

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы Диканбаевой Айжан Косыбаевны на тему «Разработка технологии получения сульфата магния на основе переработки отходов производства хризотил-асбеста» представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072000-«Химическая технология неорганических веществ»

Актуальность темы. Техногенные отходы хризотил-асбестовых производств давно представляют интерес для ученых как магниевое сырье, так как содержат до 45,0% MgO и до 45% SiO₂. Эти техногенные отходы образуются в процессе обогащения горных пород, то есть производства из них хризотил-асбеста. Они в основном состоят из гидросиликатов магния, которые имеют слоистую структуру. В породах преобладают эти типы, относящиеся к группе серпентинитов (хризотил, антигорит, лизердит).

Проблема утилизации отходов хризотил-асбестового производства в Казахстане относится к группе важных вопросов, не решенных до настоящего времени. За последние 65 лет производства хризотил-асбеста на Житикаринском руднике местная обогатительная фабрика (АО «Костанайские минералы») переработала 310 млн. тонн асбестовой руды. Выход товарного асбеста в нем составляет 6-7%, остальное (около 300 млн. т.) направляется на специальные полигоны площадью сотни гектаров как отход производства. Исследования показали, что эти отходы оказывают вредное воздействие на окружающую среду. Геолого-промысловое поле Житикары в основном состоит из серпентинизированных периодитов, дунитов и серпентинитов. Помимо хризотила, эти породы известны высоким содержанием магния, железа, хрома, никеля и кобальта.

В настоящее время существует несколько способов и рекомендаций по технологической переработке техногенных отходов производства хризотила-асбеста. Большинство предлагаемых способов направлено на извлечение магниевой части из остатка кислотной обработки. Имеющиеся данные из литературы о технологиях кислотной обработки отходов отличаются друг от друга только типами используемых кислот или технологическими режимами процесса. Кроме того, в научно-исследовательских работах, направленных на переработку серпентинитовых отходов, основной целью является максимально полное извлечение магния из них. Однако, несмотря на многочисленные и многоплановые исследования до сих пор нет промышленно освоенной технологии переработки этих техногенных отходов. Среди причин, препятствующих использованию предлагаемых способов и технологических схем в промышленности, можно отметить следующие: необходимость термической обработки отходов для переработки; длительность процесса извлечения магния и многостадийность очистки получаемых продуктов от ионов металлов (Fe, Al, Ni, Co, Ca и др.) и кремния. В предлагаемых технологиях для извлечения максимального

количества магния используют избыток кислот сверх необходимого количества.

Еще одной причиной актуальности темы исследования является то, что техногенные отходы хризотил-асбестового производства на среднем уровне являются экологически опасными. Безопасность этих отходов в настоящее время ограничивается их накоплением в специальных хранилищах отходов в виде техногенного массива. Такая ситуация сложилась и на Житикаринском месторождении хризотил-асбеста (Костанайская область). Основная причина – отсутствие оптимальной и экономически эффективной технологии их переработки. А магний и его соединения (оксид магния, гидроксид магния и его соли - сульфат магния, нитрат магния, хлорид магния и др.) относятся к веществам, широко применяемым в различных отраслях промышленности. Они используются в производстве стальных, огнеупорных, резиновых, технических и полимерных изделий, а также в кожевенной, химической, пищевой, фармацевтической, нефтегазовой и других отраслях промышленности. Необходимо отметить, что качественных месторождений магниевых руд в Казахстане нет. Поэтому создание физико-химических основ новых инновационных технологий переработки и внедрение их в производство является делом большой важности и актуальности. Одной из ценных солей, обладающих множеством полезных свойств, является сульфат магния.

Целью работы является исследование закономерности процессов взаимодействия пылевидного серпентинитового отхода и серной кислоты, разработка физико-химических основ технологии получения сульфата магния из техногенного отхода обогащения хризотила.

Задачи исследования. Для достижения цели исследования были решены следующие научные задачи:

- определение химического, минерального и гранулометрического состава пылевидных техногенных отходов, образующихся в ходе технологических процессов обогащения хризотила в АО «Костанайские минералы»;

- термодинамическое и экспериментальное исследование закономерностей стехиометрического взаимодействия техногенного отхода с серной кислотой, определение кинетических параметров его растворения в кислоте;

- разработка физико-химических основ и параметров экономически эффективной технологии получения сульфата магния из серпентинитового отхода, соответствующего по качеству требованиям нормативных документов (ГОСТ);

- разработка принципиальной схемы комплексной технологии переработки серпентинитового отхода хризотилового производства, пригодной для получения сульфата магния и дорожно-строительного материала в виде стабилизирующей добавки и оценка технико-экономической эффективности технологии;

- проведение испытаний опытных образцов сульфата магния дорожно-строительного материала (стабилизирующей добавки) на соответствие требованиям нормативных документов в областях их применения в специализированных аккредитованных лабораториях.

Методы исследования. При выполнении работы были применены современные физико-химические методы исследования и анализа исходных и конечных продуктов: ИК-Фурье-спектроскопия (Shimadzu JR Prestige-21); рентгенофазовый анализ (ДРОН-3 и D8ENDEAVOR «Bruker»); дифференциальный анализ (Q-DERIVATOGRAPH) и электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом. Изучение процессов взаимодействия опытных образцов отходов с кислотой проведены в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, термометром и средствами контроля pH. При обработке результатов экспериментальных исследований использованы методы математического моделирования и статистической обработки данных.

Объекты исследований. Пылевидные серпентинитовые отходы хризотил-асбестового производства АО "Костанайские минералы", полученный сульфат магния и кремниевый остаток после выщелачивания.

Предметом исследований являются процессы взаимодействия пылевидных отходов производства хризотила и серной кислоты, физико-химические основы технологии получения сульфата магния из серпентинсодержащих материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- физико-химические свойства пылевидного серпентинитового отхода и закономерности его взаимодействия с растворами серной кислоты;
- влияние температуры предварительной термической обработки техногенного отхода на процесс растворения его в сернокислых растворах;
- физико-химические основы и особенности предлагаемой технологии получения сульфата магния из техногенного серпентинитового отхода;
- технология комплексной переработки техногенного отхода, позволяющая получение сульфата магния и дорожно-строительного материала, соответствующих по качеству требованиям действующих нормативных документов;
- технико-экономическое обоснование технологии получения сульфата магния на основе хризотил-асбестового отхода.

Основные результаты исследования:

- показано, что серпентины, являющиеся основой пылевидного отхода хризотилового производства, могут быть использованы в различных отраслях промышленности и техники, в том числе в качестве источника для получения соединений магния.
- показано, что использование растворов содержащих 0,4-0,5 СНК серной кислоты позволяет извлекать 40-50% магния от его общего количества в отходе с коэффициентом использования серной кислоты до 98%.
- получены фундаментальные ИК-спектроскопические и рентгенографические данные исследования процесса трансформации

силикатного составляющего серпентинита в кремнезем в системе «серпентинит-серная кислота».

- определена кажущаяся энергия активации взаимодействия серпентинитового отхода и серной кислоты, равная около 45,0 кДж/моль, что означает протекание процесса взаимодействия с диффузионным контролем.

- определены основные физико-химические параметры технологии получения сульфата магния на основе серпентинитового отхода:

- гранулометрический состав отхода-0,104-0,074 мм;
- растворы, содержащие - 0,4-0,5 СНК H_2SO_4 по отношению к количеству магния в отходе, при соотношении жидкость/твердое, Т:Ж=4:1; температура, t° -80°-90°С; продолжительность процесса – 25-30 мин.

- показана возможность использования нерастворимого кислотного остатка для получения стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси, на данный способ получения стабилизирующей добавки получен патент РК.

- разработана принципиальная схема комплексной переработки пылевидного серпентинитового отхода производства хризотила с получением сульфата магния и стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичного асфальтобетона.

- испытано качество полученных продуктов ($MgSO_4$ и стабилизирующей добавки) на соответствие требованиям нормативных документов (ГОСТ-ов) определением физико-химических и физико-механических показателей в специализированных аккредитованных лабораториях.

- рассчитано, что количество сульфата магния, получаемого на основе ежегодно образующихся (3000 т/г) пылевидных серпентинитовых отходов в АО «Костанайские минералы», позволит потребителям данного продукта в Казахстан экономить 68 668 750 тенге в год.

Обоснование новизны и важности полученных результатов:

- на основе результатов исследований предложена новая концепция технологии переработки, позволяющая использовать 50% стехиометрически необходимого количества серной кислоты и довести коэффициент использования кислоты до 95-98 % при использовании кислотного метода выщелачивания магния из серпентинита;

- определены легко- и труднорастворимые компоненты отхода и структурные магнийсодержащие фрагменты в молекулярном строении серпентинита. Установлено что к легкорастворимым относятся присутствующие в небольшом количестве в составе отхода MgO и бруситовый фрагмент (слой) в строении серпентинита (в общей сложности - 50% Mg от общего в отходе), трудноизвлекаемый магний находится во фрагменте $Mg(OH)_2Si_2O_5$ молекулярного строения серпентинита (50% Mg от общего в серпентините).

- найден способ получения дорожно-строительного материала из кислотонерастворимого остатка, после выделения сульфата магния. Полученная стабилизирующая добавка для щебеночно-мастичного

асфальтобетона испытана в аккредитованной лаборатории «КазДорНИИ», показано, что по физико-механическим показателям добавка соответствует требованиям ГОСТ 3105-2002-стабилизирующая добавка. На разработанный способ получения стабилизирующей добавки из отхода производства хризотила-асбеста получен патент №35566 Республики Казахстан;

- показана возможность создания новой технологии комплексной переработки серпентинитовых техногенных отходов, которая может быть реализована путем получения сульфата магния и дорожно-строительного материала из кремнеземистого кислотнорастворимого остатка.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей количественного взаимодействия серпентинита и серной кислоты, механизма трансформации силикатного составляющего гидросиликата магния в кремнезем при обработке их растворами серной кислоты. Практическая значимость заключается в том, что показана возможность получения сульфата магния и дорожно-строительного материала на основе комплексной переработки серпентинитового отхода производства хризотила.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Работа выполнена в рамках темы плана кафедры «Химическая технология неорганических веществ» ЮКГУ им.М.Ауезова на 2016-2020 г.г. №Б-16-02-03 по направлению научно-исследовательской работы «Разработка инновационных технологий получения минеральных удобрений и солей из природного сырья и техногенных отходов различных производств».

Принцип достоверности. Научные данные диссертации основаны на результатах, полученных проведением экспериментальных работ и физико-химических исследований с применением современных исследовательских оборудований и приборов. Работы связанные с термодинамическими расчетами, математическим моделированием и обработкой данных выполнены с использованием компьютерных технологий.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 10 научных работ, в том числе: 2 статьи в международных научных изданиях, входящих в базу данных «Scopus», 2 статьи в журналах, рекомендованных КОКНВО, 4 статьи - в сборниках международных и республиканских конференций, получен 1 патент РК на изобретение.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации:

1. Статья «Influence of structural and molecular features of chrysotile on interaction within acid-chrysotile system» в журнале “RASAYAN Journal of Chemistry” - подготовка обзора и анализ данных, получение и обработка результатов.

2. Статья «Researching of sulfuric acid leaching of magnesium from serpentines» в журнале “News of the academy of sciences of the republic of Kazakhstan Satbayev university, series of geology and technical sciences” - подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.

3. Статья «Изучение структурных изменений механо-термоактивированного серпентинита» в журнале «Вестник ВКТУ» - получение и обсуждение экспериментальных данных.

4. Статья «Переработка отходов производства хризотил-асбеста как фактор экологической безопасности окружающей среды» в журнале «Вестник ВКТУ» - подготовка обзора и анализ литературных источников.

5. Статья «Physico-chemical characteristics of Production wastes of chrysotile asbestos from the Zhitikara deposit» в сборнике International Conference of Industrial Technologies and Engineering (ICITE 2018), M.Auezov SKSU - получение и обсуждение экспериментальных данных.

6. Статья «Разработка технологии переработки отходов производства хризотил-асбеста в промышленные соединения магния» в сборнике «Труды X международного Беримжановского съезда по химии и химической технологии» - получение и обсуждение экспериментальных данных, подготовка обзора литературных источников.

7. Статья «ИК-спектроскопические исследования структурных изменений, происходящих в отходах хризотил-асбеста при термообработке» в сборнике «Труды университета КарГТУ» - подготовка обзора литературных данных.

8. Статья «Environmental and Technological aspects of acid treatment of serpentinite wastes from chrysotile-asbestos mining and processing» в журнале «International journal of engineering research and technology» получение и обсуждение экспериментальных данных, подготовка обзора литературных источников.

9. Тезис «Характер количественного взаимодействия хризотил-асбеста и серной кислоты» в международном молодежном научном форуме «Ломоносов - 2020» МГУ - описание и представление экспериментальных данных и результатов анализов.

10. Патент на «Способ получения стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичной и асфальто-бетонной смеси» - поиск и анализ аналогов и прототипа, получение экспериментальных данных.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа представлена на 103 страницах, содержит 18 таблиц, 24 рисунка и 3 приложения. Список использованных источников включает 171 наименование.