

Жалгасулы Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПЛАСТОВЫХ ВОД

N. Zhalgasuly

STUDY ON PROPERTIES OF NATURAL ADSORBENTS FOR PURIFICATION OF THE FORMATION WATER

УДК: 622.272:622.349.5

В статье приводятся результаты исследований по очистке пластовых вод после подземного скважинного выщелачивания урана. Изучены химические, минералогические и сорбционные свойства бурого угля, гумата натрия, бентовиновой глины, а также шунгитсодержащих алюмосиликатов.

The article presents the results of research on the treatment of reservoir water after the in-situ leaching of uranium. The chemical, mineralogical, and sorption properties of brown coal, sodium humate, bentonite clay and aluminosilicates containing shungite are studied.

В настоящее время Республика Казахстан добывает около 17 тыс. тонн урана в год, а для удовлетворения растущих потребностей невозможно без освоения новых месторождений. По данным МАГАТЭ по запасам урана в недрах Казахстана занимает второе место в мире после Австралии. Причем 75,3 % запасов урана сосредоточено в месторождениях, относящихся к пластово-инфильтрационному типу, расположенных в крупнейшей на Евразийском континенте Шу-Сарысуской провинции и пригодных для отработки способом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ).

Подземное выщелачивание, возникшее как идея в 50-х годах XX-века в США в настоящее время является признанным методом добычи урана. С 1988 г. Практически весь уран, произведенный в РК был добыт этим способом.

Проведенные в ИГД им. Д. А. Кунаева исследования по очистке вод от тяжелых металлов показали, что природные материалы, такие как бентонитовая глина и бурый уголь могут быть применены для очистки пластовых вод после завершения добычи урана способом подземного скважинного выщелачивания.

Рекомендуемые материалы обладают, по данным проведенных исследований, достаточно высокой сорбционной способностью и, кроме того месторождения этих сорбентов расположены на территории Казахстана, в непосредственной близости от участков ПСВ. Это является немаловажным фактором при экономической оценке разработанной технологии, так как транспортировка является наиболее затратной статьей расходов.

В результате исследований была определена сорбционная емкость каждого сорбента. Сорбционная емкость исследуемых сорбентов в лабораторных условиях определялась при гранулометрическом составе угля класса до 5 мм, в интервале 0,1-0,05 мм, а бентонитовой глины от 0 до 1 мм. При этих

условиях было рассчитано количество природного сорбента, необходимого для очистки 1 л остаточного раствора по формуле:

$$q_{н.с.} = \frac{\sum C_{ост} - \sum C_{пдк}}{N}, \text{ г} \quad (1)$$

где $\sum C_{ост}$ - суммарная концентрация вредных компонентов в остаточном растворе, мг/л;

$\sum C_{пдк}$ - суммарная концентрация вредных компонентов согласно ПДК для питьевой воды, которая составляет 1000 мг/л;

N - максимальная сорбционная емкость природного сорбента, мг/г.

Из практических данных следует, что общая минерализация остаточных растворов после ПСВ может достигать 17000-30000 мг/л.

Таким образом, общее количество примесей, которые необходимо нейтрализовать до допустимого предела (ПДК) достигает 16000-29000 мг/г.

Результатами проведенных исследований установлено, что сорбционная емкость по сумме компонентов достигает 24,13 мг/г для бентонитовой глины и 24,16 мг/г для пиролизованного бурого угля. Для нейтрализации примесей, содержащихся в 1 л остаточного раствора необходимо ввести от 540 до 1208,3 г сорбента.

То есть, по результатам расчета соотношение Т:Ж будет близко 1:1÷1:2. При условии одноразового закачивания сорбента в пласт его агрегатное состояние будет близко к пастообразному. В этом случае создадутся определенные трудности, как движение по магистралям, сбой в работе насосной установки, учитывая склонность бентонитовой глины к набуханию при этом соотношении, образуется густой гель, который будет затруднено закачать в пласт.

В связи с вышеизложенным необходимо снизить массу сорбента, что можно достичь, увеличивая его активность. Известно, что вещества в тонко дисперсном состоянии становятся более химически активными. Чисто физические процессы измельчения, связанные с приложением механических сил, становятся причиной химических реакций или изменения реакционной способности. Активизированные измельчением минеральные вещества, характеризуется высокой сорбционной способностью. Механоактивация стимулирует эмиссию электронов, увеличивает свободную поверхность вещества. Поскольку за счет механоактивации повы-

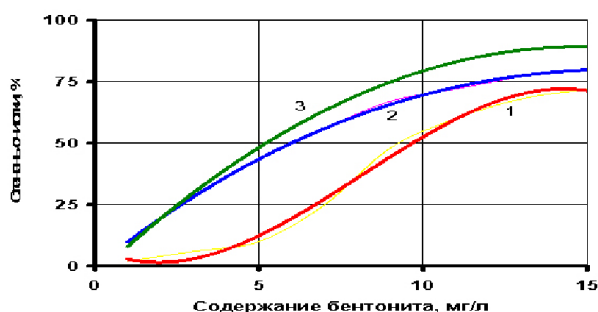
шается реакционная и сорбционная способность, то количество сорбента может быть значительно снижено. При этом снижается вязкость суспензии, облегчается процесс продвижения их по магистрали к насосу и далее в пласт.

Как показали исследования по сорбции тяжелых металлов и сульфат-иона из модельных растворов бентонитовой глиной Шукуроевского месторождения и пиролизованном буром углем измельченными до крупности 25 мкм позволили установить, что оптимальное количество бентонита и угля для сорбции тяжелых металлов может составить 15 мг/л. При этом степень очистки для свинца, меди и цинка составляет соответственно 83-92%, 98,8-80%, 72-66%, а концентрация сульфат-ионов снижается до 33,8-37,3 % (таблица 1 и рисунок 1).

Таблица 1

Степень очистки растворов активированными природными сорбентами

Вид сорбента	Время сорбции, мин.	Степень очистки, %, по			
		Pb	Cu	Zn	Σ SO ₄
Пиролизированный бурый уголь Т:Ж=1:2	5	81,5	89,4	25,0	30,6
	20	87,9	95,8	48,50	33,4
	30	89,4	96,8	53,5	33,5
	45	90,6	97,8	59,5	33,7
	60	92,0	98,8	66,0	33,8
Бентонитовая глина, Т:Ж=1:2		0	0	0	0
	5	67,0	52,5	29,0	33,8
	20	69,0	55,5	32,0	35,4
	30	70,0	58,0	44,0	36,0
	45	70,5	66,5	55,7	36,6
	60	83,0	80,5	71,2	37,3



1-свинец, 2- цинк, 3 – медь

Рис. 1. Зависимость степени очистки растворов от тяжелых металлов и количества сорбента

Математическая обработка полученных результатов позволила установить следующие эмпирические зависимости степени очистки растворов от тяжелых металлов от количества сорбента:

$$Pb.\delta = -0,4256\delta^2 + 12,607\delta - 4,1815 \quad (2)$$

$$R^2 = 1$$

$$Zn.y = -\frac{2}{107}x^4 - 0,0004x^3 + 0,0313x^2 + 0,9036x$$

$$R^2 = 0,9996$$

$$Cu.y = -\frac{1}{105}x^4 - 0,0022x^3 + 0,1022x^2 + 0,1002x^2 + 0,377x + 8,2562$$

$$R^2 = 0,9988$$

Приведенные данные экспериментальных исследований показывают, что в результате механоактивации количество сорбента может быть снижено до 15 мг/л. При таком количестве сорбента в воде соотношение Т:Ж может составить 1:60000, то есть, в пласт можно будет закачивать достаточно подвижную суспензию.

Гумат натрия выделенный из бурого угля месторождения Киякты, представляющий собой высокоактивное темноокрашенное порошкообразное вещество был исследован для очистки пластовых вод.

Она обладая высокой реакционной способностью за счет большой удельной поверхности (280-620 м²/г), в силу неоднородности структуры и поливалентности, взаимодействует с ионами тяжелых металлов путем ионного обмена, поверхностной адсорбции, комплексообразования и коагуляции.

Показатель устойчивости образующихся металлоорганических комплексов зависит от рН, что связано в определенной степени с наличием фенол-гидроксильных (-ОН) и карбоксильных (-СООН) групп и их реакционной способностью.

Ионизация как карбоксильных, так и фенольных гидроксигрупп протекает многоступенчато, в связи с этим реакционная способность гумата натрия в зависимости от реакции среды различна.

Так, например, количество групп – СООН, способных к обменной реакции с катионами при рН=4-6, равна 219,7, при рН= 8,2 – 378,5. Следовательно, способность к катионному обмену карбоксильных групп повышается в большей степени в нейтральной и щелочной среде, а способность фенольных групп проявляется при значениях рН= 9,5-10,0 и выше.

Результаты исследований, приведенные в таблице 2, подтвердили наши предположения. Как видно из таблицы, степень очистки воды от ионов тяжелых металлов достигает 95% .

Из представленных в таблице данных следует, что гумат-натрия может быть использован для очистки воды от ионов тяжелых металлов. Склонность к анионному обмену и снижению рН растворов не проявляет. Преимущество перед исследованными сорбентами гумата-натрия заключается в том, что этот реагент не требует специальной подготовки, а именно измельчения активации.

Таблица 2

Кинетика процесса взаимодействия ионов-примесей с гуматом натрия

Продолжительность контакта, мин.	Концентрация примесей в воде, мг/л		Степень очистки воды, % от тяж. металлов
	Cu	Zn	
0	5,2	6,5	-
10	2,75	3,4	47,0
20	1,87	2,34	63,5
30	0,64	0,79	87,7
60	0,37	0,45	92,8
90	0,33	0,3	95,5

Определение количества вредных компонентов в остаточных растворах и количество природных сорбентов, необходимого для деминерализации пластовых вод и анализ полученных результатов приводят к следующим выводам и рекомендациям:

- гранулометрический состав любого сорбента не должен превышать пределов 100-25 мкм, что обуславливается размером каналов фильтрации подстилающих пород;

- поскольку за счет механоактивации повышается реакционная и сорбционная способность, то количество сорбента может быть значительно снижено. При этом снижается вязкость суспензии, облегчается процесс продвижения их по магистрали к насосу и далее в пласт.

Учитывая вышесказанное, при подготовке природных сорбентов к введению в пласт в виде суспензии нами исследован процесс измельчения и определена зависимость гранулометрического состава от времени измельчения; проведен подбор оптимального соотношения Т:Ж для получения устойчивой суспензии; исследована активность измельченного сорбента.

Проведенные исследования по очистке от тяжелых металлов показали, что природные материалы, такие как бентонитовая глина и бурый уголь могут быть применены для очистки пластовых вод после завершения добычи урана способом ПСВ.

Выводы:

1. Исследованы сорбционные свойства ранее не исследованных органоминеральных пород месторождений Казахстана, бурых углей, бентонитовых глин, сланцевых углеродосодержащих алюмосиликатов.

2. Оценены химические и сорбционные свойства окисленного бурого угля месторождения Киякты, который склонен к сорбции тяжелых металлов, но не очищает воду от сульфат-ионов, что объясняется его химическим составом.

3. Бентонитовая глина месторождения Шукурой обладает высокими сорбционными свойствами как по отношению к катионам, так и к анионам и обеспечивает очистку воды от примесей до 95%.

4. Оценены сорбционные свойства сланцевых углеродосодержащих алюмосиликатов. Установлено, что сорбционная емкость этого сорбента не велика и обеспечивает степень очистки воды до 40- 70 %.

5. Исследованы условия активации ископаемого угля. Установлено, при термообработке угля при температуре 500-600 °С его активность увеличивается, что позволяет очистить воду от примесей до 98-99 %, в том числе и от сульфат-ионов.

6. Установлено, что гумат натрия, выделенный из бурого угля проявляет высокую химическую активность вступает в реакции с ионами тяжелых металлов, образует прочные комплексные металлоорганические соединения. Образование коагулянтов с анионами-примесями приводит к снижению концентрации их в воде и степень очистки достигает до 100%.

Выполненные эксперименты позволяют сделать вывод, что наиболее эффективными природными сорбентами из исследованных являются бурый уголь, подвергнутый пиролизу и бентонитовая глина, а бурый уголь в природном виде не поглощает сульфат-ион, а шунгитосодержащие алюмосиликатные сланцы имеют низкую сорбционную способность.

Литература

1. Забазнов В.Л., Языков В.Г., Петров Н.Н. и др. Геотехнология урана на месторождениях Казахстана. Алматы: ТОО «Эверон», 2001. – 442 с.
2. Петров Н.Н., Языков В.Г., Аубакиров Х.Б. и др. Урановые месторождения Казахстана (экзогенные). – Алматы: Ғылым, 1995. – 264 с.
3. Дауренбеков С.Д., Нестеров Г.П., Аманкулов Е.С. Гидрогеологическое обеспечение работ по ПСВ// Актуальные проблемы урановой промышленности; сб. докладов III - Междун. научн. – практ. конф. – Алматы, 2005.- С.344-349.
4. Забазнов В.Л., Абдульманов И.Г., Файзуллин М.И. и др. Геоэкология подземных вод при отработке урановых месторождений методом сернокислотного подземного выщелачивания. Москва; МГРИ, 1996. – 131 с.

Рецензент: д.т.н. Усманов С.Ф.