

**В.И. Самойлов, А.Т. Садуакасова,
В.И. Зеленин, Н.А. Куленова**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ УРАНА ИЗ ОЗЕРНОЙ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ И ПРОДУКТОВ ИХ МОДИФИКАЦИИ

Гидроминеральное сырье в перспективе может оказаться источником сырья для извлечения металлов, в том числе урана, сорбционными методами. В приведенных исследованиях в качестве сорбентов использовались природный шунгит Коксуского месторождения, природный цеолит Тайжугенского месторождения и продукты их модификации. Сорбционная способность указанных сорбентов и продуктов их модификации при извлечении урана из озерной воды исследована на примере озера Алаколь. Установлены условия модификации сорбентов и режимы сорбции урана. Оценены перспективы использования исследованных материалов для получения урановых концентратов. Для сорбции урана опробована озерная вода, содержащая первые десятки мкг/дм^3 урана. Экспериментальными исследованиями показано, что шунгит и цеолит позволяют извлечь из данной воды в опробованном статическом режиме сорбции около 92% урана. В аналогичном режиме сорбции урана опробованные продукты модификации природных шунгита и цеолита обеспечили извлечение в сорбент до $\sim 92\text{--}96\%$ урана. Модификация природных шунгита и цеолита заключалась в совместном химическом осаждении на их поверхности гидроксидов меди (II) и никеля, предварительно они были подвергнуты сернокислотной активации. Установленные зависимости могут быть использованы при разработке технологии извлечения урана из гидроминеральных источников и сбросных вод промышленных предприятий.

Ключевые слова: сорбция, уран, шунгит, цеолит, гидроксид меди, гидроксид никеля, сернокислотная активация.

В настоящее время в ряде стран известны несколько десятков озер с концентрацией урана от первых десятков мкг/дм^3 до нескольких десятков тысяч мкг/дм^3 [1–6]. Для сравнения, при извлечении урана методом подземного выщелачивания руд продуктивные растворы со стадии выщелачивания, по-

ступающие на операцию сорбции урана, оцениваются концентрацией урана в десятки тысяч мкг/дм³. Поэтому озера с такой концентрацией урана сегодня могут рассматриваться как дешевое сырье для сорбционного извлечения из него урана.

В данной работе оценивалась сорбционная способность некоторых ионитов и продуктов их модификации при извлечении урана из озерной воды, содержащей первые десятки мкг/дм³ урана.

Характеристика использованного в работе гидроминерального урансодержащего сырья

Гидроминеральным урансодержащим сырьем, использованным в данной работе являлась вода озера Алаколь, расположенного на территории Восточно-Казахстанской области [7–8].

Три пробы воды из данного озера были отобраны в 2013–2014 гг. на северном его побережье в трех различных точках. Содержание урана в этих пробах составило первые десятки микрограмм в литре. Содержание примесей в воде озера Алаколь характеризуется следующими значениями, 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.

Подземные воды Алакольской впадины являются преимущественно пресными гидрокарбонатными, реже слабосолоноватыми сульфатно-гидрокарбонатными натриевыми [9]. Учитывая большие объемы озера и концентрацию урана в нем, запасы в данном озере оцениваются многими сотнями тонн.

Характеристика использованных в работе сорбентов

В качестве ионитов для извлечения урана из использованной в работе озерной воды применяли природные сорбенты – цеолит Тайжуженского месторождения Восточно-Казахстанской области и шунгит Коксуского месторождения Алматинской области, а также продукты модификации указанных сорбентов.

Шунгит является углеродсодержащим природным минералом [10], загрязненным примесями кремния, алюминия, железа и других элементов. Данный минерал занимает промежуточное место между аморфными и кристаллическими формами углерода, обнаруживая признаки тех и других веществ. Основным структурным элементом шунгита являются глобулы, представляющие собой сферические или эллипсоидальные углеродные образования размером в среднем 10 нм, внутри которых было установлено наличие пустот. Кроме внутренних пустот шунгит имеет межглобулярные пустоты (или поры).

Таблица 1

Химический состав Тайжугзенских цеолитов и Коксуских шунгитов, % масс

Минерал	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Цеолит	—	65,51	14,24	0,67	0,80	3,20	2,04	2,83
Шунгит	10	60	10	6–8	1,5–2,5	5–15	0,5–0,6	2,5–3,0

Запасы шунгита месторождения Коксу значительны и оцениваются сотнями миллионов тонн. Химический состав использованного в работе Коксуского шунгита приведен в табл. 1, его крупность составляла +0,5–1,0 мм.

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 обобщенном виде может быть представлен формулой $MeO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, где Me – Na, K, Ca, Mg, Ba [11]. Запасы цеолита Тайжугзенского месторождения существенны и оцениваются десятками миллионов тонн.

Химический состав цеолитов Тайжугзенских руд приведен в табл. 1.

При проведении исследований нами использовался цеолит Тайжугзенского месторождения крупностью крупностью +0,5–1,0 мм.

Переработка воды озера Алаколь с использованием в качестве сорбентов шунгита и цеолита

Природный шунгит был использован для сорбции урана из воды озера Алаколь, химический состав которой приведен выше. Для сорбции урана в статических условиях из воды озера Алаколь, использовали крупнозернистый шунгит (+0,5–1,0 мм). Озерную воду предварительно упарили с целью повышения в ней концентрации урана. Навеску шунгита массой 0,5 г помещали в указанную воду объемом 0,5 дм³. Время контакта сорбента с раствором составляло 1 ч, температура раствора – примерно 25 °С. В процессе сорбции вода с сорбентом постоянно перемешивались механической мешалкой. По истечении 1 ч воду отстаивали и отбирали из нее 1 см³ декантата для определения в нем содержания урана спектральным методом. В оставшуюся воду дополнительно помещали новую порцию природного шунгита массой 0,5 г. Воду с 1 г шунгита также выдерживали 1 ч при постоянном перемешивании. После отстаи-

вания воды с шунгитом снова отбирали из нее 1 см³ декантата для его анализа на содержание урана. На заключительной стадии эксперимента в оставшуюся воду для сорбции добавляли еще 0,5 г новой порции шунгита. Воду с 1,5 г шунгита выдерживали при указанных выше условиях, после чего из нее отбирали 1 см³ декантата для определения в нем содержания урана.

Аналогичные опыты по сорбции урана из воды озера Алаколь поставлены с использованием цеолита.

Результаты данных экспериментов приведены в табл. 2.

Как видно из данных, представленных в табл. 2:

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

- в опыте 4 извлечение урана в цеолит составило 91% (в последующих опытах данный показатель практически не изменился).

Представленные в табл. 2 данные показывают, что при сорбции урана из воды озера Алаколь практически значимое извлечение урана в сорбент достигается только при использовании навесок шунгита или цеолита массой 1,5 г и продолжительности сорбции 3 ч. При таких условиях указанные сорбенты извлекают порядка 92% урана из воды озера Алаколь. Дальней-

Таблица 2

Результаты сорбции урана из воды озера Алаколь с использованием природных шунгита и цеолита

№ опыта	Время выдержки, ч	Навеска шунгита, г	Содержание урана в воде после сорбции, мкг/дм ³	Потери урана с водой после сорбции, мкг	Извлечение урана в сорбент	
					мкг	%
Сорбция урана на шунгите						
1	1	0,5	6,42	3,21	17,9	84,8
2	1	1,0	4,98	2,46	18,6	88,1
3	1	1,5	3,14	1,57	19,5	92,4
Сорбция урана на цеолите						
4	1	0,5	3,82	1,91	19,2	91,0
5	1	1,0	3,83	1,91	19,2	91,0
6	1	1,5	3,58	1,79	19,3	91,5
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.						

шее увеличение расхода данных сорбентов и продолжительности сорбции экономически не целесообразно, т.к. практически не повышает извлечение урана в сорбент.

С целью повышения сорбционной способности ионита путем его модификации, на следующем этапе работ проведены поисковые исследования по выбору способа модификации ионита и оценке его сорбционной способности после модификации. Данные исследования выполнены с использованием шунгита.

Переработка воды озера Алаколь с использованием в качестве сорбентов активированных серной кислотой шунгита и цеолита, модифицированных гидроксидами меди (II) и никеля

В данном способе модификации использовали в качестве модифицирующих агентов гидроксида меди (II) и никеля согласно данным работы [12]. Наносили гидроксида на активированную поверхность сорбентов.

Для этого навеску природного сорбента массой 1,5 г помещали в стакан, куда приливали 5 см³ 3М раствора серной кислоты. 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

Таблица 3

Результаты сорбции урана из воды озера Алаколь с использованием модифицированных цеолита и шунгита, активированных серной кислотой

№ опыта	Время выдержки, ч	Навеска шунгита, г	Содержание урана в воде после сорбции, мкг/дм ³	Потери урана с водой после сорбции, мкг	Извлечение урана в сорбент	
					мкг	%
Сорбция урана на модифицированном шунгите						
1	1	0,5	6,37	3,18	17,96	84,96
2	1	1,0	5,12	2,56	18,58	87,89
3	1	1,5	1,71	0,85	20,29	95,98
Сорбция урана на модифицированном цеолите						
4	1	0,5	3,48	1,74	19,40	91,77
5	1	1,0	8,19	4,09	17,05	80,65
6	1	1,5	3,85	1,92	19,22	90,92
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.						

стакана приливали 1 см³ едкого натра с концентрацией 400 г/дм³. Неосажденную на поверхность сорбентов взвесь гидроксидов декантировали с использованием дистиллированной воды. Полученный в результате такой модификации сорбент сушили при комнатной температуре. Далее полученные модифицированные цеолит и шунгит использовали для сорбции урана из озерной воды.

В табл. 3 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).

Как видно из данных, представленных в табл. 3, с течением времени извлечение урана в модифицированный шунгит закономерно повышается, причем за 2 часа данный показатель увеличивается практически на 10%.

Кроме того, из представленных в таблице значений извлечения видно, что использование предварительно активированных и модифицированных шунгита и цеолита для сорбции урана из озерной воды позволяет увеличить извлечение урана в сорбент по сравнению с использованием природных сорбентов для сорбции урана из озерной воды на уровне 92,96%. Для сравнения, немодифицированные шунгит и цеолит позволяют извлекать уран из озерной воды лишь на уровне 92%.

Анализ данных, представленных в табл. 3, показывает, что:

1) шунгит способен сорбировать из воды озера Алаколь до 92,4% урана, тогда как модифицированный шунгит – до 95,98% урана;

2) цеолит способен сорбировать из воды озера Алаколь до 91,5% урана, тогда как модифицированный цеолит – до 91,77% урана.

Выводы

1. Сорбционная емкость модифицированных цеолита и шунгита при извлечении урана из воды озера Алаколь возрастает соответственно до 19,40 мкг и до 20,29 мкг на 1 г сорбента. Данные достигнутые значения сорбционной емкости модифицированных цеолита и шунгита не являются максимальными и могут повыситься с увеличением объема вовлекаемой в переработку урансодержащей воды озера Алаколь.

2. Природный шунгит позволяет извлекать из воды озера Алаколь на уровне 92% урана, тогда как продукт его модификации – порядка 95,98% урана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самойлов В. И., Садуакасова А. Т.* Гидроминеральное урансодержащее сырье // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 15. – С. 96–104.
2. *Mingkuan Qin.* Current Progresses and Prospects on Unconventional Uranium Resources (UUR) of China. Technical Meeting On Uranium from Unconventional Resources. 4–6 November 2009, IAEA Headquarters, Vienna. http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/documents/RawMaterials/TM_Vienna2009/presentations/9_QIN-CHINA.pdf.
3. *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, 39 (6), pp. 530–536.
4. *Hammer U. T.* Saline lake ecosystems of the world. Boston: Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht. 1986.
5. *Хакимов Н., Назаров Х. М., Мирсаидов И. У., Баротов Б. Б., Мирсаидов У.* О возможностях извлечения урана из рапы озера Сасык-Куль Таджикистана // Доклады АН республики Таджикистан. – 2011. – Т. 54. – № 9. – С. 769–773.
6. *Исупов В. П., Шацкая С. С., Бородулина И. А.* Уран в минерализованных озерах Западной Монголии и сопредельной территории России: ресурсы, источники накопления, пути инновационного освоения // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – № 22. – С. 429–436.
7. *Гидрогеология СССР.* В 45 кн. / Под ред. А.В.Сидоренко. Кн. 37. Восточный Казахстан. – М.: Недра, 1970. – 473 с.
8. *Филовец П. П., Омаров Т. Р.* Озера Центрального и Южного Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1981. – 232 с.
9. *Ахмедсафин У. М. и др.* Территориальное распределение ресурсов подземных вод Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1979. – 152 с.
10. *Музина У. Ш., Самонин В. В.* Углерод-минеральный состав шунгитовых пород Коксуского месторождения Казахстана // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2013. – № 19(45). – С. 39–41.
11. *Breck D.* Zeolite molecular sieves. New York: A Wiley-interscience publication, 1974.
12. *Зеленин В. И., Пахолков В. С., Цевин А. П., Худяков В. И.* Патент РФ 1349288, 02.01.1986. Способ извлечения урана из разбавленных растворов. 1987. Бюл. № 40. **ПАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

*Самойлов Валерий Иванович*¹ – доктор технических наук, старший преподаватель, e-mail: samval@bk.ru,

*Садуакасова Айгуль Талгатовна*¹ – докторант, e-mail: a_saduakasova@mail.ru,

Зеленин Виктор Иванович – доктор технических наук, профессор, Уральский федеральный университет, e-mail: zeleninvik@gmail.com,

*Куленова Наталья Анатольевна*¹ – кандидат технических наук, ассоциированный профессор, зав. кафедрой, e-mail: NKulenova@ektu.kz,

¹ Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева.

UDC
556.551+
556.314

V.I. Samoylov, A.T. Saduakasova, V.I. Zelenin, N.A. Kulenova

**THE STUDY OF URANIUM SORPTION
EXTRACTION FROM LAKE WATER
BY USING NATURAL SORPTIVE MEDIUMS
AND PRODUCTS OF THEIR MODIFICATION**

Hydromineral raw materials (ocean, sea, lake and ground waters) can be source of raw materials for metal extraction in perspective, particularly uranium extraction by sorption methods. In this particular case as ion-exchange materials using natural sorptive mediums is rational. In the research as sorptive mediums we used natural shungite of Koku deposit (Almaty region), natural zeolite of Taizhuzgen deposit (East Kazakhstan region) and products of their modification. The sorption capacity of termed sorptive mediums and products of their modification studied for uranium extracting from the Alakol Lake water (East Kazakhstan region). Sorptive mediums' modification and uranium sorption conditions are determined. The perspectives of using researched materials for getting uranium concentrates are estimated.

The paper submitted to uranium sorption by termed sorptive mediums we tested lake water containing uranium in amounts of the first tenners of $\mu\text{g/L}$. Experimental results show that shungite and zeolite can extract from the present water in tested static conditions of sorption about 92% of uranium. Uranium extraction in the analogous uranium sorption condition by using modification products of natural shungite and zeolite achieved $\sim 92 \div 96\%$. Modification of natural shungite and zeolite includes combined chemical precipitation of copper and nickel hydroxides on their surface. Before modification natural shungite and zeolite were activated by sulphuric acid. An additional, for sorption properties determination of the shungite and products of its modification the breakthrough chromatograms were accomplished. Dynamic exchange capacity and total dynamic exchange capacity of the shungite and products of its modification were calculated. In accordance with findings modification of natural shungite provides multiplier effect of its dynamic exchange capacity. The determined dependences can be used in development of uranium extraction technology to hydromineral raw materials and waste water of production facilities.

Key words: sorption uranium, shungite, zeolite, copper hydroxide, nickel hydroxide, sulfuric acid activation.

AUTHORS

*Samoylov V.I.*¹, Doctor of Technical Sciences, Senior Lecturer,
e-mail: samval@bk.ru,

*Saduakasova A.T.*¹, Doctoral Candidate, e-mail: a_saduakasova@mail.ru,

Zelenin V.I., Doctor of Technical Sciences, Professor,

e-mail: zeleninvik@gmail.com,

Ural Federal University, 620002, Ekaterinburg, Russia,

*Kulenova N.A.*¹, Candidate of Technical Sciences, Associated Professor,

Head of Chair, e-mail: NKulenova@ektu.kz,

¹ D. Serikbayev East Kazakhstan State Technical University,
070003, Oskemen, Kazakhstan.

REFERENCES

1. Samoylov V.I., Saduakasova A.T. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2015, no 15, pp. 96–104.

2. Mingkuan Qin. *Current Progresses and Prospects on Unconventional Uranium Resources (UUR) of China. Technical Meeting On Uranium from Unconventional Resources*. 4–6 November 2009, IAEA Headquarters, Vienna. http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/documents/RawMaterials/TM_Vienna2009/presentations/9_QIN-CHINA.pdf.

3. 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, 39 (6), pp. 530–536.

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

5. Khakimov N., Nazarov Kh. M., Mirsaidov I. U., Barotov B. B., Mirsaidov U. *Doklady AN respubliki Tadjhikistan*. 2011. T. 54, no 9, pp. 769–773.

6. Isupov V. P., Shatskaya S. S., Borodulina I. A. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2014, no 22, pp. 429–436.

7. *Gidrogeologiya SSSR*. Pod red. A. V. Sidorenko. Kn. 37. Vostochnyy Kazakhstan (Hydrogeology of the USSR. Sidorenko A. V. (Ed.), book 37. Eastern Kazakhstan), Moscow, Nedra, 1970, 473 p.

8. Filonets P. P., Omarov T. R. *Ozera Tsentral'nogo i Yuzhnogo Kazakhstana* (Central and Southern Kazakhstan lakes), Alma-Ata, Nauka, 1981, 232 p.

9. Akhmedsafin U. M. *Territorial'noe raspredelenie resursov podzemnykh vod Kazakhstana* (Territorial distribution of Kazakhstan ground water resources), Alma-Ata, Nauka, 1979, 152 p.

10. Musina U. Sh., Samonin V. V. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)*. 2013, no 19(45), pp. 39–41.

11. Breck D. *Zeolite molecular sieves*. New York: A Wiley-interscience publication, 1974.

12. Zelenin V. I., Pakholkov V. S., Tsevin A. P., Khudyakov V. I. *Patent RU 1349288*, 02.01.1986.



НОВИНКИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ГОРНАЯ КНИГА»



Коллектив авторов

Горный информационно-аналитический бюллетень. Специальный выпуск № 45–2. Открытые горные работы в XXI веке-2. В 2 т. Т. 2

Год: 2015

Страниц: 368

ISBN: 0236–1493

UDK: 622.271

В сборнике представлены статьи, в которых раскрыты актуальные проблемы, имеющиеся при отработке месторождений полезных ископаемых открытым способом, предложены подходы и способы их решения. Приведены результаты деятельности по повышению безопасности и эффективности производства на предприятиях компаний «СУЭК», «СДС-Уголь», «АЛРОСА», «Востсибуголь», «Распадская угольная компания», «Кузбассразрезуголь», «Воркутауголь», «Богатырь Комир», новые разработки заводов-изготовителей и сервис-предприятий «Майнинг Солюшнс», Komatsu Mining Germany, «Corum Group», «ВИСТ Групп», ООО «ВМПАВТО», «БелАЗ», а также разработки НИИ, проектных организаций, вузов.