

А. Т. САДУАКАСОВА^{1*}, В. И. САМОЙЛОВ¹, В. И. ЗЕЛЕНИН², Н. А. КУЛЕНОВА¹

¹Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, *a_saduakasova@mail.ru

²Уральский Федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

СОРБЦИЯ УРАНА ИЗ ПОДЗЕМНОЙ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШУНГИТА, ФОСФОГИПСА И ПРОДУКТОВ ИХ МОДИФИКАЦИИ

Гидроминеральное сырьё – океанические, морские, озёрные и подземные воды – в перспективе могут оказаться источником для извлечения металлов, в том числе урана, сорбционными методами. В данной работе для сорбции урана из подземной воды, содержащей 246 мкг/дм³ урана, были использованы природный шунгит Коксуского месторождения (Казахстан), фосфогипс техногенного происхождения (Среднеуральский медеплавильный завод, Россия), композиция на их основе и продукты их модификации. Предложены методы модифицирования природного шунгита, получения композиции на основе фосфогипса и шунгита и ее модификации. В качестве модификаторов использованы гидроксиды меди, никеля, цинка, а также трибутилфосфат. Оценены перспективы применения исследованных методов для повышения сорбционной ёмкости ионитов. Экспериментальными исследованиями показано, что модифицированный шунгит после грануляции позволяет извлечь из подземной воды в опробованном динамическом режиме сорбции лишь около 66 % урана. Гранулы композиции «фосфогипс–шунгит» и продукты её модификации обеспечивают извлечение в сорбент от ~82 до ~95 % урана в динамических условиях. Кроме того, получен и опробован ряд шунгитсодержащих сорбентов в статическом режиме сорбции урана из подземной воды, обеспечивший извлечение урана от ~88 до ~99,5 %. Установленные зависимости могут быть использованы при разработке технологии извлечения урана из сбросных вод промышленных предприятий и гидроминеральных источников.

Ключевые слова: сорбция, уран, шунгит, фосфогипс, трибутилфосфат, гидроксиды меди, никеля, цинка.

Введение. В работе [1] отмечается, что среди гидроминеральных источников урана наибольшее внимание привлекают воды океанов, учитывая огромные объёмы океанической воды и концентрацию урана в ней (порядка 3 мкг/дм³). В ряде стран пытаются извлекать уран из озёрных вод. В настоящее время во многих странах известны десятки озёр с концентрацией урана от нескольких десятков мкг/дм³ до десятков тысяч мкг/дм³ [2-7]. Для сравнения, при извлечении урана методом подземного выщелачивания руд продуктивные растворы со стадии выщелачивания, поступающие на операцию сорбции урана, оцениваются концентрацией урана в десятки тысяч мкг/дм³. Поэтому озёра с такой концентрацией урана сегодня могут рассматриваться как дешёвое сырьё для сорбционного извлечения урана.

В статье приведены результаты исследований процесса сорбции урана из подземной воды, содержащей, мг/дм³: U – 0,2463; F⁻ – 3,29; Cl⁻ – 88,0; NO₃⁻ – 31,1; SO₄²⁻ – 193,0 и HCO₃⁻ – 140,3.

В качестве ионитов для извлечения урана из опробованной в работе подземной воды применяли отход производства фосфорной кислоты –

фосфогипс, ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (далее – СУМЗ) (г. Ревда, Свердловской области, РФ) и природный сорбент – шунгит Коксуского месторождения Алмагинской области, а также продукты модификации указанных материалов.

В работе нами использовался техногенный фосфогипс СУМЗ крупностью -0,1 мм, а также данный материал, гранулированный в Уральском Федеральном университете им. Первого президента России Б. Н. Ельцина (г. Екатеринбург, РФ) с крупностью гранул 5÷7 мм.

Продукт СУМЗ является отходом производства экстракционной фосфорной кислоты, получаемой из апатитового концентрата высокотемпературным дигидратным методом. Фосфогипс состоит в основном из сульфата кальция – CaSO₄ и содержит примеси неразложившегося фосфата.

В настоящее время в Казахстане на отвалах ТОО «Казфосфат» (Жамбылская область) находится более 9 млн т фосфогипса и его количество продолжает увеличиваться ежегодно примерно на 1 млн т (в пересчёте на CaSO₄•2H₂O) [8].

Шунгит является углеродсодержащим природным минералом [9], загрязнённым 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 установлено наличие пустот [9]. Кроме внутренних пустот шунгит имеет межглобулярные пустоты (поры). Крупность использованного в работе коксуского шунгита составляла -0,1 мм. Запасы шунгита месторождения Коксу значительны и оцениваются сотнями млн тонн.

Химические составы коксуского шунгита и фосфогипса СУМЗ, использованных в работе, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав шунгита и фосфогипса

Сорбент	Содержание, мас. %							
	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
Фосфогипс	не опр.	не опр.	0,10	1,05	0,57	19,42	0,40	0,18

Методика эксперимента. Вышеуказанные сорбенты и продукты их модификации в мелкодисперсном, а также в гранулированном виде использованы для сорбции урана из подземной воды вышеприведённого состава. Сорбцию проводили в динамических (с использованием стеклянных колонок диаметром 1,5 см и высотой 33 см) и статических (с использованием стеклянных колб объёмом 100 см³ и стеклянных градуированных пробирок объёмом 15 см³) условиях. Все эксперименты проведены при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Гранулометрический состав мелкодисперсных сорбентов определяли методом ситового анализа.

Для создания дефектов кристаллической решётки сорбентов их механоактивировали с использованием вибрационного измельчителя ИВ-4 «ГРАНТ» (Россия).

Экструзию полученных сорбентов проводили с применением медицинского шприца.

Для удаления кристаллогидратной влаги из фосфогипса и получения механически прочных гранул шунгита, данные иониты прокаливали при 300 °С в муфельной печи «SNOL 7,2/1000» (Литва).

Полученные фильтраты анализировали на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS 7500 cx (США).

Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов.

Поисковые опыты по сорбции урана с применением фосфогипса и модифицированного шунгита в статических и динамических условиях сорбции. В работе использовался пылевидный техногенный фосфогипс СУМЗ и продукт его грануляции, полученный в Уральском Федеральном университете им. Первого президента России Б. Н. Ельцина.

Сорбция урана с использованием фосфогипса СУМЗ в статических условиях. Фосфогипс использовали для сорбции урана из подземной воды, содержащей 246 мкг/дм³ урана. Процесс сорбции с использованием пылевидного фосфогипса проводили в статических условиях при комнатной температуре. В динамических условиях процесс не может быть реализован в связи с тем, что исходная подземная вода не фильтровалась через слой сорбента указанной крупности.

Навеску фосфогипса массой 1 г помещали в стеклянную колбу. Затем в колбу приливали урансодержащую подземную воду. Содержимое колбы встряхивали в течение 1 мин через каждые 15 мин. Суммарное время контакта подземной воды с фосфогипсом в эксперименте составило 4 ч. Далее содержимое колбы фильтровали через фильтр «синяя лента». Сорбент, насыщенный ураном, дважды промывали на фильтре дистиллированной водой. Результаты проведённого опыта представлены в таблице 2.

Из представленных в таблице 2 результатов опыта видно, что извлечение урана в сорбент составляет более 45 %, тогда как потери урана со-

Таблица 2 – Результаты сорбции урана в статических условиях из подземной воды с использованием техногенного фосфогипса СУМЗ (объём исходного раствора и загрузка урана с ним составляли 0,052 дм³ и 12,792 мкг)

Фильтрат и потери U с ним			Раствор после 1-ой промывки и потери U с ним			Раствор после 2-ой промывки и потери U с ним			Суммарные потери U, мкг	Извлечение U в сорбент	
C _U , мкг/дм ³	объём, дм ³	потери U, мкг	C _U , мкг/дм ³	объём, дм ³	потери U, мкг	C _U · 10 ⁻⁴ , мкг/дм ³	объём, дм ³	потери U, 10 ⁻⁶ мкг		мкг	%
109,3	0,05	5,465	29,8	0,05	1,49	<1	0,05	<5	<6,955	>5,837	>45,63

Таблица 3 – Результаты сорбции урана из подземной воды с использованием техногенного гранулированного фосфогипса и модифицированного гранулированного шунгита

№ опыта	Исходная подземная вода			Фильтрат			Извлечение U в сорбент	
	C_{U} , мкг/дм ³	объём, дм ³	загрузка U с водой, мкг	C_{U} , мкг/дм ³	объём, дм ³	потери U с фильтратом, мкг	мкг	%
1	246,3	0,5	123,2	121,82	0,5	60,91	62,29	50,56
2	246,3	0,5	123,2	84,00	0,5	42,00	81,20	65,90

ставляют около 54 %, из которых ~ 43 % урана потеряно с фильтратом, около 12 % урана потеряно с первыми промывными водами, а потери урана со вторыми промывными водами практически отсутствуют. Это свидетельствует о прочности сорбционного комплекса.

Сорбция урана с использованием гранулированного фосфогипса и модифицированного гранулированного шунгита в динамических условиях. В первом опыте для сорбции урана из подземной воды был использован гранулированный фосфогипс.

Сорбцию проводили в динамических условиях с использованием колонки. Для этого навеску гранулированного фосфогипса массой 1 г помещали в колонку и пропускали через него раствор со скоростью 7 см³/мин. Результаты опыта по сорбции урана гранулированным фосфогипсом в динамических условиях представлены в таблице 3 (опыт 1).

Как видно из данных, представленных в таблице 3, сорбция с использованием гранулированного фосфогипса в динамическом режиме позволяет достичь извлечения урана из подземной воды в сорбент на уровне ~ 51 %. Это на ~ 5 % выше, чем извлечение урана из указанного раствора фосфогипсом крупностью 0,1 мм при проведении сорбции урана в статических условиях (таблица 2).

На следующем этапе (опыт 2) был использован модифицированный гидроксидами меди (II) и никеля шунгит, применяемый в виде гранул с целью улучшения его фильтрационных характеристик при работе в сорбционной колонке. Данный продукт получен следующим образом.

Природный шунгит модифицирован гидроксидами меди (II) и никеля по способу, представленному в работе [10]. Согласно указанному способу модификации сорбента 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, загружали в медицинский шприц, после чего пастообразный материал выдавливали через отверстие шприца в виде нитей диаметром ~ 2,5 мм. После сушки, полученных нитей модифицированного шунгита, до постоянной массы нити крошили на отрезки длиной ~ 3 мм.

Опыт с применением гранулированного модифицированного гидроксидами меди (II) и никеля шунгита для сорбции урана из гидроминерального сырья выполнен в динамических условиях. Для этого дно колонки застилали медицинской ватой, сверху помещали 1 г сухого гранулированного шунгита. Через слой сорбента пропускали урансодержащую подземную воду. Результаты эксперимента показаны в таблице 3 (опыт 2).

Как видно из данной таблицы, подвергнутый гранулированию модифицированный шунгит (опыт 2 – извлечение U в сорбент 65,9 %) оказался эффективнее фосфогипса (опыт 1 – извлечение U в сорбент 50,56 %) и при уменьшении скорости фильтрации (т. е. увеличении времени контакта сорбента с водой), вероятно, обеспечил бы более полное извлечение урана из подземной воды.

При выборе условий сорбции скорость фильтрации устанавливали заведомо больше, чем необходимо для полного извлечения, для того чтобы можно было сравнить эффективность сорбции урана гранулированным фосфогипсом и модифицированным и гранулированным шунгитом в одинаковых условиях (таблица 3, опыт 2).

Сорбция урана сорбентами на основе композиции «фосфогипс–шунгит» в динамических условиях. Для получения данной композиции использовали фосфогипс и природный шунгит. Для удаления влаги фосфогипс предварительно прокаливали в муфельной печи при 300 °С в течение

Таблица 4 – Результаты по сорбции урана из подземной воды сорбентом ФГШ и продуктами его модификации в динамическом режиме

№ опыта	Исходная подземная вода			Фильтрат			Извлечение U в сорбент	
	C_{U} , мкг/дм ³	объём, дм ³	загрузка U с водой, мкг	C_{U} , мкг/дм ³	объём, дм ³	потери U с фильтратом, мкг	мкг	%
1	246	0,5	123	44,40	0,5	22,20	100,80	81,90
2	246	0,5	123	13,22	0,5	6,61	116,39	94,63

1 ч. Затем шунгит и фосфогипс тонко измельчали на вибрационном измельчителе для создания дефектов в кристаллических решётках с целью повышения сорбционной ёмкости получаемых сорбентов.

Далее механоактивированные фосфогипс и шунгит крупностью -0,02 мм смешивали с водой в массовом соотношении фосфогипс : шунгит : вода, равном 1 : 1 : 1. Далее полученную смесь гранулировали методом экструзии, приведённым выше.

Полученные гранулы использовали для сорбции урана из подземной воды. Сорбцию из урансодержащей подземной воды объёмом 0,5 дм³ проводили в динамических условиях. Для данного опыта использовали колонку. Дно колонки застилали медицинской ватой, сверху помещали 1 г сухого гранулированного сорбента композиции «фосфогипс–шунгит» (далее – ФГШ). Подземную воду пропускали через слой сорбента со скоростью 7 см³/мин. Результаты опыта показаны в таблице 4 (опыт 1). Продолжительность опыта составляла 30 мин.

Из данных, представленных в таблице 4 видно, что в ходе эксперимента достигнуто извлечение U в сорбент ~82 %.

Сорбция с применением композиции «фосфогипс–шунгит», модифицированной гидроксидами меди (II) и никеля. В данном опыте (опыт 2 таблицы 4) навеску полученных ранее гранул ФГШ, масса которой составляла 1 г, помещали в стеклянный стакан с раствором нитратов меди (II) и никеля с концентрацией меди 16 г/дм³ и никеля 59 г/дм³. Затем гранулы обрабатывали 5 см³ раствора едкого натра с концентрацией 200 г/дм³ в течение 10 мин при комнатной температуре. Далее оставшийся раствор сливали из стакана декантацией, а сорбент помещали в колонку для сорбции урана из подземной воды в динамических условиях при комнатной температуре. Сорбцию проводили в условиях, аналогичных предыдущему опыту (опыт 1, таблица 4).

Как видно из данных, представленных в таблице 4 (опыт 2), модифицированный ФГШ обеспечивает извлечение урана в сорбент на уровне ~ 95 %.

Сорбция урана в статических условиях с использованием шунгитсодержащих сорбентов. В ходе данной работы были поставлены 6 опытов. Для сорбции урана из подземной воды с использованием указанных ниже сорбентов навеску сорбента массой 0,25 г помещали в пробирку с подземной водой. Объём и температура воды составляли 12,5 см³ и 25 °С, продолжительность контакта сорбента с урансодержащей водой 4 ч. Содержимое пробирки периодически перемешивали встряхиванием. По истечении 4 ч содержимое пробирок фильтровали на фильтре «синяя лента».

1. В первом опыте использовали гранулированную композицию ФГШ, полученную по методике, указанной выше.

2. Во втором опыте также как в предыдущем опыте использовали гранулированную композицию ФГШ, но данную композицию модифицировали гидроксидами меди (II) и никеля по методике, указанной выше.

3. Для проведения опытов 3–6 по сорбции урана из подземной воды в статических условиях применяли шунгит, гранулированный с использованием трибутилфосфата (ТБФ). Для этого навеску механоактивированного шунгита крупностью -0,02 мм массой 20 г смешивали с 7,5 см³ ТБФ. Данную смесь гранулировали методом экструзии, приведённым выше, получая гранулы ШТБФ.

4. В четвёртом опыте сорбцию урана проводили на гранулах ШТБФ, дополнительно модифицированных гидроксидами меди (II) и никеля по методике, указанной выше.

5. В пятом опыте сорбцию урана проводили на гранулах ШТБФ, дополнительно модифицированных гидроксидом цинка. Для этого навеску гранул ШТБФ массой 1 г помещали в стеклянный стакан, куда приливали 1 см³ нейтрального электролита цинкового производства с концентрацией цинка 31,42 г/дм³. Затем гранулы обрабатывали 1,5 см³ раствора едкого натра с концентрацией 200 г/дм³ в течение 10 мин при комнатной температуре. Далее оставшийся раствор сливали из стакана декантацией, сорбент сушили при комнатной температуре.

Таблица 5 – Результаты по сорбции урана из подземной воды шунгитсодержащими сорбентами в статических условиях

№ опыта	Сорбент	Фильтрат			Извлечение U в сорбент	
		C _у , мкг/дм ³	объём фильтрата, дм ³	потери U с фильтратом, мкг	мкг	%
1	ФГШ	29,23	0,0125	0,365	2,71	88,12
2	ФГШ, модифицированный гидроксидами меди (II) и никеля	5,42	0,0125	0,068	3,01	97,80
3	ШТБФ	15,01	0,0125	0,188	2,89	93,90
4	ШТБФ, модифицированный гидроксидами меди (II) и никеля	1,92	0,0125	0,024	3,05	99,22
5	ШТБФ, модифицированный гидроксидом цинка	1,32	0,0125	0,017	3,06	99,46
6	ШТБФ, модифицированный гидроксидами меди (II) и никеля, с добавкой железной пыли	7,01	0,0125	0,088	2,99	97,15

6. Для шестого опыта использовали гранулы ШТБФ, дополнительно модифицированного гидроксидами меди (II) и никеля по методике, указанной выше. Процесс сорбции в данном опыте проводили в присутствии железной пыли. Для этого указанную пыль в количестве 0,01 г перед сорбцией размещали на слой гранул ШТБФ.

Во всех шести опытах использована исследуемая подземная вода в объёме равном 0,0125 дм³ (при этом загрузка урана с водой составила 3,075 мкг).

Результаты опытов по сорбции урана из подземной воды с использованием указанных в пунктах 1-6 сорбентов представлены в таблице 5.

Из данных, представленных в таблице 5 видно, что опробованные сорбенты позволяют извлечь из данной воды от 88,12 % до 99,46 % урана. Так, в опытах 1 и 2 сорбция урана из подземной воды в статических условиях дала более высокие результаты в сравнении с сорбцией в динамических условиях (опыт 1 и 2 таблицы 4). Это можно объяснить более высокой продолжительностью сорбции урана в статических условиях (4 ч) по сравнению с сорбцией урана в динамических условиях (~30 мин).

Выводы. Исследована возможность использования для извлечения урана из опробованной подземной воды следующих сорбентов:

- гранул композиционного сорбента ФГШ на основе фосфогипса и шунгита, а также продукта его модификации, обеспечивающих извлечение урана в сорбент в динамических условиях сорбции на уровне 81,95÷94,63 %;

- гранул композиционного сорбента ФГШ, а также продуктов его модификации, обеспечивающих извлечение урана в сорбент в статических условиях сорбции на уровне 88,12÷97,80 %;

- шунгита, гранулированного с применением ТБФ, а также продуктов модификации получен-

ных гранул, обеспечивающих извлечение урана в сорбент в статических условиях сорбции на уровне 93,90÷99,46 %.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 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. – 2014. – № 22. – С. 429-436.
- 2 Самойлов В.И., Садуакасова А.Т. Гидроминеральное ураносодержащее сырьё // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 15. – С. 96-104.
- 3 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 Таджикистан. – 2011, –Т. 54, № 9. – С. 769-773.
- 4 Разыков З.А., Бакулина Г.К., Ниязматова Д.Т., Беляев А.П., Юнусов М.М. Извлечение урана из природных ураносодержащих вод сложного солевого состава Ягноб // Докл. АН Таджикистан. – 2002, –Т. 45, № 1. – С. 60-65.
- 5 Hammer U. T. Saline lake ecosystems of the world, Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht – Boston. 1986.
- 6 Mingkuan Qin. Current Progresses and Prospects on Unconventional Uranium Resources (UUR) of China. Technical Meeting on Uranium from Unconventional Resources. IAEA Headquarters, Vienna. – [электрон. ресурс]. – 2009. – URL: https://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/documents/RawMaterials/TM_Vienna2009/presentations/9_QIN-CHINA.pdf (дата обращения: 25.12.2015).
- 7 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). – P. 530-536.
- 8 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». – [электрон. ресурс]. – 2015. – URL: <http://www.scienceforum.ru/2015/1129/10445> (дата обращения: 27.12.2015).
- 9 Мусина У.Ш., Самонин В.В. Углерод-минеральный состав шунгитовых пород Коксуского месторождения Казахстана // Известия СПбГИ (ТУ). – 2013.– № 19 (45). – С. 39-41.
- 10 Пат. 1349288 РФ. Способ извлечения урана из разбавленных растворов / Зеленин В.И., Пахолоков В.С., Цевин А.П., Худяков В.И.; опубл. 1987, Бюл. № 40.

REFERENCES

- 1 Isupov V.P., Shatskaya S.S., Borodulina I.A. *Uran v mineralizovannikh ozyorakh Zapadnoi Mongolii i sopredel'noi territorii Rossii: resursy, istochniki nakopleniya, puti innovatsionnogo osvoeniya* (Uranium in the lakes of West Mongolia and cross-border region of Russia: recourses, source of accumulation, innovative reclamation routs). *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*. **2014**. 22, 429-436 (in Russ.).
- 2 Samoilov V.I., Saduakassova A.N. *Gidromineral'noe uransoderzhashchee syr'yo* (Hydromineral uranium-containing raw materials). *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten' = Mining informational and analytical bulletin*. **2015**. 15. 96-104 (in Russ.).
- 3 Khakimov N., Nazarov Kh.M., Mirsaidov I.U., Barotov B.B., Mirsaidov U. *O vozmozhnostyakh izvlecheniya urana iz rapy ozera Sasyk-Kul' Tadzhiqistana* (A note on the possible uranium extraction from Sasyk-Kul's natural brine in Tadzhiqistan). *Dokl. AN Tadzhiqistan = Tadzhiqistan Academy of Sciences reports*. **2011**. 54. 9. 769-773 (in Russ.).
- 4 Razykov Z.A., Bakulina G.K., Niyazmatova D.N., Belyaev A.P., Yunusov M.M. *Izvlechenie urana iz prirodnykh uransoderzhashchikh vod slozhnogo solevogo sostava Yagnob* (Uranium extraction from complex saline mixture Yagnob water). *Dokl. AN Tadzhiqistan = Tadzhiqistan Academy of Sciences reports*. **2002**, 45. 1. 60-65. (in Russ.).
- 5 Hammer U. T. *Saline lake ecosystems of the world*. Boston: Dordrech et al. USA. **1986**. 616. (in Eng)
- 6 Mingkuan Qin. *Current Progresses and Prospects on Unconventional Uranium Resources (UUR) of China*. *Technical Meeting on Uranium from Unconventional Resources*. 4 – 6 November 2009. Vienna, Austria. **2009**. – [electronic. resource]. 2009. URL: https://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/documents/RawMaterials/TM_Vienna_2009/presentations/9_QIN-CHINA.pdf (requirements date: 25.12.2015). (in Eng)
- 7 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), 530–536 (in Eng).
- 8 Khaitmetova N.Sh., Mambetova A.M., Dyusenbaeva A.A., Lapshina I.Z. *Ispol'zovanie fosfogipsa dlya khimicheskoi melioratsii zasolennikh pochv* (Phosphogypsum usage in the field of chemical amelioration of salinized soil). *VII Mezhdunarodnaya studencheskaya elektronnyaya nauchnaya konferentsiya «Studencheskii nauchnii forum – 2015»* (Students scientific forum – 2015). – [electronic resource]. Moscow, Russia. **2015**. – URL: <http://www.scienceforum.ru/2015/1129/10445> (requirements date: 27.12.2015) (in Russ.).
- 9 Musina U.Sh., Samonin V.V. *Uglerod-mineral'niy sostav shungitovakh porod Koksuskogo mestorozhdeniya Kazakhstana* (Carbon-inorganic composition of Koksus deposit's schungite rock). *Izvestiya SPbGTI (TU) = Proceedings of the SPbGTI (TU)*. **2013**. 19 (45). 39-41 (in Russ.).
- 10 Pat. 1349288 RU. *Sposob izvlecheniya urana iz razbavlenikh rastvorov* (Uranium recovery method from diluted solution). Zelenin V.I., Pakholkov V.S., Tsevin A.P., Khudyakov V.I. Opubl. **1987**, 40 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Гидроминералдық шикізат – мұхит, теңіз, көл және жер асты сулары – келешекте металдарды, соның ішінде уранды сорбциялық әдістермен бөліп алу көздері бола алады. Берілген жұмыста уранды құрамында 246 мкг/дм³ ураны бар жер асты суынан сорбциялау үшін Көксу кенорнының (Қазақстан) табиғи шунгиті, техногендік текті фосфогипс (Орталық Орал мыс балқыту зауыты, Ресей), олардың негізіндегі композиция және олардың түр өзгерту өнімдері қолданылды. Табиғи шунгитті түр өзгерту әдістері, фосфогипс және шунгит негізінде композиция алу, оларды түр өзгерту шарттары ұсынылған. Түр өзгертіштер ретінде мыс және никель гидроксидтері немесе мырыш гидроксиді, сонымен қатар трибутилфосфат пайдаланылды. Иониттердің сорбциялық сыйымдылықтарын арттыру үшін зерттелген түр өзгерту әдістерін пайдаланудың келешегі бағаланды. Эксперименталдық зерттеулердің көрсетуі бойынша түр өзгертілген шунгит түйіршіктендіруден кейін жер асты суынан сорбцияның сынамаданған динамикалық режимінде тек 66 % уранды бөліп алуға мүмкіндік береді. «Фосфогипс–шунгит» композициясының түсіршіктері және оларды түр өзгерту өнімдері динамикалық жағдайларда сорбентке ~ 82-ден ~95 % дейін уранды бөліп алуды қамтамасыз етеді. Сонымен қатар құрамында шунгиті бар сорбенттердің бірқатары алынып, сыналудан кейін уранды жер асты суынан сорбциялаудың статикалық режимінде уранды бөліп алу ~88-ден ~99,5 % дейін қамтамасыз етілді. Орнатылған тәуелділіктерді уранды өнеркәсіптік кәсіпорындардың шығаратын суларынан және гидроминералдық шикізат көздерінен уранды бөліп алу технологиясын әзірлеу кезінде қолдануға болады.

Түйінді сөздер: сорбция, уран, шунгит, фосфогипс, трибутилфосфатмыс, никель, мырыш гидроксидтері.

SUMMARY

Hydro-mineral raw materials – ocean, sea, lake and ground waters – are perspective sources for metals extracting particularly uranium by sorption. In presented research natural schungite of Koksus deposit (Kazakhstan), phosphogypsum – production waste of Mid-Ural copper-smelting plant (Russia), their composition and products of their modification were used for uranium extracting from the groundwater with uranium concentration 246 µg/L. Methods for schungite modification, obtaining the composition based on phosphogypsum and schungite and conditions of its modification are presented. Copper, nickel and zinc hydroxides, tri-butyl phosphate were used as modifying agents. Perspectives of researched modification methods using for ion-exchange materials' sorption capacity increasing are estimated. It was shown that modified schungite after granulation extracts from groundwater in dynamic condition only about 66 % of uranium. Grained “phosphogypsum-schungite” composition and products of its modification extract into sorbent from ~82 up to ~95 % of uranium in dynamic conditions. Besides, some of schungite-containing sorbents were produced and tested in static conditions for uranium sorption from the groundwater. Recovery degree into this sorbents in static conditions was from ~88 up to ~99.5 % of uranium. Results of work can be used in development of technology for uranium extraction from industrial waste waters and hydro-mineral sources.

Key words: sorption, uranium, schungite, phosphogypsum, tri-butyl phosphate, copper, nickel, zinc hydroxides.

Поступила 15.01.2016