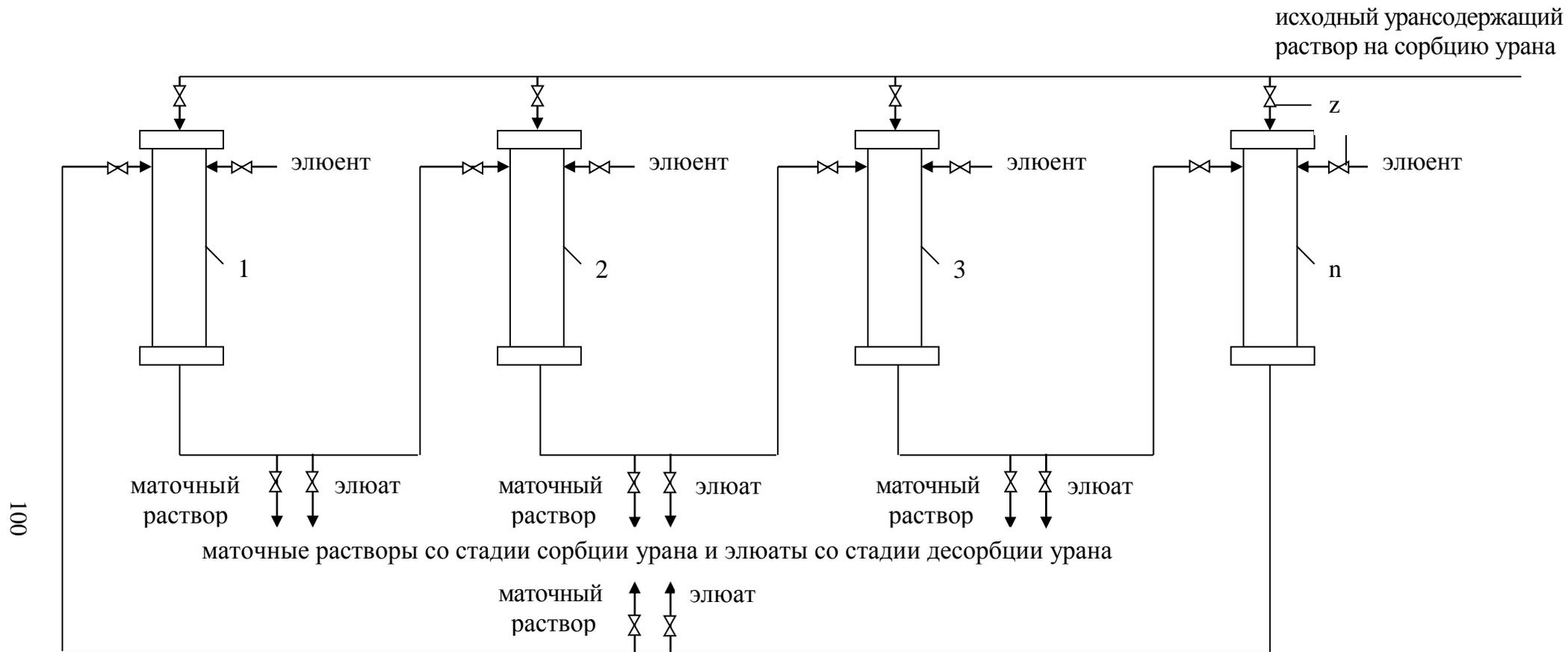
В основу схемы, показанной на рисунке 28, положено использование указанных сорбентов при переработке урансодержащих сбросных растворов АО «УМЗ» и каскада колонн сорбции–десорбции урана.

Согласно указанной схеме изначально исходный урансодержащий сбросной раствор подаётся на сорбцию урана в колонну 1, являющуюся в данном случае головной ступенью каскада сорбции. Маточный раствор сорбции колонны 1 направляется в колонну 2 для доизвлечения урана и т. д. до достижения содержания урана в сбросном растворе не более 3 мг/дм³. Тем самым осуществляется перевод указанных растворов из категории ЖРО в категорию ЖО. Маточный раствор после цикла сорбции, выходящий из колонны n, собирается в отдельную ёмкость, откуда откачивается на хвостохранилище АО «УМЗ».

По мере повышения концентрации урана в сорбенте головной колонны 1 до промышленно ценных значений (на уровне 1,9÷5,3 % масс.; таблицы 12, 13, 16) данная колонна выводится посредством запорной арматуры из цикла сорбции на операцию десорбции урана. При этом в качестве головной ступени каскада сорбции запускается в работу колонна 2 и т. д.

По результатам экспериментальных исследований (п. 3.2 раздела 3) нами 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÷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» 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, если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка 0,024÷0,600 кг на 1 г урана в сбросном урансодержащем растворе АО «УМЗ».

Процесс десорбции в колоннах проводится последовательно (вначале в колонне 1, затем 2, затем 3 и т. д. по мере достижения практически значимых количеств



1, 2, 3, n – колонны сорбции-десорбции урана; z – запорная арматура

Рисунок 28 – Принципиальная схема процесса ступенчатой сорбции-десорбции урана с применением гранулированных или крупнозернистых сорбентов

урана в получаемых элюатах – на уровне до 300 мг/дм³ и более). В качестве элюента рекомендуется использовать 1М раствор карбоната натрия. Получаемый после десорбции элюат может быть использован на операции азотнокислого выщелачивания ХКПУ.

5.1.2 Схема сорбции–десорбции урана в статических условиях

Учитывая результаты экспериментальных исследований, представленные в таблицах 11 и 15, для промышленного технологического опробования в АО «УМЗ» могут быть рекомендованы шунгит, цеолит и фосфогипс крупностью 50÷100 мкм.

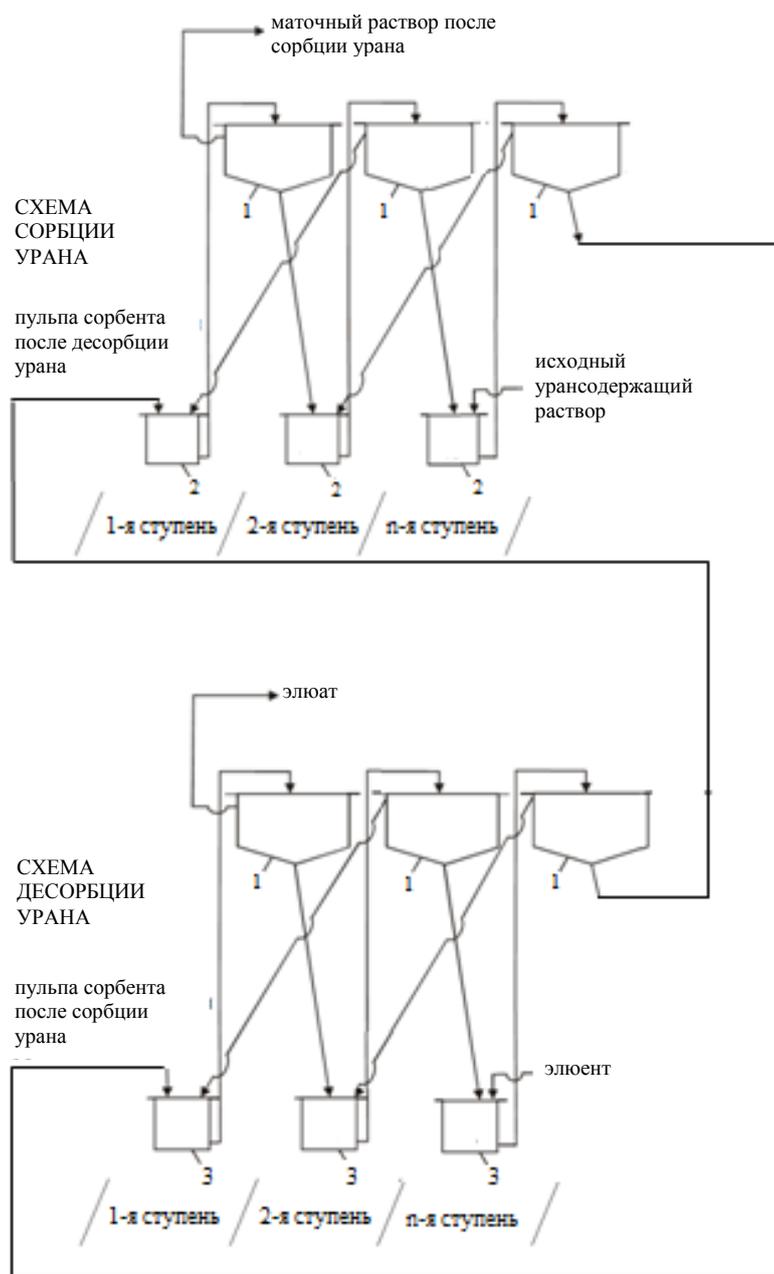
Рекомендуемая принципиальная аппаратная схема процесса статической сорбции–десорбции урана с использованием указанных сорбентов при переработке сбросных растворов уранового производства АО «УМЗ» представлена на рисунке 29.

В основу схемы, показанной на рисунке 29, положено использование указанных сорбентов при переработке урансодержащих сбросных растворов АО «УМЗ» и каскада отстойников сорбции–десорбции урана.

Каскад отстойников для сорбции урана из исходного урансодержащего раствора обеспечивает непрерывное встречное движение данного раствора и сорбента во всех ступенях каскада сорбции. Промышленно значимые концентрации урана в сорбенте при этом могут быть получены в первой (головной) ступени каскада сорбции (рисунок 29).

По результатам экспериментальных исследований (п. 3.2 раздела 3) нами 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» 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, если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка 0,083÷0,260 кг на 1 г урана в сбросном урансодержащем растворе АО «УМЗ».

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 (рисунок 29) предназначено для достижения в головной ступени этого каскада минимального содержания урана в сорбенте с целью его использования в последующих циклах сорбции урана. Получаемый элюат выводится из каскада десорбции в отдельную ёмкость для его дальнейшего использования на стадии азотнокислого выщелачивания ХКПУ (рисунок 29). Данная схема (рисунок 29) не требует затрат на получение механически прочных гранул сорбента, но, вместе с тем, при её эксплуатации могут возникать проблемы с выносом мелкой фракции сорбента в верхние сливы отстойников, что потребует подвергать контрольному фильтрованию эти сливы.



1 – отстойник; 2 – барботажный репульпатор; 3 – барботажный репульпатор с теплообменной рубашкой

Рисунок 29 – Принципиальная схема процесса ступенчатой противоточной сорбции-десорбции урана в статических условиях с применением порошкообразных сорбентов

Приведённые схемы (рисунки 28 и 29) могут быть использованы с применением результатов диссертации для очистки от урана сбросных растворов уранового производства АО «УМЗ» с получением насыщенного по урану сорбента в объёме первые сотни килограммов в год в пересчёте на уран. При этом может быть решена задача перевода указанных растворов из категории ЖРО в категорию ЖО, что позволит улучшить экологическую обстановку в городе Усть-Каменогорске и пригородной зоне. Некоторые приведённые в диссертации

ции наработки, по всей видимости, могут быть использованы для обоснованного поиска технологии очистки осветлённой части прудов-испарителей хвостохранилища АО «УМЗ» с целью улучшения экологической обстановки в Усть-Каменогорске и его пригородах. Кроме того, полученные в диссертации результаты могут представлять практический интерес и для других урановых производств Казахстана, а также иных стран.

5.2 Промышленная переработка опробованных подземной и озёрной вод

5.2.1 Переработка опробованной подземной воды

На основании данных экспериментальных исследований, представленных в таблицах 24 и 25 для промышленного технологического опробования подземной воды ТОО «Казцинк» может быть рекомендован гранулированный сорбент, полученный по методике, указанной в п. 2.2 (б) раздела 2.

Рекомендуемая принципиальная аппаратная схема процесса динамической сорбции–десорбции урана с использованием указанного сорбента из подземной воды ТОО «Казцинк» приведена на рисунке 28.

В основу схемы, показанной на рисунке 28, положено использование указанного сорбента при переработке урансодержащей подземной воды ТОО «Казцинк» и каскада колон сорбции–десорбции урана.

По результатам экспериментальных исследований (п. 4.1.2 раздела 4) нами установлено, что сорбция урана из подземной воды ТОО «Казцинк» в динамических условиях с использованием разработанного в диссертации сорбента гарантированно обеспечивает получение насыщенного до 0,3 % масс. по урану сорбента, если величина его удельного расхода на сорбцию составляет порядка 0,046 и менее кг на 1 г урана в опробованной подземной воде. Определено, что сорбция урана из указанной воды в динамических условиях с использованием разработанного в диссертации сорбента гарантированно обеспечивает очистку данной подземной воды от урана до его содержания не более ста мкг/дм³, если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет значительно меньше восьми кг (ориентировочно первые сотни грамм) на 1 г урана в подземной воде ТОО «Казцинк».

При использовании схемы, показанной на рисунке 28, и результатов диссертации для очистки исследованной нами подземной воды может быть обеспечена её очистка от урана до требований гигиенических норм к содержанию урана в производственной воде (ГН 2.1.5.1315-03 «ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования»), применяемой в настоящее время в ТОО «Казцинк». В настоящее время данная вода для возможности её использования в системе оборотного водоснабжения ТОО «Казцинк» смешивается с подземной водой, не содержащей урана. Поэтому данному предприятию требуется закупать большое количество воды, свободной от урана, для разбавления опробованной подземной воды до гигиенических норм по содержанию урана.

Вместе с тем, как показали результаты диссертационных исследований, при очистке указанной урансодержащей подземной воды от урана можно попутно получать в ТОО «Казцинк» концентрированный по урану сорбент, с последующей

его передачей в расположенное в непосредственной близости от данного предприятия АО «УМЗ» для донасыщения сорбента ураном (если в этом будет необходимость) и последующей десорбции урана с сорбента на этом предприятии. Объем получаемого таким образом в ТОО «Казцинк» насыщенного по урану сорбента может составить несколько сот килограммов в год в пересчёте на уран.

Что касается десорбции урана из насыщенного ураном сорбента (опыт 1 таблицы 25), то нами экспериментально показана возможность достаточно полного перевода урана из данного сорбента в элюат (83,2 %) при использовании в качестве элюента 1М раствора карбоната натрия.

5.2.2 Переработка опробованной озёрной воды

Как видно из п. 4.2 раздела 4 диссертации в данной работе изучалась возможность получения урановых концентратов из воды озера Алаколь (запасы урана в данном озере оцениваются величиной ~900 т). При положительных результатах этой работы они могли бы быть использованы для добычи урана из вод более крупных озёр, таких как Каспийское море, озеро Балхаш и др. (запасы урана в которых в сотни раз выше, чем в озере Алаколь).

По результатам работы для извлечения урана из воды озера Алаколь нами предложен «мешочный» вариант сорбции, который предусматривает закрепление к плавательным средствам (катерам, баржам, специально изготовленным плотам и т. п.) с помощью тросов тканевых мешков с шунгитом и перемещение плавательных средств по акватории данного озера. В результате может быть получен указанный выше (опыт 2 таблицы 27) ураносодержащий шунгит с содержанием урана 0,12 % масс. – сырьевой материал для гидрометаллургии урана.

По результатам экспериментальных исследований (п. 4.2.2 раздела 4) нами установлено, что сорбция урана из воды озера Алаколь в статических условиях с использованием шунгита гарантированно обеспечивает получение насыщенного до 0,12 % масс. по урану сорбента, если величина его удельного расхода на сорбцию составляет порядка 0,014 и менее кг на 1 г урана в данной озёрной воде при контакте данного сорбента с водой озера Алаколь 10 ч.

При найденном технически грамотном решении задачи организации добычи урана из воды озера Алаколь уже в настоящее время представляется вполне реализуемым получение концентрата урана в объёме первые сотни килограммов в год в пересчёте на уран. Данный концентрат мог бы быть передан в АО «УМЗ» для донасыщения по урану (если в этом будет необходимость) и его десорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Урансодержащие техногенные и гидроминеральные растворы являются важным сырьевым источником урана, т. к. содержание урана в этом сырье может достигать от нескольких мг/дм³ до нескольких десятков мг/дм³, а запасы урана в данном сырье, учитывая океанические воды, оцениваются огромными объемами. Такими источниками урана в настоящее время, в частности, являются сбросные растворы уранового производства АО «УМЗ» и подземная вода на входе промышленного предприятия. В перспективе могут представлять интерес гидроминеральные источники, содержащие первые десятки мкг/дм³ урана, например, вода озера Алаколь. Таким образом, объектами исследования в данной диссертации выбраны сбросные урансодержащие растворы АО «УМЗ», а также указанные подземные и озёрные воды.

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

По результатам литературного обзора в качестве сорбентов, использованных в диссертации, обоснованно выбраны природные шунгит и цеолит с учётом их дешевизны в сравнении с органическими сорбентами и больших запасов шунгита и цеолита в их месторождениях. В качестве модифицирующих добавок к природным сорбентам выбраны гидроксиды меди (II), никеля и цинка, которые могут быть получены из технологических отходов, например, гальванического производства. Связующим материалом для получения гранул модифицированных сорбентов выбран отход производства фосфорной кислоты из апатита – фосфогипс, отвалы которого имеют огромные объёмы. При этом учитывалась сорбционная способность апатита, присутствующего в фосфогипсе.

2. Разработано 15 способов получения модифицированных сорбентов на основе использования природных шунгита (месторождение Коксу, Казахстан) и цеолита (месторождение Тайжуген, Казахстан), техногенного фосфогипса (ТОО «Казфосфат»), а также гидроксидов меди (II), никеля и цинка для сорбции урана из разбавленных растворов.

Созданы и предложены к применению способы извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья, основанные на использовании разработанных в диссертации сорбентов.

3. Термогравиметрический анализ полученных модифицированных сорбентов показал, что они термически достаточно устойчивы и могут работать без изменения их структуры при сорбции урана и его десорбции в случае использования горячих сорбатов и элюентов.

4. 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.

5. Установлены закономерности синтеза новых неорганических сорбентов, исследованы их физико-химические и сорбционные свойства. Определены величини-

ны степени ионизации ионогенных групп $pK_{и}$ для разработанных в диссертации сорбентов, составившие от 8,40 до 10,36 при потенциометрическом титровании сорбентов 0,1 н раствором КОН. По результатам потенциометрического титрования установлено, что полученные модифицированные сорбенты являются катионитами, способными сорбировать ионы урана в виде UO_2^{2+} и его комплексов.

Для разработанных сорбентов установлены величины ДОЕ и ПДОЕ, составившие применительно к сорбции урана из модельных растворов 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. Содержание урана в разработанных сорбентах после их использования для сорбции урана из модельных 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.

6. 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.

7. 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 %.

8. Определены технологические параметры сорбции урана из раствора, имитирующего сбросной раствор УП 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»). Полученный 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 УП 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).

9. 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 $0,011 \div 0,027$ 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 $0,024 \div 0,600$ 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 $0,55 \div 2,34$ % масс. по урану сорбентов, если величина удельного расхода сорбента на сорбцию составляет порядка $0,026 \div 0,125$ 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 $0,083 \div 0,260$ 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 из разработанных сорбентов, использованных для извлечения урана из урансодержащих растворов, 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 пачуков либо отстойников.

10. 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., что соответствует содержанию урана в урановых рудах сорта I («очень богатая 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.

11. 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 : гидроксид 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.

12. 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»).

13. Показана возможность десорбции урана из сорбента, полученного в процессе сорбции урана из подземной воды (в качестве элюента использовался 1М раствор карбоната натрия). Достигнута степень десорбции урана из сорбента в элюат 83,2 %.

14. Установлено, что в опробованных способах сорбции урана из воды озера Алаколь достигается извлечение урана в сорбент на уровне 92 % (с использованием шунгита или цеолита), на уровне 93,9 % (с использованием модифицированных гидроксидами меди (II) и никеля шунгита или цеолита, предварительно активированных серной кислотой), на уровне 94,5 % (с использованием пятикратно модифицированных гидроксидами меди (II) и никеля шунгита или цеолита).

15. 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»).

При проведении укрупнённо-лабораторных исследований по теме диссертации:

1) переработано порядка 305 дм³ разнообразных урансодержащих растворов: ~25 дм³ модельного раствора, ~55 дм³ сбросных растворов УП АО «УМЗ», ~85 дм³ подземной воды на входе промышленного предприятия, ~140 дм³ воды озера Алаколь;

2) поставлено более 110 экспериментов по получению разработанных сорбентов и их использованию для сорбции–десорбции урана;

3) выполнено порядка 320 анализов исходного сырья, технологических и сбросных продуктов.

Таким образом, полученные в диссертации результаты могут быть использованы для извлечения урана из техногенного и гидроминерального сырья. Данные

результаты также могут быть рекомендованы к применению в гидрометаллургических урановых производствах и на предприятиях, добывающих ХКПУ из продуктивных растворов со стадии подземного выщелачивания урана. Кроме того, опубликованные по теме диссертации доклады Международных конференций и журнальные статьи могут быть полезны студентам и сотрудникам ВУЗов и НИИ.

Автор глубоко признателен доктору технических наук Зеленину В.И., доктору *habilit* Рыспаеву Т.А., доктору PhD Самойлову В.И., руководителю научно-производственного лабораторного комплекса «Металлургия» ВКГТУ им. Д. Серикбаева кандидату технических наук Куленовой Н.А., заведующему кафедрой «Химия, металлургия и обогащение» ВКГТУ им. Д. Серикбаева доктору PhD Асанову Д.А. за ценные рекомендации и помощь при подготовке данной диссертационной работы.

Автором выражается благодарность сотрудникам лаборатории инженерного профиля «ИРГЕТАС» ВКГТУ им. Д. Серикбаева, центральной заводской лаборатории АО «УМЗ», кафедры «Физико-химические методы анализа» УрФУ за выполнение работ по анализу исходного сырья и продуктов его переработки в рамках данной диссертационной работы.

Особую благодарность автор выражает сотрудникам горно-металлургического факультета, в частности, коллективу кафедры «Химия, металлургия и обогащение» за оказанную поддержку и ценные рекомендации, высказанные ими при подготовке данной диссертационной работы. Также автор выражает признательность академику НАН РК доктору геолого-минералогических наук Дьячкову Б.А. за ценные советы и рекомендации, сделанные в ходе обсуждения материалов диссертации.

В ходе подготовки данной диссертационной работы проректором по науке и международному сотрудничеству ВКГТУ им. Д. Серикбаева Гавриленко О.Д. было оказано содействие в организации проведения экспериментальных и аналитических исследований, апробации и публикации результатов диссертации. Поэтому автор также глубоко признателен Гавриленко О.Д. за указанное содействие.

Кроме того, автор признателен сотрудникам ТОО «Алтайский геолого-экологический институт «АО ННТХ Парасат», в частности, доктору геолого-минералогических наук, Сапаргалиеву Е.М. за предоставленные пробы цеолитовых пород.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Садуакасова А.Т., Зеленин В.И., Самойлов В.И., Титов Д.Н. Современное состояние минерально-сырьевой базы урана и её расширение путём вовлечения в переработку гидроминерального сырья // Зелёная экономика – будущее человечества: материалы Международной научно-практической конференции. – Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2014. – Т. 5. – С. 377-386.
- 2 Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Зеленин В.И. Минерально-сырьевая база урана и обогащение урановых руд // Aktuální vymoženostivědy – 2014. Materiály X mezinárodní vědecko – praktická konference. – Praha: «Education and Science», 2014. – Díl. 16. – С. 5-12.
- 3 Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Кожанбердинов А.Н. Извлечение урана из руд и их концентратов гидрометаллургическими способами // Science and civilization – 2015. Materials of the XI international scientific and practical conference. – Sheffield: «Science and education LTD», 2015. – Vol. 24.– P. 51-58.
- 4 Садуакасова А.Т., Самойлов В.И. Современное состояние технологии подземного выщелачивания урана // Strategiczne pytania światowej nauki – 2015. Materiały XI Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji. – Przemysł: «Nauka I studia», 2015. – Vol. 19. – P. 3-12.
- 5 Садуакасова А.Т., Самойлов В.И. Физико-химические основы ионообменных процессов химико-металлургических производств // Бъдещиту изследвания – 2015. Материали за XI Международна научна практична конференция. – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2015. – Т. 15.– С. 13-22.
- 6 Садуакасова А.Т. Аппаратурное оформление ионообменных процессов химико-металлургических производств // Modern scientific potential – 2015. Materials of the XI international scientific and practical conference. Sheffield: «Science and education LTD», 2015 – Vol. 37. – P. 13-24.
- 7 Самойлов В.И., Садуакасова А.Т. Гидроминеральное урансодержащее сырьё // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М., 2015. – № 6. – С. 96-104.
- 8 Самойлов В.И., Садуакасова А.Т., Куленова Н.А. Анализ состояния технологии сорбционного извлечения урана в гидрометаллургических урановых производствах // Актуальные вопросы науки и образования. Международный журнал экспериментального образования. – Москва, 2015. – № 5.– Ч. 1. – С. 80-87.
- 9 Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Зеленин В.И. Сорбенты, применяемые в химико-металлургических технологиях извлечения урана // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: материалы XII Международной научной конференции. – Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2015. – Т. 3. – С. 224-230.
- 10 Самойлов В.И., Садуакасова А.Т., Рыспаев Т.А. Анализ состояния технологии сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов его подземного скважинного выщелачивания // Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса: материалы IX Международной конференции. – Усть-Каменогорск: ВНИИцветмет, 2015. – Т. 4. – С. 342-346.
- 11 Самойлов В.И., Садуакасова А.Т., Адылканова М.А., Кокаева Г.А.,

Абдулина С.А., Дрючкова О.А. Гидроминеральное урансодержащее сырьё – перспективный источник для получения химического концентрата урана // Вестник ВКГТУ. – Усть-Каменогорск, 2016. – №3. – С. 49-56.

12 Исупов В.П., Шацкая С.С., Бородулина И.А. Уран в минерализованных озёрах Западной Монголии и сопредельной территории России: ресурсы, источники накопления, пути инновационного освоения // Химия в интересах устойчивого развития. – Новосибирск, 2014. – № 22. – С. 429-436.

13 Рагимли М.А., Нуриев А.Н. Сорбция урана из карбонатсодержащих растворов карбоксилированным волокнистым сорбентом // Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж, 2013. – № 4 (15). – С. 438-445.

14 Пирматов Е.А., Шоинбаев А.Т., Искакова З.З. Сгущение урансодержащих пульп и сорбционное извлечение урана // Известия научно-технического общества «КАХАК». – Алматы, 2011. – № 1 (32). – С. 81-87.

15 Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Александров А.Б., Хлытин А.Л. Селективное извлечение урана из сложных солевых систем на неорганических сорбентах / Радиохимия. – 2010. – № 1. –Т.5. – С. 60-62.

16 Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Островский Д.Ю., Исупов В.П. Сорбционное извлечение урана из природных водоёмов // Тезисы третьего международного симпозиума «Уран: геология, ресурсы, производство». – М.: ФГУП «ВИМС», 2013. – С. 117-119.

17 Мирсаидов И.У. Физико-химические и технологические основы извлечения урана из шахтных и технических вод отходов урановой промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04.– Ин-т химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан. – Душанбе, 2007. – 85 с.

18 Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана: учебное пособие для вузов. – М.:ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.

19 Гусев В.В. Основы технологии переработки ядерных сырьевых материалов.– Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 196 с.

20 Смирнов А.Л., Волкович В.А. Переработка облучённого ядерного топлива: конспект лекций. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. – 317 с.

21 Kim J., Tsouris C., Mayes R.T., Oyola Y., Saito T., Janke C.J. Dai S., Schneider E., Sachde D. // Separation Sci. Technol. – 2013.-Vol. 48, №. 3.– P. 367-387.

22 Крайнов С.Р., Швеиц В.М. Гидрогеохимия: учебник для вузов. – М.: Недра, 1992. – 463 с.

23 Калдыбаев Б.К. Эколого-радиобиогеохимические исследования в условиях Прииссыкуля. – Бишкек: Изд-во Иссык-Кульского гос. ун-та, 2010. – 246 с.

24 Mingkuan Qin. Current Progresses and Prospects on Unconventional Uranium Resources (UR) of China. Technical Meeting on Uranium from Unconventional Resources. – Vienna: IAEA Headquarters, 2009.

25 Yadav D.N., Sarin M.M. Geo-chemical Behavior of Uranium in the Sambhar Salt Lake, Rajasthan (India): Implications to "Source" of Salt and Uranium "Sink" // Aquat Geochem. – 2009. – Vol. 15. – P. 529-545.

26 Linhoff B.S., Bennet P., Puntsag T., Gerel O. // Environ. Earth Sci. – 2011. – Vol. 62. – P. 171-183.

27 Mehmet Yaman, et al. Distribution Study of U, V, Mo, and Zr in Different

Sites of Lakes Van and Hazar, River and Seawater Samples by ICP-MS // Clean – Soil, Air, Water. – 2011. – Vol. 39, № 6. – P.530-536.

28 Гидрогеология СССР. Восточный Казахстан / под ред. А.П. Кузнецова. – М.: Недра. – 1970. – Т. 37. – 473 с.

29 Филонец П.П., Омаров Т.Р. Озёра Центрального и Южного Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 232 с.

30 Матыченков В.Е., Тузова Е.В. Устойчивость изотопного состава урана в водах Иссык-Кульского бассейна. Изучение гидродинамики оз. Иссык-Куль с использованием изотопных методов. – М.: Наука, 2005. – С. 133-137.

31 Разыков З.А., Бакулина Г.К., Ниязматова Д.Т., Беляев А.П., Юнусов М.М. Извлечение урана из природных урансодержащих вод сложного солевого состава Ягноб: докл. АН Республики Таджикистан. – 2002. – Т. 45, № 1. – С. 60-65.

32 Hammer U. T. Saline lake ecosystems of the world. – Dordrecht – Boston: Dr. W. Junk Publishers, 1986.

33 Овчинников Л.Н., Солодова Н.А. Месторождения литофильных редких металлов. – М.: Недра, 1980. – 559 с.

34 Шварцев С.Л., Исупов В.П., Владимиров А.Г., Колпакова М.Н., Мороз Е.Н., Ариунбилэг С. Главные факторы литиеносности и ураноносности бессточных озёр Западной Монголии // Литий России: минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность: материалы Всероссийского научно-технического совещания с международным участием. Новосибирск: СО РАН. – 2011. – С. 86-92.

35 Севастьянов Д.В., Шувалов В.Ф., Неуструева Е.Ю. Лимнология и палеолимнология Монголии. – СПб.: Наука. – 1994. – 304 с.

36 Исупов В.П., Владимиров А.Г., Ляхов Н.З., Шварцев С.Л., Ариунбилэг С., Колпакова М.Н., Шацкая С.С., Чупахина Л.Э., Куйбида Л.В., Мороз Е.Н. Ураноносность высокоминерализованных озёр Северо-Западной Монголии // ДАН. – 2011. – Т. 437, № 1. – С. – 85-89.

37 Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Ляхов Н.З., Исупов В.П. Извлечение урана из минерализованных вод озера Шаазгай нуур (Монголия) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. № 6. – С. 707-712.

38 Маркович Т.И., Разворотнева Л.И., Исупов В.П., Гишинская Л.Г., Владимиров А.Г. Иммобилизация урана донными осадками солёных озёр Северо-Западной Монголии // Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах: материалы Всерос. науч. конф. с междунар.– Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2014. – 759 с.

39 Шлямин Б.А. Каспийское море. – М.: Географгиз. – 1954. – 128 с.

40 М.В. Хлопкова, Т.А. Асварова некоторые аспекты накопления естественных радионуклидов каспийскими моллюсками // Вестник Дагестанского научного центра. – 2013. – № 51. – С. 62-67.

41 Складорова О.А., Складоров Е.В., Меньшагин Ю.В., Данилова М.А. Динамика формирования и рудогенерирующий потенциал минерализованных озёр Забайкалья и Северо-Восточной Монголии // Литий России: минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность: материалы Всероссийского научно-практического совещания с международным участием. –

Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – С. 82-85.

42 Маслов А.А. Технология урана и плутония: учебное пособие. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2007. – 97 с.

43 Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. Технология металлургического производства цветных металлов (теория и практика): учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.

44 Сальникова Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учебное пособие. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.

45 Вдовенко В.М. Современная радиохимия. – М.: Атомиздат, 1969. – 544 с.

46 Баймаков Ю.В. Металлургия редких металлов: конспект лекций. – Л.: ЛПТИ им. М.И. Калинина. – 1969. – 165 с.

47 Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1983. – 424 с.

48 Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана: учебник для вузов. – М.: Атомиздат, 1978. – 336 с.

49 Шушков Д.А., Шуктомова И.И. Сорбция радиоактивных элементов цеолитсодержащими породами // Известия Коми научного журнала УрО РАН.- Сыктывкар, 2013. – №1. – С. 69-73.

50 Брек Д. Цеолитные молекулярные сита / пер. с англ.; под ред. А.Л.Клячко, И.В. Мишина, В.И. Якерсона. – М.: Мир, 1976. – 781 с.

51 Гончарук В.В., Корнилович Б. И., Лукашина В.В. Очистка радиоактивно загрязнённых вод природными сорбентами // Химия и технология воды. – 1996. – №2 (18). – С. 131-139.

52 Кротков В.В., Нестеров Ю.В., Абдулманов И.Г и др. Модифицированные природные цеолиты и цеолитсодержащие композиции – эффективные сорбенты радионуклидов и других вредных веществ // Экология и промышленность России.- 1997. – №10. – С. 4-6.

53 Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И. Роль сорбентов в процессах трансформации соединений урана, радия и тория в подзолистой почве. – СПб.: Наука, 2006. – 146 с.

54 Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусков А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений.- М.: Атомиздат, 1974. – С. 230-234.

55 Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты.- М.: Химия, 1985. – С. 156-162.

56 Журинов М.Ж., Серикбаева Б.А., Жумабай И.М., Баешов А.Б., Досумов К.Д., Батыршаева Г.С., Салаева З.П. Разработка теоретических основ процессов очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов Коксуским шунгитом: Отчёт о НИР – Алматы: РГП «ЦНОЗМиО», 2006. – 28 с.

57 Мусина У.С., Самонин В.В. Углерод-минеральный состав шунгитовых пород Коксуского месторождения Казахстана / Известия СПбГТИ (ТУ).- СПб, 2013.– №19 (45). – С. 39-41.

58 Пат. РФ 1349288. Способ извлечения урана из разбавленных растворов / В.С. Пахолков, В.И. Зеленин, А.П. Цевин и др; опубл. 1987, Бюл. № 40.

59 Зеленин В.И., Рычков В.Н. Извлечение урана из растворов гидроксидами металлов // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб.докл. III

междунар. научно-практическая конф. – Алматы: Бастау, 2005. – С. 208-216.

60 Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов М.М., Пахолков В.С., Чемезов В.А. Иониты в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.

61 Авербух Я.Д., Заостровский Ф.П., Матусевич Л.Н. Процессы и аппараты химической технологии. Теплообменные и массообменные процессы: курс лекций/ под ред. Шабалина.- Изд. 2-е, перераб. – Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1973. – Ч.П.– 428 с.

62 Шаталов В.В., Никонов В.И., Болдырев В.А., Смирнов К.М., Пеганов В.А. Последние достижения в области разработки технологии и промышленной переработки урансодержащего сырья // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. III междунар. научно-практ. конф.- Алматы: Бастау, 2005. – С.8-14.

63 Добыча урана методом подземного выщелачивания / под ред. В.А. Мамилова. – М.: Атомиздат, 1980. 240 с.

64 Жаксыбаева Г.С. К вопросу подземного выщелачивания урана // Вестник КазНТУ. – Алматы, 2005. – № 6. – С. 86-90.

65 Канаев А.Т., Канаева З.К. Изучение микробоценозов хемолитотрофных бактерий растворов подземного выщелачивания урана месторождений "Канжуган" // Успехи современного естествознания. – 2013. – №6.– С. 92-97.

66 Салтыков А.С. Влияние вещественного состава руд гидрогенных месторождений на процесс подземного выщелачивания урана / Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. III междунар. научно-практ. конф. – Алматы: Бастау, 2005. – С. 83-94.

67 Бушков К.Ю., Тимофеев В.П., Шалагин М.В. Специфика гидрогеологических условий залежей Хиагдинского месторождения и его возможное влияние на отработку месторождения методом скважинного подземного выщелачивания // Тезисы Третьего международного симпозиума «Уран: геология, ресурсы, производство». – М.: ФГУП «ВИМС», – 2013. – С. 31-32.

68 Бушков К.Ю., Тимофеев В.П., Ильченко А.Б., Гурулев Е.А., Гладышев А.В. Опыт мониторинга подземного выщелачивания скважинными геофизическими методами на Хиагдинском месторождении урана // Тезисы Третьего международного симпозиума «Уран: геология, ресурсы, производство». – М.: ФГУП «ВИМС», – 2013. – С. 30-31.

69 Дементьев А.А., Бабкин А.С., Истомин А.Д., Носков М.Д., Кеслер А.Г., Чеглоков А.А. Инновационная технология управления разработкой месторождений урана методом скважинного подземного выщелачивания // Тезисы Третьего международного симпозиума «Уран: геология, ресурсы, производство». – М.: ФГУП «ВИМС», 2013. – С. 30-31.

70 Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Электрохимия. – М.: Высш. школа, 1987. – 295 с.

71 Standard potentials in aqueous solution // ed by A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan. – N.Y., 1985.

72 Галкин Н. П., Судариков Б. Н., Верятин У. Д., Шишков Ю. А., Майоров А. А. Технология урана. – М.: Атомиздат, 1964. – 309 с.

73 Филиппов А.П., Кротков В.В., Нестеров Ю.В. Лигносальфонаты – интенсификаторы сернокислотного выщелачивания урана из руд // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. III междунар. научно-практ.

конф. – Алматы: Бастау, 2005. – С. 77-83.

74 Шереметьев М.Ф., Шаталов В.В., Ястребов Д.А., Головня В.А. Перспективные разработки в области сорбционной технологии и оборудования для комплексной переработки продуктивных растворов подземного и кучного выщелачивания // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. III междунар. научно-практ. конф. – Алматы: Бастау, 2005. – С. 198-200.

75 Савченко Г.А., Евтеева Л.И., Троценко Е.М., Курбатов Л.В., Зинченко В.М., Патрин А.П. Влияние солевого состава продуктивных растворов на сорбцию урана сильноосновными анионитами (на примере отработки месторождений урана Шу-Сарысуйской урановорудной провинции) // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. III междунар. научно-практ. конф. – Алматы: Бастау, 2005. – С. 204.

76 Дуйсебаев Б.О., Малимбаев М.С., Сайкиева С.Х., Умбеткулова М.У. Исследование по получению химического концентрата природного урана сорбционно-осадительной технологией // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. III междунар. научно-практ. конф. – Алматы: Бастау, 2005. – С. 194-198.

77 Филиппов А.П., Кротков В.В., Нестеров Ю.В. Серноокислотное подземное выщелачивание урана с использованием HNO_2 в качестве окислителя // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. III междунар. научно-практ. конф. – Алматы: Бастау, 2005. – С. 71-76.

78 Берикболов Б.Р., Александров Ю.С., Вершков А.Ф. Основные результаты проведения полномасштабного опыта подземного выщелачивания на месторождении Акдала // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. III междунар. научно-практ. конф. – Алматы: Бастау, 2005. – С. 127-137.

79 Рычков В.Н., Смирнов А.Л., Цевин А.П., Смышляев В.Ю., Горохов Д.С. использование комплексобразующих полиамфолитов для извлечения урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. III междунар. научно-практ. конф. – Алматы: Бастау, 2005. – С. 218-224.

80 Камалов М.П., Садыков М.Ж., Канаев А.Т., Ускенбаева А.Ж. Интенсификация процессов извлечения урана при ПСВ с использованием окислителей // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. III междунар. научно-практ. конф. – Алматы: Бастау, 2005. – С. 247-252.

81 Суражский Д. Я. Методы поисков и разведки месторождений урана. – М., 1960.

82 Прибытков П. В. Основные принципы классификации промышленных урановых РУД «Атомная энергия» в. 3: Рудные месторождения СССР, т. 2, М., 1974.

83 Смирнов Ю.В., Ефремов З.И., Скороваров Д.И., Иванов Г.Ф. Гидрометаллургическая переработка ураново-рудного сырья. – М.: Атомиздат, 1979. – 280 с.

84 Жаброва Г.М., Егоров Ю.В. Закономерности сорбции и ионного обмена на амфотерных окисях и гидроокисях // Успехи химии. -1961.-Т.30, № 6. – С. 764-776.

85 Лаврухина А.К. Некоторые особенности радиохимического анализа. В кн. Труды комиссии по аналитической химии.- М.: Изд-во АН СССР, 1958. – Т. 9. – С. 5-7.

86 Руднев Н.А., Малофеева Г.И. Применение соосаждения для концентри-

рования // В кн.: Труды комиссии по аналитической химии. – М.: Изд-во АН СССР, 1965. – Т. 259. – С.224-226.

87 Vesely V., Pekarek V. Synthetic inorganic ion-exchangers. I. Hydrous-oxides and acidic salts of multivalent metals //Atlanta. – 1972. – Vol.19, № 3. – P. 219-262.

88 Ласкорин Б.Н., Метальников С.С., Смолина Г.И. Извлечение урана из природных вод // Атомная энергия. – 1977. – № 43, Вып. 6. – С. 472-476.

89 Андрианов А.М. и др. Сорбция урана промышленным образцом гидроксида титана // Радиохимия. – 1977. – № 19, Вып. 6. – С. 784-786.

90 Химическая энциклопедия (в 5 т.) / под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл., 1988. – Т.1. – 623 с.

91 Разработка ресурсосберегающей технологии управляемой природной переработки минеральных отходов урановых рудников: отчет о НИР. – М.: РУДН. – 2012. – 255 с.

92 Бойцов А., Басов В., Путивцева Н. Смена лидера // Газета атомной отрасли – Страна Росатом. – 2010. - №1.

93 Исупов В.П., Владимирова А.Г., Шварцев С.Л., Ариунбилэг С., Волкова Н.И., Шацкая С.С., Колпакова М.Н., Мороз Е.Н., Куйбида Л.В. Редкометалльные ресурсы минерализованных озёр Монголии // Редкие металлы: минерально-сырьевая база, освоение, производство, потребление: тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции. – М.: ИМГРЭ. – 2011. – С. 66-67.

94 Ахмедсафин У.М. и др. Территориальное распределение ресурсов подземных вод Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 152 с.

95 Бойко Т.Ф. Металлоносность поверхностных вод и рассолов. – М.: Наука, 1969. – 120 с.

96 Жуков В.И., Коцупало Н.П. и др. Исследование термолиза и механолиза карбонатгидроксооксоалюмината лития: тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по химии и технологии PShcE. – Ашхабад. – 1983. – С. 120.

97 Наумов С.С. Сырьевая база урана. Положение России на мировом рынке урана: реалии и перспективы// Горный журнал. – 1999. - № 12.

98 Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов: учебник для вузов. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Metallurgy, 1991. – 432 с.

99 Добыча урана в мире // Газета «География». – 2006. – №21.

100 Машковцев Г.А., Мигута А.К., Щёточкин В.Н. Минерально-сырьевая база и производство урана в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке // МРР.– 2008. – №1.

101 Польшкин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов: учебник для вузов. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Недра, 1987. – 428 с.

102 Извлечение и очистка редких металлов / под ред. О.П. Колчина. – М.: Недра, 1960. – С. 128-145.

103 Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Зеленин В.И., Куленова Н.А. Исследование процесса сорбции урана из подземной воды с использованием шунгита, фосфогипса и продуктов их модификации // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. – № 2. – С. 51-56.

104 Saduakassova A.T., Samoilov V.I., Zelenin V.I., Kulenova N.A. Methods for Sorption Purification of Underground Water To Remove Uranium // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 89. – P. 583-589.

105 Хаитметова Н.Ш., Мамбетова А.М., Дюсенбаева А.А., Лапшина И.З. Использование фосфогипса для химической мелиорации засоленных почв // VII Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум – 2015». – [электронный ресурс]. – 2015. – URL: <http://www.scienceforum.ru/2015/1129/10445> (дата обращения: 27.12.2015).

106 Чалый В.П. Гидроокиси металлов.- Киев: Наукова думка, 1972. – 154 с.

107 Пахолков В.С., Зеленин В.И. Синтез и ионообменные свойства криогранулированных гидроксидов двухвалентных металлов // Радиохимия. – 1988. – № 4. – С. 508-512.

108 Пахолков В.С., Зеленин В.И. Кинетика сорбции ионов урана (VI) криогранулированными гидроксидами магния, кадмия, кобальта, никеля // Радиохимия. – 1988. – № 5. – С. 655-659.

109 Зеленин В.И., Рычков В.Н. Извлечение урана из растворов гидроксидами металлов // Материалы III Международной научно-практической конференции. – Алматы, 2004. – С. 64-65.

110 Патент 2261757 РФ. Кудрявский Ю.П., Зеленин В.И., Онорин С.А., Рычков В.Н. Способ получения гранулированных неорганических сорбентов на сонове оксигидратов металлов / Ю.П. Кудрявский, В.И. Зеленин, С.А. Онорин; опубл. 10.10.05, Бюл. № 28.

111 Зеленин В.И., Рычков В.Н., Сухарев С.Б., Закономерности сорбции ионов криогранулированными гидроксидами металлов. Сорбционные и хроматографические процессы. – Алматы, 2005. – Т. 5, Вып. 1. – С. 76-81.

112 Зеленин В.И., Рычков В.Н., Денисова Э.И. Извлечение урана из водных растворов смешанными гидроксидами металлов: сборник докладов IV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности». – Алматы, 2006. – С. 160-161.

113 Зеленин В.И., Сагалова М.С., Сухарев С.Б., Денисова Э.И. К вопросу о химизме сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов. Сорбционные и хроматографические процессы. – Алматы, 2008. – Т. 8, Вып. 1. – С. 113-116.

114 Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Дрючкова О.А. Исследование возможности сорбции урана анионитами из гидроминерального сырья, технологических и сбросных растворов урановых производств с использованием модельного урансодержащего раствора // Science and civilization – 2016. Materials of the XII International scientific and practical conference. Sheffield: «Science and education LTD». – 2016. – Vol. 18. – P. 8-14.

115 Садуакасова А.Т. Исследование возможности сорбции урана из гидроминерального сырья, технологических и сбросных растворов урановых производств с использованием модельного урансодержащего раствора // Материалы научно-практической конференции «Международные Сатпаевские чтения – 2016». – Алматы, 2016.

116 Самойлов В.И., Зеленин В.И., Садуакасова А.Т., Куленова Н.А. Сорбция урана из озёрной воды с применением природных сорбентов и продуктов их модификации // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. – № 3. – С. 91-96.

117 Заявка на изобретение РФ 2016100557 от 11.01.2016 г., МПК С 22 В 60/00 Способ извлечения урана из разбавленных растворов и природных вод /

Зеленин В.И., Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Куленова Н.А., Зяпаева Т.А. (решение о выдаче патента ФИПС РФ).

118 Зеленин В.И., Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Куленова Н.А., Зяпаева Т.А. Способ извлечения урана из имитата морской воды с применением модифицированного шунгита // Материалы 12-й междунар.-науч. практ. конф. – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2016. – Т. 11. – С. 8-10.

119 Заявка на изобретение РФ 2016119941 от 23.05.2016 г., МПК С 22 В 60/00 Способ извлечения урана из разбавленных растворов и природных вод / Зеленин В.И., Садуакасова А.Т., Самойлов В.И. Куленова Н.А., Зяпаева Т.А., Дрючкова О.А. (экспертиза по существу в ФИПС РФ).

120 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. – М., 2016 – № 9. – С. 252-258.

121 Заявка на изобретение РФ 2016135398 от 30.08.2016 г., МПК С 22 В 60/00 Способ получения сорбента для извлечения урана из подземной воды / Зеленин В.И., Садуакасова А.Т., Самойлов В.И. Куленова Н.А., Зяпаева Т.А., Дрючкова О.А. (формальная экспертиза в ФИПС РФ).

122 Зеленин В.И., Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Куленова Н.А., Зяпаева Т.А., Дрючкова О.А. Способ получения сорбента для извлечения урана из подземной воды // Матер. за 12-а междунар. науч. практ. конф. – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2016. – Т. 6. – С. 3-5.

123 Заявка на изобретение РФ 2017100239 от 11.01.2017 г., МПК С 22 В 60/00 Способ извлечения урана из подземной воды / Зеленин В.И., Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Дрючкова О.А., Куленова Н.А., Адылканова М.А., Кокаева Г.А., Абдулина С.А., Зяпаева Т.А. (формальная экспертиза в ФИПС РФ).

124 Заявка на изобретение РФ 2016111573 от 28.03.2016 г., МПК С 22 В 60/00 Способ извлечения урана из подземной воды / Садуакасова А.Т., Зеленин В.И., Самойлов В.И. (решение о выдаче патента ФИПС РФ).

125 Садуакасова А.Т., Зеленин В.И., Самойлов В.И., Адылканова М.А., Кокаева Г.А., Абдулина С.А. Способ извлечения урана из подземной воды // Вестник ВКГТУ. – Усть-Каменогорск, 2015. – №3. – С. 45-48.

126 Самойлов В.И., Садуакасова А.Т., Зеленин В.И., Куленова Н.А. Исследование процесса сорбции урана из озёрной воды с использованием природных сорбентов и продуктов их модификации // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М., 2016 – № 4. – С. 283-291.

127 Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов.– М.: Химия, 1976. – 208с.

128 Жерин И.И., Амелина Г.Н., Егорова Н.Б., Леонова Л.А. Оптические методы определения урана и тория. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 45 с.

129 Санитарные правила «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности» (СЭТОРБ-2012) Правительства РК от 8 сентября 2015 года № 754.

130 Русин Ю.Г., Гусакова Г.В., Садуакасова А.Т. О результатах лабора-

торных исследований по сорбционной очистке сбросных растворов АО «УМЗ» (№ 49-02-02/815). – Усть-Каменогорск: АО «УМЗ», 2016. – 5 с.

131 Русин Ю.Г., Романова К.Б., Садуакасова А.Т. О результатах лабораторных исследований по сорбционной очистке сбросных растворов АО «УМЗ» (№ 49-02-02/1888). – Усть-Каменогорск: АО «УМЗ», 2016. – 5 с.

132 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевой и культурно-бытовой водопользования: Гигиенические нормативы. ГН2.1.5.1315-03. – М: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003.

133 Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Зеленин В.И., Куленова Н.А. Исследование процесса сорбционного извлечения урана из подземной воды // *Materialy XI Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji*. – *Przemysł: «Nauka i studia»*, 2015. – Vol. 14. – P. 11-16.

134 Хакимов Н., Назаров Х.М., Мирсаидов И.У., Баротов Б.Б., Мирсаидов У. О возможностях извлечения урана из рапы озера Сасык-Куль Таджикистана: докл. АН Республики Таджикистан. – 2011.- Т. 54, № 9. – С. 769-773.

135 Stromman G., Rosseland B.O., Skipperud L., Burkitbaev L.M., Uralbekov B. Uranium activity ratio in water and fish from pit lakes in Kurday, Kazakhstan and Taboshar, Tajikistan // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2013. – Vol. 123. – P. 71-81.

136 Kulenbekov Z., Merkel B.J. Investigation of the natural uranium content in the Issyk-Kul Lake, Kyrgyzstan. *Freiberg Online Geology*. 2012. Доступ: http://tu-freiberg.de/sites/default/files/media/institut-fuer-geologie-18/pdf/fog_volume_33.pdf

137 Садуакасова А.Т., Самойлов В.И., Зеленин В.И., Куленова Н.А., Полежаев С.Н. Исследование процесса сорбционного извлечения урана из воды озера Алаколь // *Materialy XI Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji*. – *Przemysł: «Nauka i studia»*, 2015. – Vol. 14. – P. 7-11.

138 Karpas Z. *Analytical Chemistry of Uranium: Environmental, Forensic, Nuclear, and Toxicological Applications*. – CRC Press, 2014. – 324 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Патентные исследования

Таблица А1 – Результаты патентного поиска

Название и номер патента, дата публикации	Авторы	Патентообладатель	Формула изобретения
1	2	3	4
Сорбент на основе двуокиси титана для извлечения урана из солевых растворов № 899110А1 22.08.1979	Комаревский В.М., Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Новиков Ю.П., Малых Т.Г., Мясоедов Б.Ф.	Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского	Сорбент на основе двуокиси титана для извлечения урана из солевых растворов, отличающийся тем, что с целью повышения механической прочности сорбента и увеличения сорбционной способности по отношению к урану, он дополнительно содержит двуокись циркония при следующем соотношении компонентов, % масс.: двуокись циркония 1÷50, двуокись титана 50÷59.
Способ извлечения урана из разбавленных растворов № 1349288 02.01.1986	Зеленин В.И., Пахолков В.С., Цевин А.П., Худяков В.И.	Уральский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов	Способ извлечения урана из разбавленных растворов включающий сорбцию урана на гидроксидах металлов, отличающийся тем, что, с целью повышения степени извлечения, сорбцию проводят с использованием в качестве гидроксидов металлов смеси гидроксидов меди и никеля, содержащей 20÷25 % гидроксида меди.
Способ сорбционного извлечения урана из кремнийсодержащих растворов и пульп № 99111377/12 20.11.2000	Шаталов В.В., Водолазов Л.И., Пеганов В.А., Молчанова Т.В., Фастова Л.Н., Ларин В.К., Литвиненко В.Г., Колов Г.Н.	АООТ "Приаргунское производственное горно-химическое объединение"	1. Способ сорбционного извлечения урана из кремнийсодержащих растворов и пульп сильноосновными анионитами гелевой и пористой структуры, отличающийся тем, что насыщенный ураном сорбент в количестве 10÷100% обрабатывают раствором щелочного агента, преимущественно гидроксидом натрия, и повторно контактируют с исходным раствором или пульпой. 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что щелочную обработку проводят при pH 4 - 13.

Продолжение таблицы А1

<p>Способ сорбционного извлечения урана из растворов № 20121 15.10.2008</p>	<p>Джакишев М.Е., Яшин С.А., Ниетбаев М.А., Дуйсебаев Б.О., Копбаева М.П., Кантбекулы М.</p>	<p>Товарищество с ограниченной ответственностью "Институт высоких технологий"; Товарищество с ограниченной ответственностью "Горнорудная компания"</p>	<p>Способ сорбционного извлечения урана из растворов, включающий насыщение анионита гелевой структуры ураном, обработку насыщенного анионита сернокислым раствором с концентрацией 5-10 г/дм³, отличающийся тем, что насыщение ионита ураном осуществляют на анионите мелкого зёрнения класса «В» с размерами гранулометрического состава 0,1-0,4 мм.</p>
<p>Способ извлечения урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания № 22364 15.03.2010</p>	<p>Кожаметов С.К., Уваров А.Д., Алыбаев Ж.А., Беймбетов Б.К., Черных А.М., Татаринцев В.Ю., Михеев А.В., Карманов Е.М., Садыков М.Ж., Близнюк В.И., Принзин Н.А., Копбаева М.П., Панова Е.Н., Юсов В.Н., Сайдуллаева С.А., Эбит Г.Е.</p>	<p>Товарищество с ограниченной ответственностью "Институт высоких технологий"; Товарищество с ограниченной ответственностью "Горнорудная компания"</p>	<p>Способ включает сорбцию урана из растворов сильноосновным анионитом, десорбцию урана с насыщенного анионита нитратными растворами, подкисленными серной кислотой. Его отличие заключается в том, что маточники осаждения после извлечения урана из товарного десорбата направляют в сорбционную колонну, содержащую сильноосновный анионит в сульфатной форме, при нагрузке 0,1-2,0 об/об/час, с последующей сорбцией нитрат-ионов из маточника осаждения на анионите, и дальнейшим выводом хлорсодержащего раствора</p>

Продолжение таблицы А1

<p>Способ извлечения урана из руд № 25573, 15.03.2012</p>	<p>Черных А.М., Бердалиев Б.А., Задорин В.С., Кожахметов С.К., Уваров А.Д., Михеев А.В., Бобровный Е.В., Нургалиев Н.А., Беймбетов Б.К., Копбаева М.П., Близнюк В.И., Садыков М.Ж.</p>	<p>Товарищество с ограниченной ответственностью "Горнорудная компания" (KZ); Товарищество с ограниченной ответственностью "Институт высоких технологий" (KZ)</p>	<p>Способ извлечения урана из руд, включающий приготовление выщелачивающих растворов, содержащих серную кислоту, путём электрохимической активации оборотных растворов в анодной камере электролизёра и доукрепления оборотных растворов серной кислотой, обработку руды приготовленными выщелачивающими растворами с переводом урана в продуктивные растворы и последующее извлечение из них урана с получением оборотных растворов, <i>отличающийся</i> тем, что извлечение урана осуществляют сорбцией с получением маточников сорбции, а для приготовления выщелачивающих растворов путём электрохимической активации в анодной камере диафрагменного или мембранного электролизёров используют в качестве оборотных растворов маточники сорбции, которые доукрепляют серной кислотой до подачи в анодную камеру электролизёра.</p>
<p>Способ извлечения ценных компонентов из продуктивных растворов переработки черносланцевых руд № 2493279 20.09.2013</p>	<p>Школьник В.С. (KZ), Жарменов А.А. (KZ), Козлов В.А. (KZ), Кузнецов А.Ю. (KZ), Бриджен Н.Д. (GB), Денисенко А.П. (RU)</p>	<p>Товарищество с ограниченной ответственностью "Фирма "Балауса" (KZ), Козлов В.А. (KZ)</p>	<p>Способ извлечения ценных компонентов из продуктивных растворов переработки черносланцевых руд, включающий сорбцию ценных компонентов противотоком ионитами при регулируемом рН среды и окислительно-восстановительного потенциала Eh, при этом сорбцию проводят стадийно ионитами из продуктивных растворов, содержащих уран, молибден, ванадий и редкоземельные элементы, на первой стадии сорбцией на анионите извлекают уран и молибден, на второй стадии сорбцией на анионите извлекают ванадий в присутствии перекиси водорода при Eh 750-800 мВ, рН 1,8-2,0 и при температуре 60°С, причем сорбцию ванадия ведут до полного разрушения перекиси водорода и до понижения Eh ниже 400 мВ, после чего маточники сорбции отправляют на катионит при рН 2,0-2,5 и Eh 300-350 мВ для извлечения редкоземельных элементов.</p>

Продолжение таблицы А1

<p>Способ извлечения концентрата природного урана из сернокислых растворов подземного выщелачивания и установка для его осуществления</p> <p>№ 2489510 10.08.2013</p>	<p>Попонин Н.А. (RU), Рычков В.Н. (RU), Смирнов А. Л. (RU)</p>	<p>Закрытое акционерное общество "Далур" (RU)</p>	<p>1. Способ извлечения концентрата природного урана из сернокислых растворов подземного выщелачивания, включающий сорбцию урана для насыщения анионита из сернокислых растворов, отмывку анионита от минеральных взвесей, донасыщение анионита ураном из части товарного регенерата, полученного при десорбции, нитратно-сернокислотную десорбцию урана с регенерацией анионита сернокислыми растворами аммиачной селитры с получением товарного регенерата, денитрацию анионита с конверсией его в сульфатную форму, отмывку регенерированного анионита от кислоты и осаждение концентрата природного урана из товарного регенерата с образованием маточного раствора от осаждения и фильтрата с фильтр-пресса, отличающийся тем, что осуществляют приготовление дебалансного раствора из раствора, полученного после отмывки анионита от кислоты и фильтрата с фильтр-пресса, дебалансный раствор объединяют с маточным раствором от осаждения концентрата природного урана и направляют через упомянутую стадию донасыщения анионита совместно с частью товарного регенерата со стадии регенерации анионита на стадию сорбции.</p> <p>2. Установка для извлечения концентрата природного урана из сернокислых растворов подземного выщелачивания, содержащая расположенные в технологической последовательности сорбционную колонну для насыщения анионита ураном, колонну для отмывки анионита от минеральных взвесей, сорбционную колонну для донасыщения анионита ураном из полученного при десорбции товарного регенерата и десорбционную колонну, связанные линиями коммуникаций с обеспечением противоточного движения анионита и десорбирующего раствора, колонну для денитрации и колонну отмывки анионита от кислоты, аппараты для осаждения концентрата природного урана из товарного регенерата, фильтр-пресс, трубопроводы маточного раствора от осаждения концентрата природного урана и раствора из колонны отмывки анионита от кислоты и фильтрата с фильтр-пресса, отличающаяся тем, что она дополнительно снабжена локальным контуром рециркуляции растворов, выполненным в виде сборника растворов, связанного с упомянутыми трубопроводами маточного раствора от осаждения концентрата природного урана и упомянутых растворов отмывки анионита от кислоты и фильтрата фильтр-пресса и снабженного трубопроводами подачи растворов, соединяющими сборник через напорную емкость с упомянутой колонной донасыщения из товарного регенерата, и трубопроводом возврата растворов, связывающим напорную емкость со сборником растворов локального контура рециркуляции растворов.</p>
---	--	---	--

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Методы анализа использованных в работе исходного сырья и продуктов его переработки

1 Масс-спектрометрический метод

Методика масс-спектрометрического (с источником индуктивно-связанной плазмой ICP) определения урана, алюминия, железа, кальция, марганца, меди, натрия, лития, никеля, хрома и др. использована для анализа шунгита, цеолита, фосфогипса, подземной и озёрной вод, маточных растворов сорбции и десорбатов.

Пробы сухих сорбентов переведены в раствор, а затем проанализированы масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой с одновременной регистрацией интенсивности аналитической линии и интенсивности фона. При каждом измерении выполнено 2 параллельных определения.

При содержании примесей в пробе выше 0,1 г/дм³ раствор пробы разбавлен в 10 раз дистиллированной водой.

Многоэлементное определение элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) включает в себя следующие стадии:

– введение исследуемого раствора в радиочастотную плазму (например, путем пневматического распыления), в которой процессы передачи энергии плазмы вызывают диссоциацию молекул, атомизацию и ионизацию элементов;

– извлечение ионов из плазмы с помощью дифференциального вакуумного интерфейса с интегрированной ионной оптикой и разделение ионов на основе значения отношения массы ионов к их заряду в масс-спектрометре (например, квадрупольном);

– перенос ионов через масс-сепарационное устройство (например, квадруполь) и детектирование, обычно при помощи непрерывного диодного электронного множителя, и обработка информации об ионах системой обработки данных;

– градуировка масс-спектрометра с использованием соответствующих градуировочных растворов;

– количественное определение содержания элементов.

Масс-спектрометрическое определение проведено на спектрометре масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS 7500 cx («Agilent technologies», США).

Таблица Б1 – Погрешность измерений

Элемент	Диапазон содержаний, мкг/г	Относительная погрешность при P=0,95	Элемент	Диапазон содержаний, мкг/г	Относительная погрешность при P=0,95
Al	0,001-0,100	40	Ag	0,0001-0,0100	40
	0,1 - 1,0	20		0,01 - 0,10	20
	1 - 20	20		0,1 - 1,0	20
Be	0,001-0,0100	20	As	0,0005 - 0,0050	40
	0,01 - 0,10	20		0,005 - 0,050	30
	0,1 - 1,0	20		0,5 - 0,5	25
Fe	0,1 - 1,0	40	Au	0,0001 - 0,0100	40

Продолжение таблицы Б1

Элемент	Диапазон содержаний, мкг/г	Относительная погрешность при P=0,95	Элемент	Диапазон содержаний, мкг/г	Относительная погрешность при P=0,95
	1,0 - 10,0	20		0,01 - 0,10	20
	10 - 500	20		0,1 - 0,5	20
K	1 - 50	45	Ba	0,0001 - 0,0100	40
	50 - 500	20		0,01 - 0,10	20
	500 - 5000	15		0,1 - 1,0	20
Cd	0,0001 - 0,0010	40	Bi	0,0001 - 0,0010	40
	0,001 - 0,100	20		0,001 - 0,010	30
	0,1 - 0,5	15		0,01 - 0,10	25
Ca	2-20	50	B	0,001 - 0,010	40
	20-200	40		0,01 - 1,00	20
	200-2000	25		1 - 10	20
Co	0,0001 - 0,0010	40	Ge	0,0001 - 0,0100	40
	0,001 - 0,010	20		0,01 - 0,10	30
	0,01 - 0,50	15		0,1 - 0,5	25
Li	0,0001 - 0,0010	40	Hg	0,0001 - 0,0100	40
	0,001 - 0,010	30		0,01 - 0,10	20
	0,01 - 0,50	20		0,1 - 1,0	20
Mg	0,001 - 0,010	50	Mo	0,0001 - 0,0100	40
	0,01 - 5,00	40		0,01 - 0,10	20
	5 - 500	20		0,1 - 0,5	20
Mn	0,0001 - 0,0010	40	Pt	0,0001 - 0,0010	40
	0,001 - 0,100	20		0,001 - 0,010	20
	0,1 - 2,0	20		0,01 - 0,10	20
Cu	0,0001 - 0,0100	40	Sb	0,0001 - 0,0100	40
	0,01 - 5,00	20		0,01 - 0,10	30
	5-50	20		0,1 - 1,0	25
Na	1-10	50	Se	0,0005 - 0,0050	40
	10-100	35		0,005 - 0,050	30
	100-1000	25		0,05 - 2,00	25
Ni	0,0001 - 0,0100	50	Sn	0,0001 - 0,0100	40
	0,001 - 0,1	35		0,01 - 0,10	30
	0,01 - 2	25		0,01 - 2,0	25
Pb	0,0001 - 0,0010	40	Sr	0,0001 - 0,0100	40
	0,001 - 0,010	20		0,001 - 0,10	20
	0,01 - 10,00	20		0,1 - 5,0	20

2 Химические методы анализа

Определение гидрокарбонатов (Визуальный метод определения свободной и общей щёлочности)

Для удаления растворенного хлора перед титрованием в пробу воды добавляют раствор тиосульфата натрия) из расчета 0,1 см³ раствора на 200 см³ анализируемой пробы воды.

Определение свободной щелочности

В колбу Эрленмейера вместимостью 250 см³ вносят 100 см³ анализируемой пробы воды (V₁) и добавляют 0,1 см³ раствора индикатора фенолфталеина .

Если раствор не окрашивается в розовый цвет, то свободную щёлочность

анализируемой пробы воды принимают равной нулю.

Пробу, окрашенную в розовый цвет, титруют до обесцвечивания раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,02 моль/дм³ или 0,05 моль/дм³.

Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V_2).

Определение общей щелочности

Определение общей щелочности проводят одним из способов:

Способ 1. Определение общей щелочности титрованием раствором соляной кислоты (прямое титрование)

В раствор, использованный для определения свободной щелочности, добавляют 0,1 см³ смеси индикаторов бромкрезолового зеленого и метилового красного. Продолжают титровать соответствующим раствором соляной кислоты до изменения сине-зеленой окраски на серую. Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V_3).

Способ 2. Определение общей щелочности титрованием раствором тетраборнокислого натрия (обратное титрование)

В колбу с раствором, использованным для определения свободной щелочности, добавляют 10 капель смеси индикаторов метилового красного и метилевого голубого и продолжают титрование раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,02 моль/дм³ или 0,05 моль/дм³ до появления малиновой окраски. После появления малиновой окраски добавляют ещё 2,00÷5,00 см³ раствора соляной кислоты соответствующей концентрации и регистрируют общий объем раствора соляной кислоты, использованный при титровании (V_4). Образовавшийся диоксид углерода удаляют продуванием пробы инертным газом или воздухом (очищенным от диоксида углерода, полученным с помощью микрокомпрессора) в течение 7÷10 мин через трубку, опущенную до дна колбы или кипячением пробы в течение 2÷3 мин. Если необходимо, пробу быстро охлаждают до комнатной температуры и титруют соответствующим раствором тетраборнокислого натрия до появления устойчивой зеленой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Регистрируют объем раствора тетраборнокислого натрия (V_5), израсходованный на титрование.

Свободную щелочность A_p , ммоль/дм³, рассчитывают по формуле:

$$A_p = \frac{c(\text{HCl})V_2 \cdot 1000}{V_1},$$

где $c(\text{HCl})$ – точная молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³;

V_1 – объем анализируемой пробы воды, взятый для титрования по, см³;

V_2 – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование до pH 8,3, см³.

Общую щелочность A_T , ммоль/дм³, при определении по способу 1 рассчитывают по формуле

$$A_T = \frac{c(\text{HCl})V_3 \cdot 1000}{V_1},$$

где $c(\text{HCl})$ – точная молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³;
 V_1 - объем анализируемой пробы воды, взятый для титрования, см³;
 V_3 – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование до рН 4,5, см³.

Общую щёлочность A_T , ммоль/дм³, при определении по способу 2 рассчитывают по формуле

$$A_p = \frac{c(\text{HCl})V_4 - c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)V_5 \cdot 1000}{V_1},$$

где $c(\text{HCl})$ – точная молярная концентрация раствора соляной кислоты (моль/дм³);
 $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – молярная концентрация раствора тетраборнокислого натрия, моль/дм³;

V_1 - объем анализируемой пробы воды, взятый для титрования, см³;

V_4 – общий объем раствора соляной кислоты, использованный при титровании, см³;

V_5 – объем раствора тетраборнокислого натрия, израсходованный на титрование, см³.

За результат измерений свободной щелочности A_p , ммоль/дм³ (общей щёлочности A_T ммоль/дм³), принимают среднеарифметическое значение из результатов параллельных определений (A_1 A_2) при выполнении условия

$$200 \frac{|A_1 - A_2|}{A_1 + A_2} \leq r,$$

где r - предел повторяемости (см. таблицу Б1), %;

A_1 и A_2 – результаты определений свободной щелочности (общей щёлочности), ммоль/дм³.

Таблица Б2 – Характеристика погрешностей

Диапазон измерений щелочности, ммоль/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений при $P = 0,95$) г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$), R, %
Прямое титрование		
От 0, 1 до 0,5 включ.	20	28
» 0,5 » 10 »	8	17
» 10 » 100 »	3	11
Обратное титрование		
От 0, 1 до 0,5 включ.	42	53

Продолжение таблицы Б2

» 0,5 » 10 »	11	17
» 10 » 100 »	8	11

Измерение массовой концентрации урана в растворах

Массовую концентрацию урана в растворах определяют ферро-фосфатно-ванадатным методом. Метод основан на восстановлении урана (VI) в ортофосфорном растворе до урана (IV) железом (II) при нагревании. Избыточное железо (II) и все восстановленные примеси окисляют концентрированной азотной кислотой или натрием азотистокислым до высшей степени окисления. Уран (IV), находясь в растворе в виде прочного ортофосфатного комплекса, не окисляется. Избыточную азотную кислоту связывают карбамидом, добавляют раствор железа (III) для окисления урана (IV) и титруют выделившееся железо (II), эквивалентное урану (IV), раствором калия двуххромовокислого, используя дифенилсульфонат натрия в качестве индикатора. Избыточный натрий азотистокислый связывают карбамидом и титруют уран (IV) раствором аммония ванадиевокислого мета.

3 Рентгеноструктурный анализ

Дифрактометр рентгеновский средней точности стационарный X'PertPRO (PANalytical BV, Нидерланды) (далее – дифрактометр) использован для проведения рентгеноструктурных исследований сырья и продуктов его переработки. Он имеет следующие технические характеристики:

- габаритные размеры дифрактометра без ЭВМ - 1160x 1070x1560 мм
- масса дифрактометра, кг - 600
- потребляемая мощность - не более 6 кВт

Питание дифрактометра осуществляется от трёхфазной сети переменного тока частотой 50 ± 1 Гц, напряжением 380/220 В с отклонением ± 10 % от номинального значения.

Устройство и работа дифрактометра

Принцип действия дифрактометра основан на дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества.

Пучок рентгеновских лучей с длиной волны λ , попадая на кристалл, отражается от плоскости hkl , удовлетворяющей уравнению Вульфа-Брегга: $n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta$,

где n - порядок отражения;

$d_{(hkl)}$ - межплоскостное расстояние;

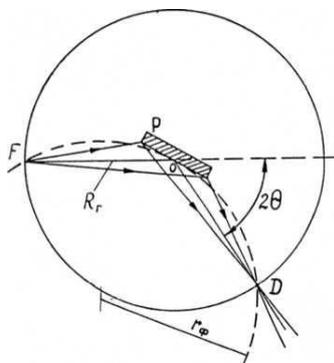
θ - угол отражения дифракционного пучка.

В дифрактометре используется фокусировка с плоским образцом по Бреггу-Брентано. Схема фокусировки по Бреггу-Брентано изображена на рисунке Б1.

Фокус рентгеновской трубки F и приёмная щель детектора D расположены на окружности гониометра радиуса R, в центре которой находится плоский образец P. Регистрация дифракционной картины осуществляется при синхронном вращении детектора и образца вокруг оси гониометра O, проходящей через центр окружности гониометра, причём угловая скорость вращения детектора

вдвое больше угловой скорости вращения образца.

Расходящийся пучок рентгеновских лучей дифрагирует от плоскостей hkl , параллельных плоскости образца P , и фиксируется на приёмной щели детектора D . Фокусировка основана на равенстве вписанных углов, опирающихся на одну дугу.



P - образец; N - нулевая линия гониометра; K - радиус гониометра; F - фокус рентгеновской трубки; D - приёмная щель детектора; r_f - радиус окружности фокусировки

Рисунок В1 – Схема фокусировки по Брегу-Брентано

Фокус трубки F , плоскость образца P и приёмная щель детектора D находятся на окружности фокусировки переменного радиуса $r_f = R/2\sin\theta$, и если пренебречь отклонением плоской поверхности образца от окружности фокусировки, лучи, отражённые от разных точек образца, попадают в приёмную щель детектора.

Для выполнения условий фокусировки необходимо расположить на одной прямой, называемой нулевой линией гониометра N , проекцию фокуса рентгеновской трубки F (или ось поворота кристалла-монокроматора), ось гониометра O и центр приёмной щели детектора D . Это является сутью юстировки и достигается перемещением трубки, перемещением щелей и перемещением плоскости образца для совмещения с осью гониометра.

Дифрактометр обеспечивает работу с рентгеновскими трубками (типа БСВ 27, БСВ 28), которая является источником ионизирующего излучения только при подаче на неё высокого напряжения. Основными элементами рентгеновской трубки являются катод (источник электронов), вакуумная оболочка и устройство, воспринимающее электронную бомбардировку (анод). При бомбардировке поверхности мишени электронами возникает рентгеновское излучение двух видов - тормозное и характеристическое.

Падающие на мишень электроны испытывают внутри её торможение в поле атомных ядер. Торможение представляет собой процесс движения с отрицательным ускорением. Ускоренно движущиеся заряды излучают в окружающее пространство электромагнитные волны. Следовательно, электроны, бомбардирующие мишень, также должны терять часть энергии в виде электромагнитного излучения. Оно и представляет собой тормозные рентгеновские лучи. Характеристическим называют излучение с длинами волн, свойственных непосредственно материалу мишени.

Диапазон регулирования высокого напряжения трубки 2÷60 кВ, диапазон

регулирования тока анода рентгеновской трубки $2\div 99$ мА. Направление рентгеновского пучка на приборе - горизонтальное.

На гониометре устанавливали сменные щели, ограничивающие расходимость первичного пучка рентгеновского излучения в плоскости фокусировки (горизонтальной плоскости) и в плоскости, перпендикулярной плоскости фокусировки (вертикальной плоскости). Горизонтальная щель имеет размер 6,00 мм, вертикальные щели - 2,00 мм и 0,25 мм. В зависимости от вида фокальной линейчатой проекции применяли щели Соллера - стопку тонких металлических пластинок, расположенных на малых расстояниях одна от другой. При проведении рентгеноструктурного анализа использованы щели Соллера с размером $2^\circ 30'$.

Качественный фазовый анализ

Определение фазового состава образца - наиболее распространённая и сравнительно легко решаемая задача рентгеноструктурного анализа. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решётку, а значит, характеризуется и определённым набором межплоскостных расстояний. Поэтому для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, нет необходимости в определении её кристаллической структуры, а достаточно, рассчитав рентгенограмму или диффрактограмму, снятую по методу поликристалла (порошка), сравнить полученный ряд межплоскостных расстояний с табличными значениями. Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d/n и относительной интенсивности линий позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу. Сравнение с табличными результатами начинали с наиболее интенсивных линий. Если три-четыре наиболее интенсивных линии предполагаемой фазы отсутствовали, то полученные значения d/n сравнивали с табличными для другой фазы.

Чувствительность качественного фазового анализа (т. е. минимальное количество фазы, которое можно определить в многофазных композициях) определяется соотношением интенсивности наиболее интенсивной линии на рентгенограмме фазы и интенсивности фона.

Чувствительность качественного фазового анализа зависит от выполнения требований, предъявляемых к приготовлению образца.

4 Термогравиметрический метод

Термоаналитические методы использованы для исследования химических реакций и физических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях, или в случае многокомпонентных систем между отдельными соединениями. Термические процессы, будь то химические реакции или изменение состояния или превращение фазы, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Превращение влечёт за собой поглощение тепла (эндотермическое превращение) или выделение тепла (экзотермическое превращение). Такие теплоэффекты могут быть чувствительно обнаружены методом дифференциально-термического анализа. Превращение во многих случаях связано также и с изменением веса, который может быть, в свою очередь, с большой точностью определен при помощи термогравиметрического метода.

Термогравиметрический анализ произведён с использованием анализатора TGA2 («МЕТТЛЕР ТОЛЕДО», Россия). Основание прибора смонтировано на столе, корпус приборов укреплен на вспомогательном столе. Ножки стола прикреплены к литой станине. Аппарат питается стабилизированным током через регулятор напряжения.

Точность измерения определяется двумя факторами – точностью приборов и оценки. Вопрос точности имеет значение только у кривых ТГ и Т, так как кривые ДТГ и ДТА используются для количественного определения лишь косвенно.

Температура измеряется гальванометром, соединенным с полюсами термомпары. Вызванная ими погрешность при повторении измерения не превышает $\pm 0,5\%$, при условии, что во время испытания температура помещения не изменится больше чем на $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Эта погрешность относится к полному отклонению светового знака гальванометра, составляющему 200 мм.

Положение линии шириной 1 мм относительно штрихов на диаграмме определяется с точностью $\pm 0,5\text{ мм}$. Исходя из длины диаграммы 200 мм, положение не которой точки кривой можно определить с точностью $\pm 0,25\%$.

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

При помощи ДТА устанавливают направление и величину изменения энтальпии, связанной с химическими реакциями, происходящими в испытуемом материале под влиянием тепла, изменение состояния и превращения фаз в данной пробе. Количественная оценка кривых ДТА проводится с точностью $5\div 10\%$.

Термогравиметрия (ТГ)

Посредством термогравиметрических измерений определяют ход изменения веса пробы при анализе. На основании кривой ТГ производят стехиометрические расчёты и вычисление процентного содержания вещества в анализируемой пробе.

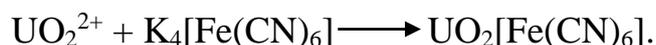
Производная кривая изменения веса (ДТГ)

Кривая ДТГ во многом сходна с кривой частного дифференциального изменения энтальпии (кривая ДТА) вследствие математического родства обеих зависимостей.

5 Фотометрический метод

Определение урана с ферроцианидом калия

Методика основана на реакции комплексообразования:



Решающее значение для этой реакции имеет плотность раствора. При $\text{pH} < 4$ происходит разрушение этого соединения (равновесие реакции смещается влево); при $\text{pH} \geq 5,5$ начинается осаждение этого соединения, а после $\text{pH} > 7$ происходит полное осаждение с образованием тёмно-красного осадка. Поэтому реакцию проводят в присутствии буферного раствора (ацетатного либо формиатного).

Максимальное светопоглощение наблюдается при длине волны (480÷500) нм (зелёный светофильтр). Метод обладает повышенной чувствительностью.

Из раствора с содержанием урана 3 г/дм^3 отбирают пробы $0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0\text{ см}^3$ в мерные колбы на 50 см^3 . Приливают по 1 см^3 3%-ного раствора фер-

роцианида калия, добавляют дистиллированную воду до метки, тщательно перемешивают и оставляют стоять в течение 5 минут. На фотоэлектроколориметре КФК-3 или спектрофотометре в соответствии с инструкцией к прибору измеряют оптическую плотность при 480 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно дистиллированной воды. По полученным данным строят градуировочный график, по которому определяют содержание урана в полученной задаче, колориметрируя её таким же методом.

6 Ионообменная хроматография

Метод основан на хроматографическом разделении анионов вследствие их различной подвижности в процессе миграции по ионной хроматографической колонке с последующей регистрацией электропроводности элюата.

Ввод пробы в хроматограф и дальнейшие измерения электропроводности элюата проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации хроматографа IC Professional (Metrohm, Швеция).

Если измеренная концентрация анализируемого аниона (анионов) превышает верхнюю границу диапазона измерений (установленной градуировочной зависимости), то пробу разбавляют деионизованной водой, фиксируя коэффициент разбавления пробы K_p .

Хроматографирование каждой пробы проводят не менее двух раз.

На полученных хроматограммах по времени удерживания пиков идентифицируют содержащиеся в пробе анионы, определяют площади пиков каждого аниона. По полученным градуировочным характеристикам (см. 4.4) определяют концентрацию каждого аниона в пробе.

За результат измерений концентрации аниона в исходной пробе воды c (мг/дм³) принимают среднеарифметическое значение полученных значений концентраций c_1 и c_2 , (мг/дм³).

Расхождение между результатами измерений анализируемой пробы c_1 и c_2 (мг/дм³) не должно превышать предела повторяемости r (таблица Б2). Результат измерений считают удовлетворительным при условии

$$200 |c_1 - c_2| \leq r(c_1 + c_2)$$

Если указанное выше условие не выполняется, то проводят повторные измерения и проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) по ГОСТ ИСО 5725-6.

Если пробу разбавляли в соответствии с 4.6, то концентрацию аниона в пробе воды c_2 (мг/дм³), рассчитывают по формуле

$$c = c_p K_p,$$

где c_p – концентрация аниона в анализируемой пробе, определенная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

K_p – коэффициент разбавления пробы,

$$K_p = \frac{V_p}{V_0},$$

где V_p – объём разбавленной пробы, см³;

V_0 – объём исходной пробы, взятый для разбавления, см³.

При этом проверку приемлемости результатов по приведённой выше формуле проводят с использованием значений для разбавленной пробы ($c_{p,1}$ и $c_{p,2}$, мг/дм³).

Метод обеспечивает получение результатов с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 2, при доверительной вероятности $P=0,95$.

Таблица Б3 – Характеристика погрешностей

Наименование аниона	Диапазон измерений концентраций анионов,	Показатель точности (границы* допускаемой относительной погрешности при вероятности $P=0,95$) $\pm\delta$,	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между значениями массовой концентрации анионов, полученными в условиях повторяемости)	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P=0,95$) R ,
	мг/дм ³	%	r , %	%
Хлорид	От 0,5 до 10,0 включ.	25	25	35
	Св. 10,0 » 50,0 »	10	10	14
Сульфат	От 0,5 » 5,0 »	25	25	35
	Св. 5,0 » 50,0 »	20	20	28
Нитрат	От 0,5 » 3,0 »	20	20	28
	Св. 3,0 » 50,0 »	15	15	21
Нитрит	От 0,5 » 50,0 »	25	25	35
Фторид	От 0,3 » 1,0 »	25	25	35
	Св. 1,0 » 20,0 »	10	10	14

*Установленные численные значения границ допускаемой относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{отн.}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Исследование процесса сорбции урана из модельного урансодержащего раствора с использованием крупнозернистого шунгита и продуктов его модификации

Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного шунгита проводили с использованием модельного раствора с концентрацией урана 1665 мг/дм^3 . Для определения значений ДОЕ и ПДОЕ шунгита сняты выходные кривые сорбции урана.

Сорбцию проводили в динамических условиях с использованием стеклянных колонок высотой 33 см и диаметром 1,5 см. Все эксперименты проведены при нормальных температуре и атмосферном давлении. Маточный раствор сорбции анализировали с использованием фотометрического и масс-спектрометрического методов анализа.

Дно используемой колонки застилали медицинской ватой, сверху помещали 1 г сухого шунгита крупностью $+0,5-1,0 \text{ мм}$, занимавшего объём $0,6 \text{ см}^3$, высота слоя составила 7 мм. Через слой сорбента пропускали приготовленный модельный урансодержащий раствор со скоростью $1 \text{ см}^3/\text{мин}$. Фильтрат отбирали порциями по $0,136 \div 10,0 \text{ см}^3$ и анализировали на содержание урана фотометрическим методом [Жерин И.И., Амелина Г.Н., Егорова Н.Б., Леонова Л.А. Оптические методы определения урана и тория. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 45 с.].

Полученная выходная кривая сорбции урана указанным сорбентом представлена на рисунке В1. Рассчитанные значения ДОЕ и ПДОЕ крупнозернистого природного шунгита приведены в таблице В1 (опыт 1) и составили соответственно $0,3 \text{ мг U/г сорбента}$ и $12,8 \text{ мг U/г сорбента}$.

В дальнейшей работе для повышения значений ДОЕ и ПДОЕ шунгита по урану указанный сорбент модифицировали гидроксидами меди (II) и никеля в соответствии с рекомендациями авторов работ [Зеленин В.И., Рычков В.Н. Извлечение урана из растворов гидроксидами металлов / Актуальные проблемы урановой промышленности: III международная научно-практическая конференция. Сб. докладов. Алматы: Бастау, 2005. – С. 208-216; Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов М.М., Пахолков В.С., Чемезов В.А – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.].

Для модификации шунгита использована методика, приведённая в п. 2.2 (1) раздела 2, которая предусматривала получение модифицированного шунгита по результатам его одно-, трёх- и пятикратной модификации гидроксидами меди (II) и никеля.

С использованием полученных продуктов одно-, трёх- и пятикратной модификации шунгита также сняты выходные кривые сорбции, которые показаны на рисунке В1. Значения ДОЕ и ПДОЕ указанных выше продуктов модификации шунгита представлены в таблице В1.

Как видно из данных, представленных в таблице В1, при переходе от природного шунгита к одно-, трёх- и пятикратно модифицированному шунгиту величины ДОЕ составляют соответственно $0,3$, $1,7$, $5,0$ и $5,8 \text{ мг U/г сорбента}$. То есть ДОЕ одно-, трёх- и пятикратно модифицированного шунгита превышает

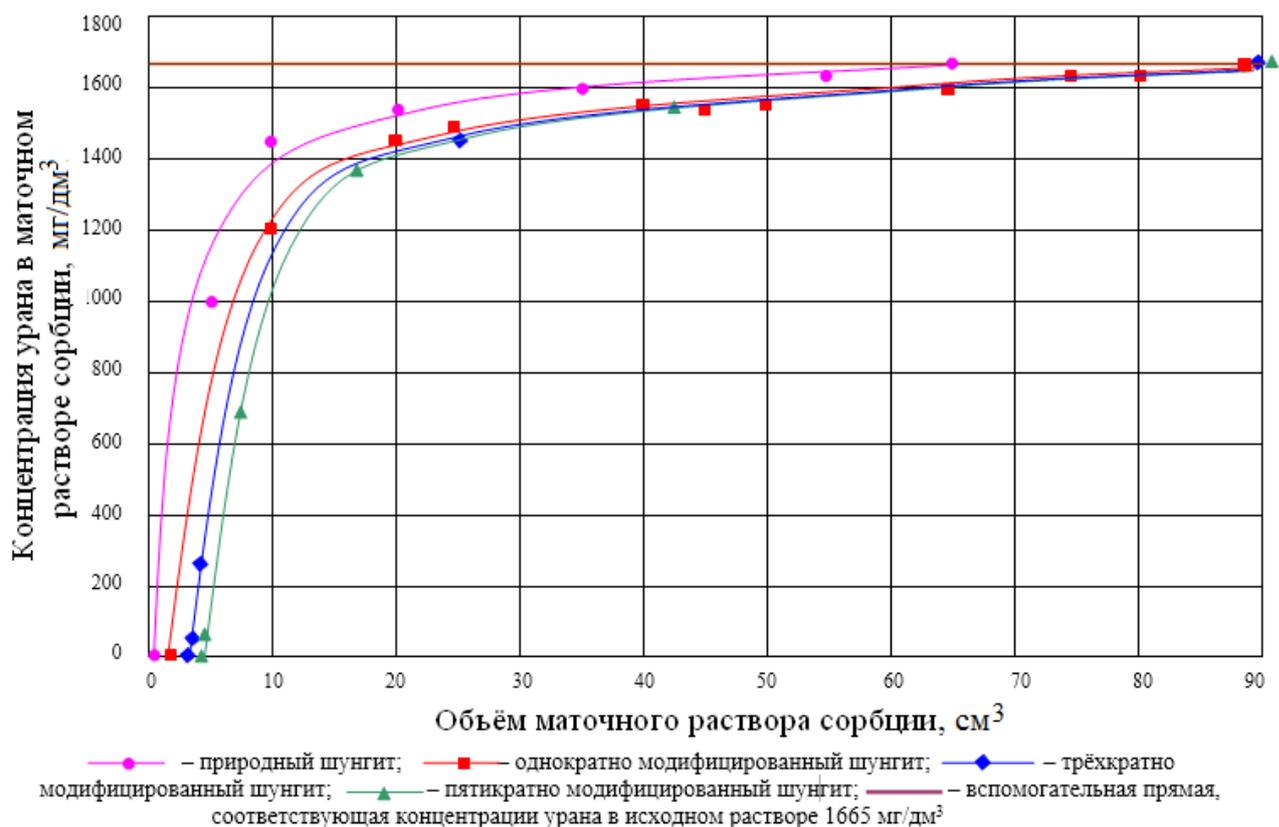


Рисунок В1 – Выходные кривые сорбции урана природным и одно-, трёх- и пятикратно модифицированным шунгитом

Таблица В1 – Результаты опытов по сорбции урана из раствора природным, одно-, трёх- и пятикратно модифицированным шунгитом

№ опыта	Сорбент	ДОЕ сорбента по урану, мг U/г сорбента	Загрузка U с раствором до полного насыщения сорбента ураном, мг	Потери U с маточным раствором сорбции при полном насыщении сорбента, мг	ПДОЕ сорбента по урану, мг U/г сорбента	Расчётное содержание урана в соренте без учёта сорбированных примесей, % масс.
1	Природный шунгит	0,3	108,2	95,4	12,8	1,26
2	Однократно модифицированный шунгит	1,7	149,8	132,5	17,3	1,70
3	Трёхкратно модифицированный шунгит	5,0	149,8	132,4	17,4	1,71
4	Пятикратно модифицированный шунгит	5,8	149,8	132,3	17,5	1,72

ДОЕ природного шунгита соответственно в ~6, ~17 и ~19 раз, а указанная модификация шунгита обеспечивает соответствующее сокращение его расхода на сорбцию урана. Проведение дополнительных операций модификации шунгита представляется экономически нецелесообразным, т. к. величина ДОЕ модифицированного шунгита увеличивается незначительно.

Также из данных рисунка В1 и таблицы В1 следует, что с использованием модифицированного шунгита может быть переработано урансодержащих сырьевых растворов без проскока урана в маточный раствор сорбции на 27,8 % больше, чем с использованием природного шунгита.

Кроме того, из данных таблицы В1 видно, что ПДОЕ одно-, трёх- и пятикратно модифицированного шунгита превышает ПДОЕ природного шунгита соответственно на 26 %, 26,4 %, 26,9 %, т. е. использование модифицированного шунгита позволяет более чем на четверть повысить содержание урана в насыщенном сорбенте по сравнению с использованием природного шунгита.

Важно отметить, что концентрация урана в насыщенном природном шунгите составляет порядка 25 г/дм³ шунгита, тогда как в продуктах его одно-, трёх- и пятикратной модификации – 34 г/дм³. То есть, получены насыщенные ураном сорбенты с концентрацией урана 25÷34 г/дм³ сорбента, соответствующей его концентрации в насыщенных сорбентах, получаемых при ПСВ урана и гидрометаллургическом выщелачивании урана.

Можно предположить, что опробованная модификация шунгита в несколько стадий позволяет покрыть поверхностный слой его зёрен гидроксидами меди (II) и никеля и, возможно, увеличить слой этих гидроксидов на зёрнах шунгита, что обеспечивает улучшение сорбционных характеристик данного ионита.

Таким образом, при переработке урансодержащего раствора, близкого по ионному составу к использованному модельному раствору, для полного извлечения из него урана может быть рекомендована пятикратная модификация шунгита гидроксидами меди (II) и никеля, где массовое соотношение шунгит : гидроксид меди (II) : гидроксид никеля в полученном продукте, составляет 126 : 1 : 6.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Результаты лабораторных исследований по сорбционной очистке сбросных растворов АО «УМЗ»

"Үлбі металлургиялық зауыты" АҚ

**ОРТАЛЫҚ
ҒЫЛЫМИ-ЗЕРТТЕУ
ЗЕРТХАНАСЫ**

АО "Ульбинский металлургический завод"

**ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ**

СООБЩЕНИЕ

03.05.2016. № 49-02-02 / 815

о результатах лабораторных исследований
по сорбционной очистке сбросных
растворов АО «УМЗ»

В марте–апреле 2016 г. в цехе «В» УП была отобрана проба сбросного урансодержащего раствора объемом 40 дм³. Содержание урана в данной пробе составило 10 мг/дм³. Этот раствор относится к категории жидких радиоактивных отходов.

С использованием указанного сбросного раствора поставлены опыты по его сорбционной очистке от урана в статических и динамических условиях сорбции с применением сорбентов I–VII, полученных в Уральском Федеральном университете им. Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург). При этом решалась задача перевода сбросного урансодержащего раствора цеха «В» УП из категории жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в категорию жидких отходов (ЖО), т. е. решалась задача очистки указанного раствора до концентрации урана ≤ 3 мг/дм³.

1. Очистка сбросного раствора от урана в статических условиях.

Данные опыты проведены с использованием сорбентов I и II. Для этого навеску сорбента помещали в стакан со сбросным урансодержащим раствором и встряхивали данный стакан в течение 4 ч 40 мин с применением встряхивающего устройства «ИКА KS 130 control». По истечении указанного времени растворы фильтровали, фильтраты анализировали на содержание урана в них химическим методом. Полученные в данных опытах результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты опытов по сорбции урана в статических условиях [в опыте 1 объем исходного раствора и объем фильтрата составляли по 0,24 дм³; в опыте 2 объем исходного раствора и объем фильтрата составляли по 0,15 дм³]

№ опыта	Сорбент	Навеска сорбента, г	Загрузка урана с исходным раствором, мг	Содержание урана в фильтрате, мг/дм ³	Потери урана с фильтратом, мг	Извлечение урана в сорбент		Расчетное содержание урана в сорбенте без учета сорбированных примесей, % масс.
						мг	%	
1	Сорбент I	1	2,4	2	0,48	1,92	80	0,19
2	Сорбент II	3	1,5	2	0,30	1,20	80	0,04

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что применение сорбентов I и II в статических условиях сорбции позволяет снизить остаточную концентрацию урана в сбросном растворе до 2 мг/дм³, что соответствует 80 %-ной очистке раствора. Тем самым, сорбенты I и II могут быть рекомендованы для перевода сбросных урансодержащих растворов из категории ЖРО в категорию ЖО.

Вместе с тем, как видно из данных, приведённых в таблице 1, полученные в опытах 1 и 2 насыщенные ураном сорбенты имеют низкую расчетную концентрацию урана – соответственно 0,19 % масс. и 0,04 % масс. Возможно, низкая концентрация урана в сорбентах I и II связана с недостаточным количеством взятого в опытах 1 и 2 исходного сбросного раствора. Необходимо продолжить исследования с целью повышения содержания урана в сорбентах после сорбции.

2. Очистка сбросного раствора от урана в динамических условиях.

В данных опытах по сорбционной очистке сбросного раствора цеха «В» УП использовали навески сорбентов III–VII массой по 3 г, которые помещали в стеклянные колонки. В нижней части колонок укладывали слой синтепоновой ткани, на которой располагали сорбенты. Через слой сорбентов со скоростью 2 см³/мин пропускали сбросной урансодержащий раствор объемом 0,5 дм³. Фильтраты анализировали химическим методом на содержание урана. Полученные в данных опытах результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты опытов по очистке сбросного урансодержащего раствора [загрузка урана с исходным раствором и объем фильтрата составляли 5 мг и 0,5 дм³]

№ опыта	Сорбент	Содержание урана в фильтрате, мг/дм ³	Потери урана с фильтратом, мг	Извлечение урана в сорбент		Расчетное содержание урана в сорбенте без учета сорбированных примесей, % масс.
				мг	%	
1	Сорбент III	2,0	1,00	4,00	80	0,13
2	Сорбент IV	3,0	1,50	3,50	70	0,12
3	Сорбент V	3,0	1,50	3,50	70	0,12
4	Сорбент VI	1,5	0,75	4,25	85	0,14
5	Сорбент VII	1,5	0,75	4,25	85	0,14

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что применение сорбентов III–VII в динамических условиях сорбции позволяет снизить остаточную концентрацию урана в сбросном растворе до 2 мг/дм³, что соответствует 70–85 %-ной очистке раствора. Тем самым, сорбенты III–VII могут быть рекомендованы для перевода сбросных урансодержащих растворов из категории ЖРО в категорию ЖО.

Вместе с тем, как видно из данных, приведённых в таблице 2, полученные в опытах 1–5 насыщенные ураном сорбенты имеют низкую расчетную концентрацию урана – от 0,12 % масс. до 0,14 % масс. Возможно, низкая концентрация урана в сорбентах III–VII связана с недостаточным количеством взятого в опытах 1–5 исходного сбросного раствора. С целью изучения возможности получения более насыщенных ураном сорбентов поставлены опыты с использованием сбросного урансодержащего раствора в большем объеме.

3. Получение урансодержащего концентрата.

При проведении данных опытов были использованы сорбенты III–V массой по 1 г. Сорбцию урана проводили в динамических условиях. Через слой сорбента, размещенного в колонке на синтепоновой ткани, со скоростью 2 см³/мин пропускали сбросной урансодержащий раствор объемом ~4 дм³. В процессе сорбции отбирали 2 пробы фильтратов, объемом по ~2 дм³ каждая. Фильтраты анализировали химическим методом на содержание урана в них. Полученные в данных опытах результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты опытов по сорбции урана с использованием сорбентов III–V

№ опыта	Сорбент	Исходный раствор		Фильтрат 1		
		объем, дм ³	загрузка урана с раствором, мг	объем, дм ³	содержание урана, мг/дм ³	потери урана, мг
1	Сорбент III	4,21	42,1	2,25	2,0	4,50
2	Сорбент IV	4,01	40,1	1,91	1,5	2,87
3	Сорбент V	4,26	42,6	2,15	1,5	3,23

окончание таблицы 3

№ опыта	Фильтрат 2			Суммарные потери урана, мг	Извлечение урана в сорбент		Расчетное содержание урана в сорбенте без учета сорбированных примесей, % масс.
	объем, дм ³	содержание урана, мг/дм ³	потери урана, мг		мг	%	
1	1,96	4,0	7,84	12,34	29,76	70,69	2,89
2	2,10	6,0	12,60	15,47	24,64	61,43	2,40
3	2,11	5,0	10,55	13,78	28,83	67,66	2,80

Из данных, представленных в таблице 3, видно, что в результате сорбции урана указанными сорбентами получены урановые концентраты с содержанием урана от 2,4÷2,89 % масс.

Таким образом, увеличение расхода урансодержащего сбросного раствора с 0,5 дм³ (таблица 2, опыты 1–3) до ~4 дм³ (таблица 3) позволило повысить содержание урана в насыщенных сорбентах с 0,12÷0,13 % масс. до уровня 2,5÷3,0 % масс. Возможно, дальнейшее увеличение расхода сбросного урансодержащего раствора на сорбцию позволит дополнительно повысить содержание урана в насыщенных ураном сорбентах. При этом важно отметить, что первые фильтраты содержат всего 1,5÷2,0 мг/дм³ урана, тогда как вторые фильтраты содержат уже 4÷6 мг/дм³ урана. Однако на момент окончания сорбции сорбенты еще недонасыщены ураном, т. к. во вторых фильтратах не наблюдается полного «проскока» урана (вторые содержат менее 10 мг/дм³ урана).

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать трехступенчатую сорбцию урана из сбросного урансодержащего раствора цеха «В» УП с использованием сорбентов III–V. Первая ступень используется для получения концентрированного по урану сорбента, а последующие ступени для доочистки сбросного раствора до содержания урана 3 мг/дм³ и менее. При этом по мере насыщения ураном сорбента первой ступени сорбции данная ступень выводится из технологического цикла на стадию десорбции урана, а вторая ступень становится «головной» в каскаде сорбции и т. д. Предлагаемый подход к переработке указанного сбросного раствора позволит перевести его из категории ЖРО в категорию ЖО и повысить извлечение урана в цехе «В» УП. В связи с изложенным, работу необходимо продолжить в направлении выбора элюента для десорбции урана и отработки режима десорбции урана.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Опробованные сорбенты I–VII пригодны для очистки сбросного урансодержащего раствора АО «УМЗ» для перевода данного раствора из категории ЖРО в категорию ЖО.

2. Опробованные сорбенты III–V обеспечивают в процессе сорбции урана из сбросного урансодержащего раствора АО «УМЗ» получение урановых концентратов с содержанием урана до ~3 %.

3. После набора необходимого количества статистических данных опробованные сорбенты III–V могут быть рекомендованы для организации трехступенчатой сорбции урана из сбросного урансодержащего раствора АО «УМЗ».

4. Необходимо проведение исследований по выбору элюента для десорбции урана насыщенных по урану сорбентов и отработки режима десорбции.

Начальник лаборатории урана



Ю.Г. Русин

Инженер-исследователь группы ХМП ЛУ



Г.В. Гусакова

От ВКГТУ

Докторант PhD
кафедры «Химия, металлургия
и обогащение»
ВКГТУ им. Д. Серикбаева



А. Т. Садуакасова

Исп. Гусакова Г.В.
тел. 9-72-88



СООБЩЕНИЕ

09.11.2016 г. № 49-02-02/1888

о результатах лабораторных исследований
по сорбционной очистке сбросных
растворов АО «УМЗ»

В октябре 2016 г. в цехе «В» УП была отобрана проба сбросного урансодержащего раствора объемом 30 дм³. Содержание урана в данной пробе составило 14 мг/дм³. Этот раствор относится к категории жидких радиоактивных отходов.

С использованием указанного сбросного раствора поставлены опыты по его сорбционной очистке от урана в статических и динамических условиях сорбции с применением сорбентов I–VIII, полученных в Уральском Федеральном университете им. Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург). При этом решалась задача перевода сбросного урансодержащего раствора цеха «В» УП из категории жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в категорию жидких отходов (ЖО), т. е. решалась задача очистки указанного раствора до концентрации урана ≤ 3 мг/дм³.

1. Получение насыщенного по урану сорбента в статических условиях сорбции.

Данные опыты проведены с использованием сорбентов I и II. Для этого навеску сорбента помещали в стакан со сбросным урансодержащим раствором и встряхивали данный стакан в течение 4 ч 40 мин с применением встряхивающего устройства «ИКА KS 130 control». По истечении указанного времени растворы фильтровали, фильтраты анализировали на содержание урана в них химическим методом. Полученные в данных опытах результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты опытов по сорбции урана в статических условиях [в опытах 1 и 2 объем исходного раствора и объем фильтрата составляли по 0,24 дм³; в опыте 3–6 объем исходного раствора и объем фильтрата составляли по 0,15 дм³]

№ опыта	Сорбент	Навеска сорбента, г	Загрузка урана с исходным раствором, мг	Содержание урана в фильтрате, мг/дм ³	Потери урана с фильтратом, мг	Извлечение урана в сорбент		Расчетное содержание урана в сорбенте без учета сорбированных примесей, % масс.
						мг	%	
1	Сорбент I	1,0	3,84	2	0,48	2,88	85,71	0,29
2	Сорбент I	0,1	3,84	4	0,96	2,40	71,43	2,34
3	Сорбент II	2,0	2,40	2	0,30	1,80	85,71	0,09
4	Сорбент II	0,2	2,40	3	0,45	1,65	78,57	0,82
5	Сорбент III	3,0	2,40	2	0,30	1,80	85,71	0,06
6	Сорбент III	0,3	2,40	3	0,45	1,65	78,57	0,55

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что применение сорбентов I–III в статических условиях сорбции позволяет снизить остаточную концентрацию урана в сбросном растворе до 2÷3 мг/дм³, что соответствует 75÷87,5 %-ной очистке раствора. Тем самым, сорбенты I–III могут быть рекомендованы для перевода сбросных урансодержащих растворов из категории ЖРО в категорию ЖО.

Вместе с тем, как видно из данных, приведённых в таблице 1, полученные в опытах 1 и 2 насыщенные ураном сорбенты имеют расчетную концентрацию урана, соответствующую ее содержанию в рудах следующих сортов: сорт I (очень богатая руда, содержащая >1 % масс. урана), сорт II (богатая руда, содержащая 1÷0,5 % масс. урана), сорт III (средняя руда, содержащая 0,5÷0,25 % масс. урана), сорт IV (рядовая руда, содержащая 0,25÷0,09 % масс. урана), сорт V (бедная руда, содержащая от 0,09 % масс. урана до нижнего промышленного предела). соответственно 0,19 % масс. и 0,04 % масс.

2. Получение насыщенного по урану сорбента в динамических условиях сорбции.

При проведении данных опытов были использованы навески сорбентов IV–VIII массой по 1 г. Сорбцию урана проводили в динамических условиях. Через

слой сорбента, размещённого в колонке на синтепоновой ткани, со скоростью 2 см³/мин пропускали сбросной урансодержащий раствор объёмом 2,3–5,5 дм³. Фильтраты анализировали химическим методом на содержание урана в них. Результаты, полученные в данной серии опытов, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты опытов по сорбции урана с использованием сорбентов IV–VIII

№ оп.	Сорбент	Исходный раствор		Фильтрат		Извлечение урана в сорбент		Расчётное содержание урана в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
		объём, дм ³	загрузка урана с раствором, мг	содержание урана, мг/дм ³	потери урана, мг	мг	%	
1	Сорбент IV	5,55	88,8	3,95	21,90	55,80	71,81	5,29
2	Сорбент V	3,20	51,2	3,91	12,50	32,30	72,10	3,13
3	Сорбент VI	3,00	48,0	4,90	14,70	27,30	65,00	2,66
4	Сорбент VII	4,00	64,0	5,31	21,25	34,75	62,05	3,36
5	Сорбент VIII	2,30	36,8	5,74	13,20	19,00	59,01	1,86

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что в результате сорбции урана указанными сорбентами получены урановые концентраты с содержанием урана от 1,86 до 5,29 % масс., что соответствует сорбционной ёмкости сорбентов 19,0–55,8 мг U/г сорбента. При этом, как видно из данных, представленных в таблице 2, в ходе экспериментов не наблюдалось полного «проскока» урана в фильтрат. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что испытанные в опытах 1–5 (таблица 2) сорбенты не были полностью насыщены ураном на момент окончания эксперимента. То есть можно предположить, что сорбционная ёмкость разработанных и опробованных нами сорбентов (таблица 2) имеют более высокие значения, чем 19,0–55,8 мг U/г сорбента.

Таким образом, сорбционная ёмкость опробованных сорбентов (таблица 2) сопоставима с таковой для смол, применяемых для сорбции урана в технологии переработки растворов и пульп подземного и гидрометаллургического выщелачивания.

3. Получение десорбата урана из насыщенного по урану сорбента.

Для осуществления десорбции урана из насыщенных сорбентов использован 1М раствор Na₂CO₃, нагретый до 40 °С, который пропускали через слой сорбента

в объёме 100 см³ со скоростью 0,5 см³/мин. Результаты опытов по десорбции урана представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты опытов по десорбции урана с использованием 1М раствора Na₂CO₃

№ опыта	Сорбент	Извлечение U в сорбент, мг	Содержание U в десорбате, мг/дм ³	Извлечение U в десорбат	
				мг	%
1	Сорбент IV	55,80	334,90	33,49	60,02
2	Сорбент V	32,30	260,20	26,02	80,56
3	Сорбент VI	27,30	176,00	17,60	64,47
4	Сорбент VII	34,75	285,00	28,50	82,01
5	Сорбент VIII	19,00	188,00	18,80	98,95

Из данных таблицы видно, что выбранный режим десорбции урана позволил извлечь в 60–99 %. Данные десорбаты могут быть рекомендованы для использования их на стадии азотнокислого выщелачивания ХКПУ.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать трёхступенчатую сорбцию урана из сбросного урансодержащего раствора цеха «В» УП с использованием сорбентов (таблица 2). Первая ступень используется для получения концентрированного по урану сорбента, а последующие ступени для доочистки сбросного раствора до содержания урана 3 мг/дм³ и менее. При этом по мере насыщения ураном сорбента первой ступени сорбции данная ступень выводится из технологического цикла на стадию десорбции урана, а вторая ступень становится «головной» в каскаде сорбции и т. д. Предлагаемый подход к переработке указанного сбросного раствора позволит перевести его из категории ЖРО в категорию ЖО и повысить извлечение урана в цехе «В» УП.

Выводы:

1. Опробованные сорбенты I–VIII пригодны для очистки сбросного урансодержащего раствора АО «УМЗ» для перевода данного раствора из категории ЖРО в категорию ЖО.
2. Опробованные сорбенты IV–VIII обеспечивают в процессе сорбции урана из сбросного урансодержащего раствора АО «УМЗ» получение урановых концентратов с содержанием урана до ~5 %.

3. После набора необходимого количества статистических данных опробованные сорбенты IV–VIII могут быть рекомендованы для организации трехступенчатой сорбции урана из сбросного урансодержащего раствора АО «УМЗ».

4. Опробованный режим десорбции урана из фазы сорбента позволяет получить десорбаты, содержащие $\sim 180 \div 335$ мг/дм³ урана.

Начальник лаборатории урана ЦНИЛ

Ю.Г. Русин

Инженер-исследователь
группы ХМП ЛУ ЦНИЛ



К.Б. Романова

От ВКГТУ
Докторант PhD
Кафедры «Химия, металлургия
и обогащение» ВКГТУ им. Д. Серикбаева

А.Т. Садуакасова

Рассылка: дело
Исп. Романова К.Б.
9-72-87

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Применение гранулированных шунгитсодержащих композиций для сорбционной очистки подземной воды от урана в статических условиях

В ходе данной работы были поставлены опыты для сорбции урана из подземной воды (таблица 18, проба 4) с использованием указанных ниже сорбентов. Навески сорбентов массой по 0,25 г помещали в пробирки с подземной водой. Объём и температура воды составляли 12,5 см³ и 25 °С, продолжительность контакта сорбента с урансодержащей водой – 4 ч. Загрузка урана с подземной водой в опытах 1–6 составила по 3,075 мкг. Содержимое пробирки периодически перемешивали встряхиванием. По истечении 4 ч, содержимое пробирок фильтровали на фильтре «синяя лента». Таким образом, в данных исследованиях использовался режим сорбции, аналогичный приведённому в п. 4.1.1, за тем исключением, что в данной серии опытов расход подземной воды и сорбента на сорбцию был взят в 4 раза меньше.

Результаты опытов по сорбции урана из подземной воды с использованием указанных в данных пунктах сорбентов представлены в таблице Д1.

Таблица Д1 – Результаты по сорбции урана из подземной воды шунгитсодержащими сорбентами в статических условиях

№ опы-та	Сорбент	Маточный раствор после сорбции			Извлечение U в сорбент		Расчётное содержание U в сорбенте без учёта сорбированных примесей, % масс.
		С _у ,	объём,	потери U,	мкг	%	
		мкг/дм ³	дм ³	мкг			
1	п. 2.2 (4) раздела 2	29,23	0,0125	0,365	2,71	88,12	0,0011
2	п. 2.2 (5) раздела 2	5,42	0,0125	0,068	3,01	97,80	0,0012
3	п. 2.2 (6) раздела 2	0,96	0,0125	0,012	3,06	99,61	0,0012
4	п . 2.2 (7) раздела 2	15,01	0,0125	0,188	2,89	93,90	0,0011
5	п. 2.2 (8) раздела 2	1,92	0,0125	0,024	3,05	99,22	0,0012
6	п. 2.2 (9) раздела 2	1,32	0,0125	0,017	3,06	99,46	0,0012

Как видно из данных таблицы Д1, разработанные на данном этапе сорбенты, использованные в опытах 1–3, позволяют извлечь в статических условиях сорбции от 88,12 % до 99,61 % урана, что позволяет очистить опробованную подземную воду до содержания урана в ней до ~15 мкг/дм³ и менее. Для сравнения, ранее разработанные сорбенты (опыты 4–6 таблицы Д1) позволяют извлекать от 93,9 % до 99,46 % урана (при этом остаточное содержание урана в очищенной подземной воде составляет от ~1 мкг/дм³ до ~29 мкг/дм³). На основании полученных экспериментальных данных можно ожидать, что вновь разработанные сорбенты (опыты 1–3 таблицы Д1) при их использовании в динамических условиях сорбции способны обеспечить высокое извлечение урана из подземной воды в данные сорбенты.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Апробация диссертации на конкурсах



РЕСПУБЛИКАНСКИЙ МОЛОДЕЖНЫЙ КОНКУРС ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ
«NURINTECH»

ДИПЛОМ

Награждается

Садуакасова Айгуль Талгатовна

за занятое I место
в номинации «Лучший молодой ученый»

Первый заместитель
Председателя партии «Нұр Отан»

М.А. Құл-Мұхаммед

Астана, 2016 год



Автономный Кластерный Фонд
"Парк Инновационных Технологий"

СЕРТИФИКАТ

Настоящий сертификат выдан

Садуакасовой Айгуль Талгатовне –
участнику команды проекта

"Технология извлечения бериллия, лития и урана из минерального и техногенного сырья", прошедшего первый тур конкурса "STARTUP TOUR 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)

Генеральный директор АКФ "ПИТ"



С.Кеммебеков

г.Алматы, 31.03.2016г.



Восточно-Казахстанский государственный
технический университет им. Д. Серикбаева

Совет молодых ученых



СЕРТИФИКАТ

Данный сертификат подтверждает, что

Садуакасова Айгуль Талгатовна

докторант группы 13-DMT-3

*является участником конкурса научно-исследовательских проектов
студентов, магистрантов и докторантов ВКГТУ им. Д. Серикбаева*

Научный руководитель: старший преподаватель Самойлов В.И.

Ректор

**Председатель СМУ
ВКГТУ им. Д. Серикбаева**



Ж.К.Шаймарданов

С.С. Лутай

Усть-Каменогорск, 2016 г

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

СЕРТИФИКАТ

научная работа

**Самойлов В.И., Садуакасова А.Т.,
Куленова Н.А.**

**АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО
ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
УРАНОВЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ**

обсуждена на международной научной конференции

Актуальные вопросы науки и образования,
Москва, 19-23 мая 2015 г.

Ученый секретарь РАЕ
Н.Ю.Стукова



СЕРТИФИКАТ УЧАСТНИКА

Международной
научной конференции
БЪДЕЩИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ

г. София

15 - 22 февраля

2015



www.rusnauka.com

Секция:

Технически науки

Автори:

Садуакасова А.Т., Самойлов В.И.

Доклад на тему:

Физико-химические
основы повообменных
процессов химико-металлургических
производств

Председатель оргкомитета
Эмилко Тодоров Петков

Петков





**Участника
международной научной
конференции**

WYKSZTAŁCENIE I NAUKA
BEZ GRANIC

Przemysl , Poland

07 - 15 декабря
2015

Секция:
Технические науки

Авторы:
Садуакасова А.Т., Самойлов В.И.,
Зеленин В.И., Куленова Н.А.

Доклад на тему:
Сорбция урана из подземной воды



Председатель оргкомитета
dr hab. Jerzy Ciborowski

J. Ciborowski

NAUKA I STUDIA Sp.ka z o.o.
ul. Bukalskiego 7, 37-710 Przemysl
MP 740330485.PL, tel. 115 675 10 19



**Участника
международной научной
конференции**

WYKSZTALCENIE I NAUKA
BEZ GRANIC

Przemysl , Poland

07 - 15 декабря
2015

Секция:
Технические науки

Авторы:
Садуакасова А.Т., Самойлов В.И.,
Зеленин В.И., Куленова Н.А., Полежаев
С.Н.

Доклад на тему:
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОГО
ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ ВОДЫ
ОЗЕРА АЛАКОЛЬ



Председатель оргкомитета
dr hab. Jerzy Ciborowski

J. Ciborowski

NAUKA I STUDIUM Sp. z o.o.
ul. Łokotki 7, 37-710 Przemysł
MP 792220452, NIP 79222045215

СЕРТИФИКАТ УЧАСТНИКА

Международной
научной конференции
БЪДЕЩИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ

г. София

15 - 22 февраля

2016



www.rusnauka.com

Секция:

Технически науки

Автори:

Зелени В.И., Садуакасова А.Т., Самойлов
В.И., Куленова Н.А., Зяпаева Т.А.

Доклад на тему:

Способ извлечения
урана из имитата морской
воды с применением
модифицированного
шунгита

Председатель оргкомитета
Емилко Тодоров Петков

Петков



СЕРТИФИКАТ УЧАСТНИКА

Международной
научной конференции
НАУЧНИЯТ ПОТЕНЦИАЛ
НА СВЕТА

г. София

15 - 22 септември

2016



www.rusnauka.com

Секция:

Технически науки

Автори:

Зеленин В.И., Садуакасова А.Т., Самойлов
В.И., Куленова Н.А., Зяпаева Т.А.,
Дрючкова О.А.

Доклад на тему:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
УРАНА ИЗ ПОДЗЕМНОЙ
ВОДЫ

Председатель оргкомитета
Змишко Тодоров Петков

Петков



