

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті

ӘОЖ: 502.175:622.367.6

Қолжазба құқығында

САТИМБЕКОВА АСЕМ БАЗАРОВНА

**«Қостанай минералдары» АҚ территориясының экологиялық жағдайын
жақсарту мақсатында хризотил-асбест қалдықтарынан өңдеп магний
тұздарын алу**

6D073100 – Қоршаған ортаны қорғау және өмір тіршілігінің қауіпсіздігі
мамандығы бойынша

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер
т.ғ.т.к., доц. Бекаулова А.А.
т.ғ.д., проф. Ауешов А.П.
х.ғ.д., проф. Ивахнюк Г.К.

Қазақстан Республикасы
Шымкент, 2024

МАЗМҰНЫ

| | |
|--|----|
| НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР | 5 |
| АНЫҚТАМАЛАР | 6 |
| БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР | 7 |
| КІРІСПЕ | 8 |
| 1 ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТТІ БАЙЫТУДАН KEЙІН ПАЙДА БОЛАТЫН ҚАЛДЫҚТАРДЫҢ ҚАЙТА ӨНДЕЛУІ МЕН ОЛАРДЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ӨМІР ТІРШІЛІК ҚАУІПСІЗДІГІНЕ ЫҚПАЛЫ МӘСЕЛЕЛЕРІН ТАЛҚЫЛАУ | 15 |
| 1.1 Асбесттің экологиялық қауіпсіздігінің факторлары мен оны алу және байыту кезінде түзілетін қалдықтарды өңдеу әдістеріне талдау | 15 |
| 1.2 «Қостанай минералдары» АҚ құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдықтардың түзілуі, құрамы және сандық сипаттамалары | 16 |
| 1.2.1 Жітіқара қаласы, хризотил-асбест кен орны мен «Қостанай минералдары» АҚ-ның сипаттамалары | 16 |
| 1.2.2 Асбесттің өмір тіршілік қауіпсіздігі мен қоршаған ортаға әсерін талдау | 19 |
| 1.3 Асбестпен жұмыс істеуді реттейтін халықаралық келісімдер және ұлттық заңнамалар | 23 |
| 1.3.1 Халықаралық келісімдер | 23 |
| 1.3.2 Қазақстанның ұлттық заңнамасы | 24 |
| 1.4 Хризотил-асбестті өндіру мен байытуда түзілетін қалдықтарды қышқылдық әдіспен өңдеу | 25 |
| 1.4.1 Тұз қышқылы әдістері | 26 |
| 1.4.2 Күкірт қышқылы әдістері | 31 |
| 1.4.3 Азот қышқылы әдістері | 33 |
| 1.5 Хризотил-асбест талшықтарының беттік қабатының олардың канцерогендік қасиеттеріне әсері туралы зерттеулер | 34 |
| 1.6 бөлім бойынша тұжырым | 36 |
| 2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ МЕН НЫСАНДАРЫ | 38 |
| 2.1 Зерттеудің нысаны | 38 |
| 2.2 Химиялық талдау мен зерттеу әдістері | 40 |
| 3 ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТТІ БАЙЫТУ БАРЫСЫНДА ТҮЗІЛЕТІН, ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ҚАУІПТІ ШАҢТӘРІЗДІ АСБЕСТҚҰРАМДАС ҚАЛДЫҚТЫ ТЕРМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУ ЖӘНЕ МАГНИЙ ТҰЗДАРЫН АЛУ АРҚЫЛЫ КӘДЕГЕ ЖАРАТУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ | 43 |
| 3.1 Шаң тәрізді асбестқұрамдас қалдықты термиялық жолмен залалсыздандыруды зерттеу | 43 |
| 3.2 бөлім бойынша тұжырым | 51 |
| 3.2.1 Күкірт қышқылымен өңдеу кезінде хризотил-асбесттің молекулалық құрылымында болатын өзгерістерді химиялық және физикалық әдістермен зерттеу | 51 |

| | |
|---|----|
| 3.2.2 Химиялық әдіспен тәжірибелік зерттеу | 51 |
| 3.2.3 Күкірт қышқылы ерітінділерінің әсерінен хризотил-асбест құрылымында болатын өзгерістерді ИҚ-спектроскопиялық және рентгенофазалық зерттеу | 58 |
| 3.2.4 Хризотил-асбесттің қышқылдық ыдырауы және залалсыздану механизмі | 64 |
| 3.3 Құрамында асбесті бар қалдықтарды байыту барысында түзілетін шаң тәрізді қалдықтардан магний тұздарын алудың физико-химиялық негіздері | 68 |
| 3.3.1 Шаң тәрізді қалдықтың химиялық, минералогиялық және гранулометриялық құрамын анықтау | 68 |
| 3.3.2 Термо- және механоактивация кезінде шаң тәрізді қалдықтың физико-химиялық қасиеттерінің өзгеруін зерттеу | 70 |
| 3.3.2.1 Термо- және механикалық өңдеудің шаң тәріздес қалдықтың құрылымдық өзгерісіне әсерін ИК-Фурье әдісімен зерттеу | 71 |
| 3.3.3 Шаң тәрізді қалдықтың құрамындағы негізгі компоненттерінің минералды қышқылдармен өзара әрекеттесулерін термодинамикалық зерттеу | 72 |
| 3.3.4 Шаң тәрізді қалдықтың минералды қышқылдармен өзара әрекеттесу үрдісін және магнийді бөліп алу шығымына әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу | 73 |
| 3.4 Шаң тәрізді қалдықтардан магний тұздарын өндіру және сапалық көрсеткіштерін талдау | 80 |
| 3.4.1 Шаң қалдықтарынан магний тұздарын өндіру әдістерін зерттеу нәтижелері | 80 |
| 3.4.2 Магний тұздарын алу әдісі | 84 |
| 3.4.3 Магний тұздарын алу үшін құрамында магний бар ерітінділерді өңдеу және олардың химиялық параметрлерін анықтау | 84 |
| 3.4.4 Шаң тәрізді қалдықты қайта өңдеу үшін жасалған сұлба бойынша алынған магний тұздарының сапа көрсеткіштерін бағалау және сынау | 86 |
| 3.5 «Қостанай минералдары» АҚ-ның құрамында асбесті бар шаң тәрізді қалдықты магний тұздарына қайта өңдеу мен залалсыздандырудың экологиялық-экономикалық тиімділігін бағалау | 87 |
| 3.5.1 Құрамында хризотил-асбесті бар қалдықтардың қоршаған ортаға әсері | 87 |
| 3.5.2 Асбестқұрамдас шаң тәрізді қалдықты төменгі концентрациялы қышқылмен өңдеу және залалсыздандыру артықшылықтары | 87 |
| 3.5.3 Шаң тәрізді қалдықты магний тұздарына қайта өңдеу мен оны залалсыздандырудың өндірістік схемасы | 90 |
| 3.5.4 Шаң тәрізді қалдықты магний тұздарына қайта өңдеу мен оны залалсыздандыру әдісінің экологиялық-экономикалық тиімділігін есептеу | 91 |
| ҚОРЫТЫНДЫ | 94 |
| ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ | 98 |

| | |
|---|-----|
| ҚОСЫМША А – Серпентинитті қайта өңдеу тәсіліне ҚР патенті | 106 |
| ҚОСЫМША Ә – Магний сульфатын ($MgSO_4$) сынау хаттамасы | 107 |
| ҚОСЫМША Б – Магний хлоридін ($MgCl_2$) сынау хаттамасы | 108 |
| ҚОСЫМША В – Магний нитратын ($Mg(NO_3)_2$) сынау хаттамасы | 109 |
| ҚОСЫМША Г – Сертификат | 110 |

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі нормативтік құжаттарға сәйкес сілтемелер жасалған:

Қазақстан Республикасының экология кодексі. Қазақстан Республикасының 2021 жылғы 2 қаңтардағы № 400-VI ҚРЗ Кодексі;

Қазақстан Республикасының Экология, геоэкология және табиғи ресурстар министрінің 2021 жылғы 10 наурыздағы №63 бұйрығы;

«Өндіріс және тұтыну қалдықтарын жинауға, пайдалануға, қолдануға, залалсыздандыруға, тасымалдауға, сақтауға және көмуге қойылатын санитариялық-эпидемиологиялық талаптар» санитариялық қағидаларын бекіту туралы Қазақстан Республикасы Денсаулық сақтау министрінің м.а. 2020 жылғы 25 желтоқсандағы № ҚР ДСМ-331/2020 бұйрығы;

МЕМСТ 3118-77 Реагенттер. Тұз қышқылы. Техникалық сипаттамалар;

МЕМСТ 4204-77 Реагенттер. Күкірт қышқылы. Техникалық сипаттамалар;

МЕМСТ 4461-77 Реагенттер. Азот қышқылы. Техникалық сипаттамалар;

ТУ 2141-016-32496445-00 7 сулы магний сульфаты (магний сульфаты);

МЕМСТ 2184-2013 Техникалық күкірт қышқылы. Техникалық сипаттамалар;

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі анықтамаларға сәйкес сілтемелер қолданылған:

Экологиялық қауіпсіздік – табиғи орта мен адам өмірінің шаруашылық немесе басқа да әрекеттерден, табиғи немесе техногендік сипаттағы және оның салдарынан болуы мүмкін зиянды әсерлерден қорғалған күйі.

Қоршаған ортаға зиянды әсер – шаруашылық және басқа да әрекеттер салдарынан қоршаған орта сапасының келеңсіз өзгерістерге ұшырауы.

Қалдықтардың қауіптілік класы – қоршаған ортаға зиянды әсерінің дәрежесін көрсететін қалдықтың экологиялық қауіптілігінің сипаттамасы.

Қалдықтарды орналастыру объектілері – түрлі өндіріс қалдықтарын жинау, сақтау және жою үшін арналған арнайы құрылымдар мен алаңдар.

Полигондар – бұл қалдықтарды көму үшін арнайы жабдықталған алаңдар.

Қоймалар – бұл қалдықтарды сақтау үшін арнайы жабдықталған орындар.

Қалдықтардың жиналуы – экологиялық және экономикалық тиімділікті қамтамасыз ету мақсатында қалдықтарды жинау, сақтау және өңдеу процесі.

Қалдықтарды залалсыздандыру – бұл экологияны қорғау, табиғи ресурстарды үнемдеу және адам денсаулығын сақтау үшін қажет үрдіс.

Асбестқұрамдас қалдықтар – бұл асбестті өндіру, байыту, қайта өңдеу немесе асбест негізіндегі материалдарды қолдану барысында пайда болатын қалдықтар мен шаңдар.

Канцерогендік – қауіпті ісік дамуына жағдай жасайтын заттардың қасиеті.

Серпентинит – бұл негізінен серпентин минералдарынан (лизардит, хризотил, антигорит) тұратын метаморфтық жыныс.

Үйінділер - тау жыныстары мен жартылай борпылдақ жыныстардың қоспасы.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

| | |
|-------|--|
| ХЕҰ | –Халықаралық еңбек ұйымы |
| РФТ | –рентгендік фазалық талдау |
| ДТТ | –дифференциалды термиялық талдау |
| ЭМС | –сканерлі электрондық микроскоп |
| ХА | –хризотил-асбест |
| СҚМ | –стехиометриялық қажетті мөлшер |
| МЭҰ | –минералды әмбебап ұнтақ |
| ИҚС | –инфрақызыл спектроскопия |
| х.т | –химиялық таза |
| а.т | –анализ үшін таза |
| МПР | –жазық аралық қашықтық |
| МШШ | –мүмкін шектік шоғыр |
| ШРК | –шекті рұқсат етілген концентрация |
| АЖ | –аршылған жыныстар |
| ШТҚ | –шаң тәрізді қалдықтар |
| ТМТ | –техногендік минералдық түзілімдер |
| АЕК | –айлық есептік көрсеткіш |
| МЕМСТ | –Мемлекеттік стандарт |
| Go | –Гиббс энергиясы, кДж |
| Қ : С | –жүйедегі қатты және сұйық фазалардың қатынасы |
| PMg | –магнийдің алыну дәрежесі,% |
| pH | –ортаның қышқылдығы |
| d | –ерітінді тығыздығы, г/см ³ |

КІРІСПЕ

Қарастырылып отырған ғылыми мәселенің қазіргі күйін бағалау. Қазіргі кезде, минералдық ресурстарды кешенді және рационалды пайдалану, хризотил-асбест өндіруші мекемелер үшін болашақта даму бағытындағы ең маңызды мәселелердің біріне айналып отыр [1]. Әрбір жер қойнауын пайдаланушылар алдында пайдалы компоненттерді өндіру мен қайта өңдеуді минималды экономикалық шығынмен және қоршаған ортаға төменгі экологиялық салмақ түсіру жағдайында жүргізу мәселелері тұр. Мұндай мәселе, тек «Қостанай минералдары» АҚ-да ғана емес, сонымен қатар дүние жүзіндегі барлық жер қойнауын пайдаланушыларға тән деуге болады.

Тау-кен байыту кәсіпорындарында асбест кенін өндіру және байыту кезінде қалдықтардың екі түрі пайда болады: аршу жыныстары (өндіру қалдықтары) және байыту қалдықтары – шаң тәрізді қалдықтар - минералды әмбебап ұнтақ (МӘҰ). ҚР Экологиялық кодексінің 286-бабының 2-тармағына сәйкес қауіптілік деңгейі айқындалмаған аршылған жыныстар мен байыту қалдықтары, өндіріс және тұтыну қалдықтарымен жұмыс істеу кезіндегі экологиялық талаптар техногендік минералдық түзілімдерге қолданылмайды.

Химиялық құрамы жағынан бұл қалдықтар Mg силикаттарына жатқызылады және қолдануға жарамды. Техногенді қалдықты полигондарға орналастыру кезінде, құрамында 1% асбест бар болғандықтан шаң тәрізді қалдық экологиялық бақылауда және тексеру органдары тарапынан қатаң түрде қадағалауда болады.

Құрамында асбест бар қалдықтармен жұмыс істеу мәселесі тек Қазақстан үшін ғана емес, асбест кен орындары бар барлық елдер үшін айтарлықтай маңызды болып табылатындығымен айқындалады.

АҚШ, Канада, Үндістан, ОАР, Қытай және басқа елдерде де хризотил-асбест өндірісі бар [2]. Сондықтан да, хризотил-асбест өндірісінен шығатын қалдықтарды залалсыздандыру мен қайта өңдеу мәселелері экологиялық қауіпсіздік, денсаулық сақтау және тұрақты даму тұрғысынан халықаралық деңгейде маңызды болып табылады. Құрамында асбест бар қалдықтарды сақтау арнайы бөлінген полигондарда немесе объектілерде жүзеге асырылады. Жүздеген млн тонна жинақталған қалдықтар (шаң тәрізді қалдық) өмір тіршілік қауіпсіздігі мен қоршаған ортаға аса қауіпті болып есептелінеді. [3,4].

Хризотил-асбестті ірі өндірушілерінің бірі болып табылатын «Қостанай минералдары» АҚ полигондарында ондаған млн. тонна өндіріс қалдықтары жинақталған [5]. Бұл қалдықтардың қоршаған орта мен адам денсаулығына қауіптілігінен басқа, олар 40-45% MgO, 40-45% SiO₂, темір, алюминий, никель сияқты минералды компоненттерді қамтиды [6]. Сол себепті де, хризотил-асбест қалдықтары магний көзі ретінде ғалымдардың көптен бері қызығушылығын тудырып келеді. Қазіргі уақытта осы қалдықтарды қайта өңдеу сұлбаларының бірнеше нұсқалары белгілі және ұсынылуда. Олардың көпшілігі қалдықтардың магнезиялық компонентін қышқылмен өңдеу арқылы бөлуге бағытталған [7]. Бұл зерттеулердің және осы кездегі белгілі

технологиялық сұлбалардың бір-бірінен айырмашылығы қолданылатын қышқылдың түріне, үрдістердің тәртібіне, сондай-ақ өнімді пайдаланудың мүмкін салаларына қатысты. Жүргізілген зерттеулердің көптігіне қарамастан, осы уақытқа дейін өнеркәсіпке енгізілген немесе осы қалдықтарды қажетке жарату технологиялары жоқ екенін атап өткен жөн. Ал, хризотил-асбестті байыту кезінде түзілетін, экологиялық тұрғыдан ең қауіпті болып есептелетін, құрамында 1%-ға дейін асбест бар шаң тәрізді қалдықтарды химиялық әдістермен залалсыздандыру бағытындағы зерттеулер жүргізілмеген деуге болады.

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс - «Қостанай минералдары» АҚ хризотил-асбестті өндіру және байыту барысында түзілетін құрамында 1,0% асбест бар шаң тәрізді қалдықты қоршаған орта үшін зиянсыз күйге айналдырумен қатар, олардан бір мезетте өндірістік маңызы бар магний тұздарын алудың технологиялық шешімдері мен әдістерін жасауға арналған.

Тақырып таңдаудың негізі болып шаң тәрізді қалдықтың физико-химиялық қасиеттерін кешенді түрде зерттеу нәтижелері болды.

Бастапқы мәліметтер болып хризотил-асбест минералы талшықтарындағы канцерогендік қасиет көрсетуге жауапты компоненттерді анықтауға арналған зерттеу нәтижелері болды.

Ғылыми – зерттеу жұмыстарын жүргізу қажеттілігі. «Қостанай минералдары» АҚ-да шоғырланған өндіріс қалдықтарын, оның ішінде экологиялық қауіптілігі жоғары, құрамында 1,0%-ға дейін асбест бар шаң тәрізді қалдықты залалсыздандырумен қатар, олардан магний қосылыстарын алып, кәдеге жарату жолдарын іздестіруден туды.

Зерттеу тақырыбының жоспарланған ғылыми – техникалық деңгейі туралы мәліметтер. Шаң тәрізді қалдықты залалсыздандырумен қатар, олардан бір мезгілде магнийдің өндірістік маңызды қосылыстарын алуды қамтамасыз ете алатын өндірістік схемасын жасау, қалдықтың минералды қышқылдармен өзара әрекеттесу үрдісі кезіндегі олардың беттік қабаттарында жүретін физико-химиялық өзгерістерді, сонымен қатар, олардан магний иондарының шайылуының технологиялық режимдерін анықтау бойынша жүргізілген зерттеу нәтижелеріне негізделуі жұмыстың ғылыми-техникалық деңгейі жоғары екендігін көрсетеді.

Патенттік ізденістер туралы мәліметтер. Шаң тәрізді қалдықты залалсыздандыру мен оны кәдеге жарату жолдарын іздестіру барысында, хризотил-асбесттің канцерогенді қасиеттерін төмендету және жалпы өндірістік қалдықтарын қайта өңдеу бойынша КСРО, Канада, Жапония, РФ сияқты елдер бойынша соңғы елу жылдық тереңдікте патенттік зерттеулер жүргізілді. Ізденіс нәтижелері зерттеу нысаны бойынша осы кездегі жағдайды бағалауға, жүргізілген зерттеулердің деңгейін анықтауға, белгілі патенттердің құндылық жақтарымен бірге кемшіліктерін байқауға, ең бастысы жұмысты дұрыс жолға бағыттауда маңызы болды.

Ғылыми зерттеудің метрологиялық қамтамасыз етілуі жөніндегі ақпарат. Диссертациялық жұмыс халықаралық заңнамалық метрология

ұйымының ресми терминологиясына негізделіп орындалды. Тәжірибелік жұмыстар мен зерттеулер мемлекеттік тексеруден өткен және қолданыстағы құрал-жабдықтармен жүргізілді. Олардың дәлдік класы зерттеу мен инженерлік мақсаттарға сәйкес келетін және «Өлшемдердің біртұтастығын қамтамасыз ету туралы Заңның» талаптарына сәйкес болып табылады. Функционалдық және графикалық тәуелділіктерді сипаттау үшін СИ жүйесі қолданылды.

Диссертациялық жұмыстың өзектілігі. Хризотил-асбесттің канцерогендік белсенділігі тәжірибелік зерттеулермен дәлелденген жайт екені белгілі. Алайда, оның биологиялық, сонымен қатар, канцерогендік әрекеттерін туғызатын себептерді айқындау бағытында әлі де болса түсініксіз жерлері көп деп есептеледі. Хризотил-асбест талшықтарында канцерогендік қасиет беруге жауапты ретінде оның өлшемі, беріктілігі және организмде ұзақ уақыт сақталу қабілеттіліктерін атайды. Соңғы уақыттарда, осыған байланысты талшықтардың беттік қабатының қасиеттері мен биологиялық белсенділігі арасындағы байланысты зерттеуге баса назар аударылуда. Хризотил-асбесттің беттік қабатын әртүрлі заттарды пайдаланумен өңдеу барысында оның канцерогендік қасиеті өзгеріске ұшырайтыны анықталған. Зерттеулер негізінде талшықтардың биологиялық белсенділігі олардың беттік қабақтарының физико-химиялық, құрылымдық, беттік заряд сияқты факторлармен тығыз байланысты екендігі туралы мәліметтер айтыла бастады.

Қазіргі кезде, хризотил-асбест өндірісіндегі экологиялық болжамды қауіптің алдын алу қажеттілігі, ондағы өндіріске қатысты жұмысшылардың денсаулықтарына келетін қатерлерден сақтау үшін барлық елдерде хризотил-асбест өндіруде туындайтын зиянды мүмкіндіктерді азайтудың балама жолдарын іздестіру жұмыстары белсенді түрде жүргізілуде. Асбест түзуші элементтерден туындайтын патологиялық кейбір аурулар, тек таукен өндірісінде істейтін жұмыскерлерге ғана қатысты емес екендігі, сонымен қатар, сол өндіріске жақын орналасқан елді-мекендердегі халыққа да әсері болатындығы.

Хризотил-асбест қалдықтарын қайта өңдеу мақсатындағы ғылыми-ізденіс жұмыстары, осы уақытқа дейін тек олардан маңызды магний компонентін бөліп алу мақсатында ғана жүргізіліп келді. Оларды залалсыздандыру, қалдықтың беттік қабатын физика-химиялық өзгерістерге қышқылдық өңдеу арқылы жету мүмкіндіктері қарастырылмады. Оған көп жағдайда, құрамында асбест бар қалдықтарда магнийдің көп мөлшерде ($MgO - 40 \text{ мас.}\%$) болуы да түрткі болды деуге болады. Осыған байланысты құрамында асбесті бар өндіріс қалдықтарын залалсыздандырумен қатар, олардан бір мезгілде магнийді, оның маңызды қосылыстарын бөліп алуды қамтамасыз ететін жолдарды іздестіру қазіргі кезде осы саланың өзекті мәселесі болып табылады.

«Қостанай минералдары» АҚ-ның хризотил-асбестті байыту процесі кезінде пайда болатын құрамында 1% асбесті бар шаң тәрізді қалдықтар экологиялық тұрғыдан қауіпті болып есептеледі. Осы қалдықтардың өміртіршілік қауіпсіздігі мен қоршаған ортаға зиянды әсерін азайту үшін

балама әдістер ретінде қышқылдық өңдеудің мүмкіндіктері зерттеліп, талданды.

Диссертациялық жұмыс М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің бюджеттік ғылыми зерттеу жоспарына сәйкес орындалды, онда Б-16-04-03 шифрымен белгіленген №1 тақырып аясында «Табиғи шикізаттар мен әртүрлі өнеркәсіп қалдықтарын пайдалана отырып, экологиялық тұрғыдан таза минералды тыңайтқыштар мен тұздарды өндіруге арналған термохимиялық процесстерді әзірлеу» атты зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Зерттеудің нысаны: Жітіқара кен орнын пайдаланушы «Қостанай минералдары» АҚ хризотил-асбесті байыту барысында түзілетін шаң тәрізді асбест құрамдас қалдықтары.

Зерттеу пәні: «Қостанай минералдары» АҚ-ның хризотил-асбесті байыту барысында түзілетін шаң тәрізді қалдықтарды экологиялық тұрғыдан тиімді және қауіпсіз қайта өңдеу әдістерін зерттеуге бағытталған.

Зерттеудің мақсаты

- хризотил-асбест өндірісіндегі экологиялық қауіпті қалдықтың адам өмірінің қауіпсіздігіне және қоршаған ортаға зиянды қасиеттерінен арылту технологиясын әзірлеу;

- шаң тәрізді қалдықты қоршаған орта үшін экологиялық зиянсыз жағдайға келтіру;

- қышқылдық өңдеу әдістерін қолдана отырып, залалсыздандырумен бірге, өңдеудің экономикалық тиімділігін арттыру мақсатында қалдықтан магний тұздарын алу мүмкіндіктерін қарастыру.

Зерттеудің міндеттері

- хризотил-асбесттің негізгі қасиеттері және олардың адам өмірінің қауіпсіздігіне және қоршаған орта компоненттеріне әсері туралы деректерді талдау және жалпылау;

- «Қостанай минералдары» АҚ –да асбест кендерін байыту нәтижесінде пайда болатын құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдықтардың (МӨҰ) сапалық және сандық құрамын бағалау;

- құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдықтардың физикалық және химиялық қасиеттерін теориялық және тәжірибелік тұрғыда зерттеп, сондай-ақ оларды зиянсыз күйге келтірудің қышқылдық өңдеу әдістерін әзірлеу;

- шаң тәрізді қалдықтарды қоршаған орта үшін зиянсыз күйге келтіруді қамтамасыз ете отырып, магний тұздарын алуды көздейтін қышқылдық өңдеудің экологиялық және экономикалық тиімді технологиясын ұсыну.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы

Хризотил-асбест өндірісінің экологиялық тұрғыдан зиянды шаң тәрізді қалдықтарын, олардың молекулалық құрылымын қышқылдық өңдеу әдісі арқылы залалсыздандырудың ғылыми негіздемелері және осы процесс барысында магний тұздарын алуға мүмкіндік беретін технологиялық шешімдер жиынтығы ұсынылды:

- алғаш рет хризотил-асбест құрылымының (концерогендік қасиетке ие) 650-750°C аралығында термиялық ыдырауға ұшырайтындығы мен бұзылуының рентгенографиялық зерттеу нәтижелері мен дәлелдері;

- алғаш рет «Қостанай минералдары» АҚ-ның хризотил-асбест өндірісінің шаң тәрізді қалдықтарын қоршаған орта мен өмір тіршілік қауіпсіздігі тұрғысынан алынған ғылыми мәліметтері;

- алғаш рет қалдықтың молекулалық құрылымына байланысты болып келетін зиянды қасиеттерін қышқылдық өңдеумен бұзу арқылы залалсыз күйге көшіру жағдайының ИҚ-спектроскопиялық және рентгенографиялық әдістер көмегімен алынған дәлелдемелері;

- алғаш рет қалдық пен күкірт қышқылының өзара мөлшерлік әрекеттесуінің анықталған заңдылықтары;

- қалдықтан магнийдің бастапқы мөлшерінің 50%-ын бөліп алу мен оны залалсыз күйге көшіруді қамтамасыз ететін технологиялық үрдістердің табылған оңтайлы өлшемдері;

- қалдықты залалсыздандырумен қатар, бір мезгілде алынатын магний тұздарының ағымдағы қолданыстағы нормативтік құжаттар талаптарына сай сапалық көрсеткіштерін және экономикалық тиімділігін қамтамасыз етуде табылған әдістері.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы. Серпентиниттер мен бейорганикалық қышқылдардың өзара әрекеттесуінің жаңа заңдылықтары анықталды. Анықталған заңдылықтар басқа магний гидросиликат минералдарының қышқылдармен өзара әрекеттесу реакцияларын зерттеуде пайдаланыла алады.

Хризотил-асбестті өндірудің және байытудың экологиялық қауіпті қалдықтарын кәдеге жарату бойынша жүргізілген қолданбалы зерттеулердің нәтижелері, олардан магнийдің сульфат, хлорид және нитраты сияқты нарықтық құндылықтары бар өнеркәсіптік маңызды қосылыстарын алу мүмкіндіктерін анықтады. Оларға асбест өндіретін кәсіпорындардың экологиялық және өндірістік-экономикалық қызығушылықтары бар, өйткені олардың өндіріс аумағында қоршаған ортаға экологиялық қауіпті, құрамында асбест бар қалдықтардың көп мөлшерде жинақталуы. Жинақталған және өндіріс барысында түзіліп жатқан құрамында асбест бар қалдықтарды кәдеге жаратудың ұсынылып отырған әдісі оларды залалсыздандырумен қатар, кәсіпорындарда шығарылатын өнім ассортиментін әртараптандыруға мүмкіндік береді.

Ұсынылған шаң тәрізді қалдықтың қышқылдық өңдеу схемасы бойынша алынған магний сульфатының ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) сапасы М. Әуезов атындағы ОҚУ-

нің «Сапа» сынақ орталығында сынақтан өткізілді. Сынақ нәтижесі алынған магний сульфаты негізгі сапалық көрсеткіштері бойынша қолданыстағы нормативтік құжаттарға (ТУ 2141-016-32496445-00, ТУ 400069905-043-2012) сәйкес көрсеткіштеріне өте жақын және алынған тұзды әртүрлі мақсатқа, сонымен қатар, тамшымалы суғаруда тыңайтқыш ретінде қолдану мүмкіндігі мол. Шаң тәрізді қалдықтан магний тұздарын алу әдісіне ҚР патенті алынды (Қосымша А). Жұмыс бойынша ғылыми тұжырымдар, қорытындылар және ұсыныстардың дәлдігі мен дұрыстығы зертханалық және өндірістік жағдайларда жүргізілген зерттеу нәтижелерімен толықтай расталған.

Жұмыс нәтижелерінің практикалық қолданысқа енгізілуі
Диссертацияның зерттеу нәтижелері Scopus дерекқорларында тіркелген халықаралық ғылыми басылымдарда 4 мақала жарық көрді.

1. «International Journal of Engineering Research and Technology» журналында: Environmental and Technological Aspects of Acid Treatment of Serpentinite Waste from Chrysotile Asbestos Mining and Processing;

2. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences журналында: Environmentally friendly and resource-saving technology for disposal of dusty asbestos-containing wastes and production of magnesium salts;

3. Green Processing and Synthesis журналында: Nature of serpentinite interactions with low-concentration sulfuric acid solutions.

4. Molecules журналында: The thermal Activation of Serpentinite from the Zhitikarinsky Deposit (Kazakhstan)

ҚР БҒМ БҒБК ұсынған журналдарда 3 ғылыми мақала жарық көрді.

1. Д.Серикбаев атындағы ШҚМТУ хабаршысында: а) Изучение структурных изменений механо-термоактивированного серпентинита; б) Переработка отходов производства хризотил-асбеста как фактор экологической безопасности окружающей среды;

2. Букетов атындағы ҚМТУ, «Университет еңбектері» атты республикалық журналында: ИК-спектроскопические исследования структурных изменений происходящих в отходах хризотил-асбеста при термообработке.

Халықаралық және Республикалық конференция жинақтарында 3 мақала баяндалып, басылымға шығарылды:

1. Proceesing V International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2018 журналында: Physico-Chemical Characteristics of Production Wastes of Chrysotile Asbestos from the Zhitikara Deposit;

2. Региональный вестник Востока. Өскемен қ, «Берел» баспасы ғылыми журналында: Жітіқара кен орнының хризотил-асбест кендерін өндіру мен қайта өңдеудің қоршаған ортаға нақты әсері;

3. «Интернаука» баспасы. Proceedings of the LXI International Multidisciplinary Conference «Recent Scientific Investigation». ғылыми конференциясында: «Environmental conditions of life and health of the population of Zhitikara and employees of Kostanay minerals JSC».

Диссертациялық жұмыс бойынша Санкт Петербург мемлекеттік технологиялық институтында (техникалық университет), ғылыми

тағлымдамадан өту кезінде «Қоршаған ортаны инженерлік қорғау» кафедрасында жұмыстар орындалып, оң баға алынды.

Қорғауға ұсынылатын ғылыми қағидалар

1) құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдықтың физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері;

2) құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдық пен тұз, күкірт, азот қышқылдарының өзара әрекеттесу процестерін зерттеу нәтижелері;

3) қышқылдық өңдеу барысында хризотил-асбесттің молекулалық құрылымында жүретін өзгерістердің ИҚ-спектроскопиялық және рентгенофазалық зерттеулерінің нәтижелері;

4) экологиялық қауіптілігі жоғары, құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдықты залалсыздандырумен қатар, олардан бір мезгілде магний қосылыстарын алуды қамтамасыз ететін қышқылдық өңдеудің схемасы;

5) «Қостанай минералдары» АҚ шаң тәрізді қалдықты қайта өңдеудің қоршаған ортаға зиянды әсерлерін төмендету және бір мезгілде магний тұздарын алу бойынша жасалынған ұсыныстардың экологиялық-экономикалық тиімділігін бағалау.

Автордың жеке үлесі әдебиеттерді мұқият зерттеп, барлық ғылыми жұмыстарды реттеп, патенттеу үшін зерттеулер жүргізіп, ғылыми кеңесшінің нұсқауымен тәжірибелік жұмыстарды сапалы орындау, тәжірибелік нәтижелерді жиналған деректер бойынша талдау, өңдеу, зерттеу нәтижелерін жинақтап, жалпы қорытындыларды шығару болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың көлемі мен құрылымы кіріспе бөлімнен, үш тараудан, қорытынды бөлімнен, әдебиеттер тізімі мен қосымшалардан тұрады. Жұмыс 110 бетте ұсынылған, оның ішінде 11 кесте, 46 сурет, 111 әдебиеттер тізімі бар.

1 ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТТІ БАЙЫТУ КЕЗІНДЕ ПАЙДА БОЛАТЫН ШАҢ ТӘРІЗДІ ҚАЛДЫҚТАРДЫҢ ҚАЙТА ӨНДЕЛУІ МЕН ОЛАРДЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ӨМІР ТІРШІЛІК ҚАУІПСІЗДІГІНЕ ЫҚПАЛЫ МӘСЕЛЕЛЕРІН ТАЛҚЫЛАУ

1.1 Асбесттің экологиялық қауіпсіздігінің факторлары мен оны алу және байыту кезінде түзілетін қалдықтарды өңдеу әдістеріне талдау

Хризотил-асбест талшығының қасиеттері: суда ерімейді, механикалық беріктілігі өте жоғары (беріктілігі 3000 МПа), меншікті ауданы – 20 м²/г, химиялық құрамы тұрақты, адсорбциялық қабілеттілігі жақсы, шіруге тұрақты (бактерияларды ұстау қабілеті, зиянды заттар мен радиациялық сәулеге қарсы), электрөткізгіштігі төмен, сілтілерге қарсы тұрақтылығы жоғары (рН=9,1-10,3), қышқылдық ортада ыдырайды, сыну көрсеткіші $N_{\text{сын}}=1,53-1,57$. Хризотил-асбест талшығының меншікті салмағы 2,4-2,6 г/см³, тұз қышқылындағы ($d=1,19$ г/см³) 4 сағат қайнатудан кейінгі массасы 55-56% құрайды [8].

Сондықтан хризотил-асбестті өндірушілер байыту қалдықтарынан бағалы компоненттерді, мысалы магнийді, никелді және т.б. бөліп алу арқылы өндірісті диверсификациялау тиімді деп санайды [1,б. 20].

Хризотил-асбест ($3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – магний гидросиликаты, яғни химиялық құрамы бойынша организмге қауіпсіз компоненттерден тұрады. Хризотил-асбест кристалдары өте ерекше құрылымға ие, олар өте жұқа қабаттардан тұратын ұзындығы 2-3 см болып келетін фибриллдерден тұрады. Мұндай кристалдар - мақта талшықтары сияқты жұмсақ, алайда олар бейорганикалық материал болғандықтан, хризотил-асбест талшықтары отқа жанбайды және жоғары температураға төзімді. Хризотил 1700°C температурада балқиды [9].

Хризотил-асбест асбестцементті материалдар өндірісінде (асбестцементті конструкциялар, отқа төзімді текстиль материалдары, жылу изоляторлары, автомобиль, авиациялық, химиялық өндірістерде және т.б.) кең қолданысқа ие. Хризотил-асбесттің басты артықшылығы, оның оң қасиеттерін қайталай алатын табиғатта басқа аналогтарының болмауы.

Құрамында асбест бар қалдықтардың уыттылығы бойынша жіктелуі.

«Уақытша өндірістік қалдықтардың жіктеуішіне және өндірістік қалдықтардың уыттылық класын анықтау жөніндегі №4286-87 нұсқаулық» бойынша, құрамында асбест бар барлық қалдықтар 3-ші және 4-ші уыттылық классына жіктеледі [10].

3-ші қауіптілік класы (орташа қауіпті): асбест қалдықтары; асбест маталары, зығыр мата, иірілген жіптер мен талшықтар, тЫғыздаушы материалдар мен оларға қатысты бөлшектер.

4-ші қауіптілік класы (төмен қауіпті): макулатура, картон мен олардан жасалған бұйымдар; рубероид және битуммен сіңдірілген қағаздар; асбестцементті қалдықтар; қиыршық тас, асфальт-бетон және құм қиыршықтас қоспалар; тежегіш жастықшалар мен ілінісу дискілерінің қалдықтары; резеңке

асбесттен жасалған бұйымдар; талшықтар, асбест резеңке манжеттер, асбест шаңы.

1.2 «Қостанай минералдары» АҚ құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдықтардың түзілуі, құрамы және сандық сипаттамалары

1.2.1 Жітіқара қаласы, хризотил-асбест кен орны және «Қостанай минералдары» АҚ-ның сипаттамалары

Жітіқара қаласының климаты өте континентальді - қысы суық, аяз, жазы ыстық, құрғақ болып келеді. Қыс айларында ауаның ең төменгі температурасы жиі $-30-36^{\circ}\text{C}$ дейін төмендейді, жазда максималды температура $+35+40^{\circ}\text{C}$ құрайды. Жел режимінің негізгі белгілері – шаңның шығуы, яғни, карьердің және үйіндінің ашық беттерінен пайда болады да, қоршаған ортаны ластайды. Жылына орта есеппен 30 күн суық кезеңде тұман байқалады. Тұманның орташа ұзақтығы тәулігіне 4 сағатты құрайды. Жауын-шашынның аз мөлшерде болуы қолайсыз фактор болып табылады, себебі шаңның ауа атмосферасына көтерілуі жоғарылайды. 2020 жылдың 1 қазанына қала халқы 34 292 адамды құрады. Қала аумақтарын аудандарға бөле отырып, қаланы аудандастыру картасы 1-суретте келтірілген.



1-Солтүстік аймақ; 2-Теміржол аймағы; 3-Оңтүстік-батыс аймағы; 4-Өндірістік аймақ

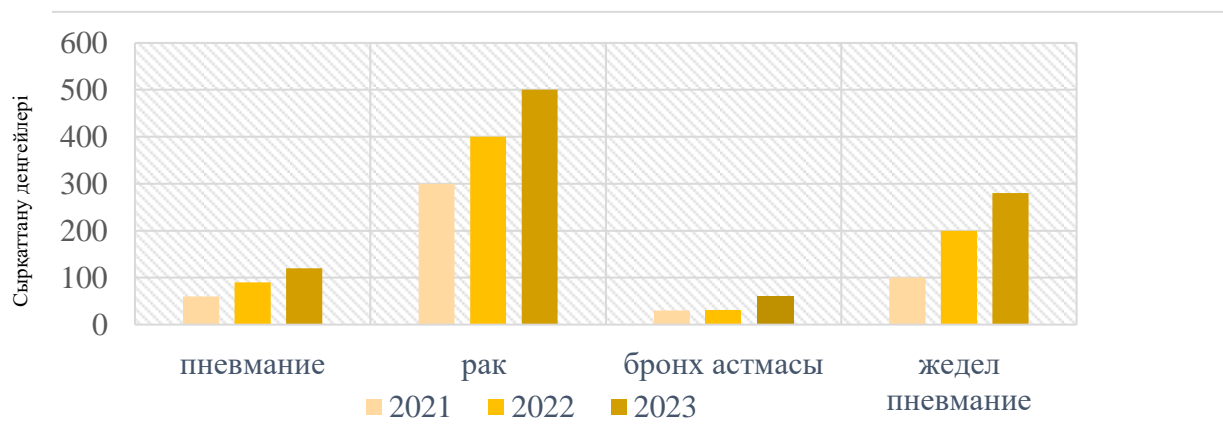
Сурет 1 – Жітіқара қаласын жалпы аудандастыру сұлбасы

Қала бойынша қоршаған ортаның фондық ластануы негізінен қолданыстағы тас үйінділерінің, карьердің, кен қоймаларының, қалдық үйінділерінің, қосалқы цехтардың, хризотил-асбестті байыту кезінде пайда болатын шаң тәрізді қалдықтардың, қолданыстағы автомобиль жолдарының шығарындыларымен анықталады.

Хризотил асбестті өндіру және байыту орындарындағы атмосфералық ауа - әртүрлі көздердің ұйымдастырылған және ұйымдастырылмаған шаң шығарындыларымен ластанады. Қоршаған орта сапасының төмендеуі Жітіқара қаласы халқының денсаулық жағдайына және оның өмір сүру ұзақтығына кері

әсер етуде. Карьер және байыту орындарының жұмыс аймақтары, сондай-ақ қала халқы салыстырмалы түрде қолайсыз жерде орналасқан. Бұл ауаның шандануы мен ластануы, сонымен қатар пайдалы қазбалар өндірілетін жерлерге жақын орналасқан және сол мекемеде жұмыс жасайтын ауданның жергілікті тұрғындарына қауіп төнуде.

Ұйымдастырылмаған топқа - ашық қазбалардың, үйінділердің, қоймалардың, тау-кен өндірісінің барлық технологиялық тізбегі бойынша шаңның бөлінуі жатады. Кен өндірісіндегі ластаушы заттардың атмосфераға шығуына ықпал ететін негізгі әрекеттер: бұрғылау жұмыстары, жару операциялары, қазу және тиеу жұмыстары, карьерлік автотранспортпен тасымалдау, аршылған жыныстар мен байыту қалдықтарының үйінділерін қалыптастыру, кендердің қайта тиеу пункттерін ұйымдастыру және тозаңдандыру. Үйінділердің бетінен ағатын жауын-шашын түрлері тау жыныстарының массасы арқылы сүзіледі, ең алдымен жер үсті су айдындары мен су ағындарын ластайды. Биосфераның осы элементтеріне кешенді әсер ету нәтижесінде өсімдіктердің, жануарлар мен адамдардың тіршілік ету ортасына едәуір экологиялық ауыртпалық түсіреді [11]. Яғни, қолайсыз табиғи және техногендік шаң тәрізді қалдық маңында және жалпы қалада тұратын халықтың әл-ауқаты мен денсаулығына кері әсерін тигізетіні сөзсіз, осы тұрғыда Жітіқара қаласы бойынша тұрғындардың сырқаттанушылық көрсеткіштерінің соңғы үш жылға арналған медициналық және статистикалық деректер негізінде мәліметтері алынды.



Сурет 2 - Жітіқара қаласы бойынша 2021-2023жж сырқаттанушылық деңгейі

2-суретте тыныс алу жолдары ауларымен қатар, рак ауруларымен сырқаттанушы адамдар санының өсуі, яғни, онкологиялық аурулардың көбеюі байқалады.

Кен орны ҚР, Қостанай облысы, Жітіқара қаласында орналасқан. Қолданыстағы карьердің ұзындығы – 3,7 км, ені – 0,8 км, тереңдігі – 250 м (жобалық – 640 м). Хризотил-асбесттің рудадағы орташа мөлшері 4,5-5,5%-ды құрайды, негізгі минералдары – хризотил, лизардит, антигорит. Жыныстың 60%-ға дейінгі бөлігі серпентиниттерден тұрады.

Жітіқара кен орнының қоры В+С категориясы бойынша 32549,4 мың тонна асбест талшығына тең [12].

«Қостанай минералдары» АҚ – Қазақстан Республикасындағы хризотил рудасын өндіретін жалғыз кәсіпорын. Бұл мекеменің шикізаттық базасы – Жітіқара хризотил кен орны. Аталмыш кен орын хризотил қоры бойынша әлемде 5-ші орынға ие. Қазіргі уақытта бұл комбинат «Қостанай минералдары» АҚ деген атаумен белгілі және оның жобалық өндірістік қуаты жылына 640 мың тонна хризотил-асбест өндіруге бағытталған. «Қостанай минералдары» АҚ қазіргі таңда заманауи, жоғары механикаландырылған тау кен-байыту кәсіпорны болып табылады. Комбинат өнімдері Қазақстан мен ТМД елдерінде, сондай-ақ алыс шетелдерде (Вьетнам, Қытай, Бразилия және басқалар) тұрақты сұранысқа ие. Кен байыту фабрикасы хризотилдің 3-6 тобына жататын, МЕМСТ бойынша 12 маркасын шығарады.

Компанияның хризотил-асбест өндіру бойынша жобалық қуаты 603,8 мың тоннаны құрайды. Қазіргі кезде (2020-2022 ж.ж.), орташа өндірілетін 210,7 мың тонна хризотил-асбесттің (3-6 тобы) 4,2%-ы ішкі нарыққа, ал қалғаны алыс-жақын шетелдерге: Өзбекстан (2020ж. – 35%), Индия (2019ж. – 34,2%), Түріменстан (2019ж. – 3,97%), Шри-Ланка (2019ж. – 4,1%), Қытай (2019ж. – 5,5%), сонымен қатар Тәжікстан, Қырғызстан, Украина, Азербайжан сияқты елдерге экспортталады [12,с. 14].

2021ж. байыту комбинатының қуаты хризотил-асбест бойынша қуаттылығы 250 мың тоннаға жетті, сәйкесінше 14,9 млн. тонна тау массасы қайта өңделген. Зауыттың негізгі өндіріс орындары 1965-1974 жылдар аралығында салынып, пайдалануға берілді. 1993 жылдың қыркүйегінде зауыт ашық акционерлік қоғамға айналды. 1997 жылы компаниядағы мемлекетке тиесілі акциялар пакетін сатуға тендер жарияланды. Қазақстандық «Айна Компани» компаниясы тендердің жеңімпазы және сәйкесінше негізгі акционер атанды. 2000 жылы ол «Қостанай минералдары» АҚ-ның 88% акцияларына иелік ететін және зауытты басқаратын ТОО «Pole Co» (Қазақстан, Алматы) компаниясының меншігіне ауыстырды және комбинатты басқарады [13].

Кен орнының бастапқы қоры 1074 миллион тонна кенді құрады. 1992 жылдың аяғында қорлардың 32,5%-ы өңделді, қалған қорлар 724,9 млн тоннаны құрады. Кендегі асбест мөлшері 3,88% құрайды. Бұл көрсеткіш асбесттің кенде қаншалықты көп екенін анықтайды. 1992 жылдың соңында кен қорларын қайта есептегеннен кейін қалдық қорлары 705,3 миллион тоннаға дейін азайды. 2000 жылдың аяғындағы есептеу бойынша кен орнының қалған қорлары 684 миллион тоннаны құрады.

Кәсіпорын жылына 200 мың тоннадан астам хризотил-асбест өндіреді. Өндірілетін хризотил-асбесттің 90%-ы шетелдік нарықтарға шығарылады, ал 10% -ы ішкі нарықта тұтынылады.

«Қостанай минералдары» АҚ-ның негізгі өнімі – 4 топтағы және 15 маркалы хризотил асбесті. Асбесттің әр партиясы белгілі бір маркамен белгіленеді, ол оның құрамындағы асбест тобының мазмұнына негізделген. асбест сортын анықтайтын негізгі фактор – оның талшықтарының орташа

ұзындығы, нөлден бастап, ұзын талшықты сорттар үшін бастапқы сандар (0,1,2 және т.б) беріледі, ал алтыншы және жетінші сандар қысқа талшықты сорттарға жатқызылады. Асбест ұзын талшықты болған сайын сорттары қымбатқа түседі.

Компанияның асбест өндірудегі қосымша құны шамамен 2%-ды құрайды. Бұл көрсеткіш асбесттің 7-ші топтағы сорттарымен, шатыр дайындауда қолданылатын қиыршық тас пен ұнтақ ұсынылған.

Қазақстанда асбест өндіретін өз кәсіпорны болғанына қарамастан, республикада асбестті пайдалану қазіргі таңда өте төмен деңгейде, ал «Қостанай минералдары» АҚ негізінен өнімді экспорттауға бағытталған. Бұл компания әлемдік нарыққа асбест жеткізетін ірі жеткізушілердің бірі болып табылады, оның экспорты хризотилді асбесттің барлық халықаралық жеткізілімдерінің 9%-ын құрайды. Құрамында асбест бар қалдықтарды сақтау арнайы бөлінген орындарда немесе объектілерде жүзеге асырылады.

1.2.2 Асбесттің өмір тіршілік қауіпсіздігі мен қоршаған ортаға әсері

Асбест (актинолит, амозит, антофиллит, хризотил, крокидолит және тремолит) адамдар үшін канцерогендік қауіптіліктің 1-ші тобына жатқызылған [14,15]. Сонымен қатар, асбест канцерогенездің индукторы және промоутері бола алады.

Биологиялық, оның ішінде оның талшықтарының адам мен жануарлар организміне енуі кезіндегі канцерогендік белсенділігінің табиғатын түсіндіретін хризотилді асбесттің қасиеттерін ғылыми зерттеу ұзақ уақыт бойы жүргізіліп келеді.

Қазіргі уақытта асбесттің сан алуан түрлері, соның ішінде хризотилдің адам денсаулығына кері әсер ететіні туралы мәліметтер жеткілікті мөлшерде жинақталған. Негізгі анықталған факт: тыныс алу жүйесіне енгенде асбест «асбестоз» деп аталатын өкпе фиброзын тудырады.

Адамның асбестпен жұмыс жасауы қоршаған ортадағы ластанған ауадан алынған талшықтарды, сондай-ақ құрамында асбест бар қалдықтардың көмілген жерлерімен (полигондарын) қоса, осындай ластану көздеріне жақын ауаны жұтқанда пайда болады. Асбесттің барлық формалары, соның ішінде хризотилді асбест тек фиброгендік қасиеттерге ғана емес, сонымен қатар канцерогендік потенциалға ие. Асбестпен байланысты бірқатар онкологиялық аурулар белгілі, олардың ішінде өкпенің қатерлі ісігі және плевра мен перитоний мезотелиомасы сияқты қауіпті аурулар [16]. Асбест шаңымен үнемі байланыста болатын адамдарда осы қатерлі ісіктерден болатын өлімнің эпидемиологиялық қаупі анықталған [17-23]. Асбест сонымен қатар РФ денсаулық сақтау министрлігі бекіткен құжат бойынша адамдарға канцерогенді заттар мен өнімдер және тұрмыстық факторлар тізіміне енгізілген [24]. Асбест, кейбір зерттеулерге сәйкес [25], барлық жерде ауаны ластайтын заттардың қатарына жатады. АҚШ-тың 50 қаласында жүргізілген патологиялық зерттеулер тұрғындардың барлығының дерлік өкпесінде асбест талшықтары бар екенін анықтады.

Асбесттердің, оның ішінде хризотил-асбесттің биологиялық және канцерогендік белсенділігін зерттеуге арналған жұмыстардың көп қырлы болуына қарамастан, асбесттердің канцерогендік әсер ету механизмі әлі күнге дейін түсініксіз [26].

Хризотил-асбестке қатысты бірқатар ұсыныстар мен гипотезалар бар, оның канцерогенділікке жауап беретін қасиеттерінің арасында көбінесе хризотил-асбест талшықтарының мөлшері, химиялық тұрақтылығы, денеде болу ұзақтығы және т. б. жатады [27]. Асбест канцерогенозын түсіндіретіндердің ішінде ондағы бластомогенді заттарды, атап айтқанда, ең қауіпті заттардың бірі деп танылған бензопиренді сіңіру және талшықтар бетіне тасымалдау қабілетімен байланыстырады [28-31]. Бұл еңбектерде авторлар хризотил асбесттің басқа түрлеріне қарағанда ұқсас заттардың белсенді сорбенті екендігіне назар аударады.

Көзқарастың басқа түрлері де бар, [32] мәліметіне сәйкес асбесттердің канцерогендік қасиеттері олардағы әртүрлі металдардың құрамына, соның ішінде асбестте қоспалар түрінде болатын ауыр металдарға байланысты (Ni, Zn, Co, Cr, Fe және т.б.). Бұл металдардың иондары ағзадағы басқа канцерогендердің метаболизміне әсер етуі мүмкін, атап айтқанда арилгидроксилазаның белсенділігін төмендетеді, бензопиреннің метаболизмін баяулатады, бұл оның жасушалық макромолекулалармен байланыс мүмкіндігін арттырады. Осы мағынада, дерек авторлары [33] никель, хром және бериллий бензопиренгидролазаның ең тиімді ингибиторлары екендігін анықтады. Сондай-ақ, асбест талшығындағы металдардың іздері асбест канцерогенділігін тудыруы мүмкін биологиялық белсенді катиондардың концентрациясының жоғарылауына ықпал етуі мүмкін. Неміс ғалымдары таза хризотил-асбест пен $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ канцерогендік емес, ауыр металдардың болуына байланысты канцерогендік белсенділік туралы ғылыми гипотезасын ұсынды. Алайда, жоғарыда аталған зерттеу нәтижелері канцерогендік қасиеттерді жоққа шығармайтынын атап өткен жөн. Осылайша [34] асбест талшықтары бластомогенді заттардың тасымалдаушысы ғана емес, сонымен қатар прок-канцерогендердің шынайы канцерогендерге айналуын белсенді түрде қолдай алады, микросомалардың мембраналары арқылы канцерогендердің тасымалдануын тездетеді, сонымен қатар канцерогенді қосылыстарды метаболиздейтін ферменттердің белсенділігін тежейді.

Синтетикалық хризотил асбесті тұрақты химиялық құрамға ие және органикалық, бейорганикалық заттардың, соның ішінде әртүрлі металл қоспаларының болмауымен сипатталады [35]. Сонымен, синтетикалық хризотил-асбесттің медициналық-биологиялық зерттеулері оның бластомогендік белсенділігін көрсетті, бірақ ол табиғиға қарағанда әлдеқайда аз дәрежеде көрінеді. Бұл фактілер асбесттің сорбциялық қабілетін және әртүрлі металл қоспаларының болуын, оның канцерогендік әсерінің жалғыз түрі ретінде тануға мүмкіндік бермейді, сонымен қатар асбест талшықтарының, соның ішінде хризотил талшықтарының пайда болу механизмін түсіндіруге болады. Авторлардың [36] жұмысында ұсынылған хризотил-асбесттің беткі

топтарының органикалық қосылыстармен реакцияларын зерттеу нәтижелері де осындай тұжырымдарға әкеледі. Бұл мәліметтер хризотил асбест талшықтарының зерттелген беттік топтары реакцияға өте қабілетті емес және өте қатаң химиялық жағдайларда, жоғары температурада органикалық туындыларды құрайтынын көрсетеді. Бұл деректер хризотил-асбест талшықтары табиғи жағдайларда және оны өндіру мен байыту кезінде тірі организмге түскен кезде қатерлі ісіктің пайда болуын толық индукциялау үшін жеткілікті мөлшерде бластомогенді заттарды өз бетінде сақтау қабілетін көрсетеді деп болжауға мүмкіндік береді. Асбест құрамындағы әртүрлі металдардың, соның ішінде ауыр металл қоспаларын және хризотил-асбесттің құрамын зерттей отырып, осы қоспалардың жеткілікті төмен мөлшеріне назар аудармауға болмайды. Жеке металдың сандық құрамы іс жүзінде шекті рұқсат етілген концентрациядан аспайды [37].

Асбесттің канцерогенділігі талшықтардың мөлшері мен формасына байланысты болуы да мүмкін. Алайда, [38-40] жұмыс авторларының зерттеу нәтижелері көрсеткендей, асбест талшықтары канцерогенділігінің себептері туралы мәселе әлдеқайда күрделі екендігін атап өткен.

«Қостанай минералдары» АҚ байыту кешенінің хризотил-асбест өндірісі жұмысшыларының еңбек жағдайларын талдау нәтижелері өндірістік ортаның бірқатар қолайсыз факторларының, оның ішінде шаңның болуын көрсетті.

Зерттеу нәтижелеріне сәйкес «Қостанай минералдары» АҚ байыту кешенінде жұмысшылардың еңбек жағдайларын сауықтыруға бағытталған шаралар қабылданғанымен, әлі де шешілмеген мәселелер мен проблемалар жоқ емес [41]. Байыту кешенінің өндірістік ортадағы қолайсыз факторлары жұмысшылардың денсаулығына, еңбек өнімділігіне және жалпы жұмыс жағдайларына теріс әсер етуі мүмкін. Оған дәлел, төмендегі бірқатар факторлар – акустикалық тербелістер (жұмыс орнында дауыстың, машиналардың және құралдардың шуынан туындауы), құрамында асбест бар шаң және хризотил-асбест талшықтары (шаң түрінде болған соң ауаға таралуы денсаулыққа зиян келтіреді), жарықтандырудың жеткіліксіздігі (жұмысшылардың визуалды қабілеттеріне және жалпы жұмыс өнімділігіне теріс әсер беруі), микроклиматтық ауытқулардың факторлары (температура, ылғалдылық, ауа қозғалысы), еңбек түрінің ауырлығы мен қауырттылығы (ұзақ жұмыс уақыты және талап етілетін күш-жігер) әсер етеді. Бұл ретте ұсақтау-сұрыптау цехы үшін акустикалық тербелістер жетекші фактор болып табылады, ал байыту цехы үшін – шоғыры 6 мг/м^3 -ге тең, МШШ -дан 3 есе асатын құрамында асбест бар шаң мен хризотил-асбест талшықтары бар ауаның тозаңдануы табылады.

Сондықтан асбестті өндіру және байыту кезінде шаңды гигиеналық нормалау және бақылау әдістері одан әрі нақтылауды талап етеді, әсіресе асбест шаңының шоғырында ұзақ уақыт болған кезде бронхопульмональды аппараттың патологиясы болуы мүмкін [42].

Бірқатар авторлар асбест шаңының ұлпалық орталармен ұзақ байланыста болуы кезінде организмде түзілетін кремний қышқылымен асбесттің патогендік қасиетін байланыстырады. Алайда, асбест шаңының патогенезі туралы мұндай

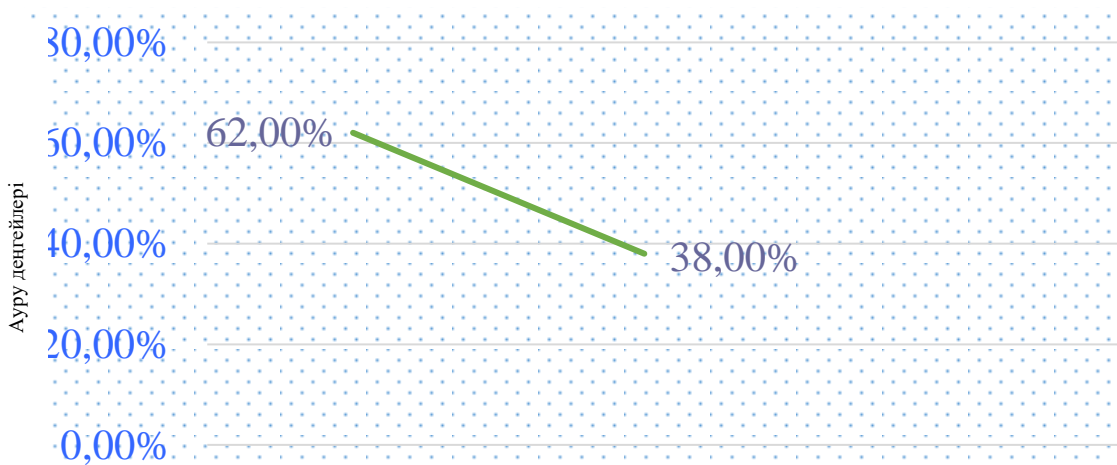
идея Ф.М. Коганның [25,с. 33] және басқалардың тәжірибелік зерттеулерімен жоққа шығарылады. Асбесттің фиброгенділігі асбест құрамындағы магнийдің жоғары ерігіштігіне байланысты болуы мүмкін деген болжам айтылды.

Сонымен қатар, хризотил-асбестті қауіпсіз бақылаудағы пайдалану ережелерін одан әрі әзірлеу қажет және деммен жұтылатын табиғи талшықтардың уыттылығы мен олардың адам денсаулығына әсерін нақтылау бойынша зерттеу жұмыстары жалғастырылуы тиіс.

Осылайша, бұл мәселені зерттеу қазіргі уақытта хризотил-асбесттің биологиялық және канцерогендік белсенділігін анықтайтын негізгі факторлардың бірі физика-химиялық қасиеттерді қарастыруға болатындығын көрсетеді, олар өз кезегінде беткі қабаттардың құрамымен, талшықтардың құрылымы және морфологиясымен, сондай-ақ оларда оңай еритін магнийдің болуымен байланысты екендігі анықталып отыр.

Байыту кешені, оның ішінде «Қостанай минералдары» АҚ байыту цехы жұмысшылары еңбектің ауырлық санаты бойынша «ауыр жұмыс» санатына жатқызылды.

Медициналық тексерулердің деректері бойынша байыту кешенінің жұмыскерлері кәсіби қызмет барысында хризотил-асбест шаңына ұшырап, респираторлық аурулар арасында бірінші орында екені анықталған. Алдыңғы қатарда созылмалы бронхитпен (62%), екінші орында - қан айналымы органдарының ауруларымен (II дәрежелі артериялық гипертензиямен) (38% жағдайда) (сурет 3).



Сурет 3 - Асбестқұрамдас шаң тәрізді қалдықтың әсерінен туындайтын ауру түрлері

«Қостанай минералдары» АҚ барлық бөлімшелері бойынша жұмыскерлердің еңбекке қабілеттілігін уақытша жоғалту және сырқаттанушылықты талдау соматикалық аурулардың жоғары деңгейін көрсетті. Қазіргі уақытта талшықтардың адам ағзасына әсер етуінің нақты механизмдері толық зерттелген жоқ. Асбесттің патогендік әсері силикоздың дамуына әкелетін кварцтың әсеріне ұқсас, яғни механикалық, химиялық-уытты және басқа әсерлермен түсіндіріледі. Өртүрлі агенттердің, соның ішінде газдар,

бу, аэрозольдер мен шаңның тыныс алу жолдарына әсері олардың физика-химиялық қасиеттеріне байланысты болады. Бұл факторлар тыныс алу жүйесінің түрлі ауруларын өрбітуде маңызды рөл атқарады.

1.3 Асбестпен жұмыс істеуді реттейтін халықаралық келісімдер және ұлттық заңнамалар

1.3.1 Халықаралық келісімдер

Халықаралық саудадағы жекелеген қауіпті химиялық заттар мен пестицидтерге қатысты алдын ала негізделген келісім рәсімі туралы Роттердам конвенциясы [43] бар.

Роттердам конвенциясы елдердің белгілі бір қауіпті химиялық заттармен сауда жасау кезінде жауапкершілікті бөлісуге және ынтымақтастыққа ықпал етеді. Бұл ретте, химиялық заттардың экологиялық тұрғыдан ұтымды пайдалануын қамтамасыз ету, ақпарат алмасу және халықаралық саудада шешім қабылдаудағы процесстердің маңызы зор. Бұл ақпараттану компаниялардың өзінің жұмыскерлеріне, тұтынушыларына химиялық заттарды пайдалану мен сақтаудағы қауіпсіздік шаралары туралы хабарлауға мүмкіндік береді. Қазақстанның 2007 жылы 1 қарашада Конвенцияға қосылуы, елдің халықаралық деңгейде экологиялық ұлттық пікір мен стандарттарға сәйкес химиялық заттарды басқару мен қауіпсіздікті қамтамасыз етуі жөніндегі міндеттемелерді қабылдағанын көрсетеді және стандарттарды қалыптастыруға, химиялық қауіпсіздік мәселелерінде ұлттық стратегиялық міндеттемелерді орындауға мүмкіндік береді. Конвенция кем дегенде екі аймақта тыйым салынған немесе айтарлықтай шектелген заттардың тізімін белгілейді. Конвенцияның тарабы болып табылатын елдегі қандай да бір кәсіпорын дамушы елге Конвенцияның тізімінен химиялық затты экспорттамас бұрын, ол осы елдің үкіметіне алдын ала хабарлауы керек, себебі, ол осы затты әкелуден бас тартуы мүмкін.

Роттердам Конвенциясы (XX ғасырдың қоршаған ортаны қорғау саласындағы маңызды құжаттарының бірі) химиялық заттардың халықаралық саудасын реттеу мақсатында 1998 жылы құрылған және 2004 жылы күшіне енді. Конвенцияның III қосымшасына енгізілген химиялық заттар халықаралық деңгейде қауіп төндіретін немесе экологиялық зиянды заттар болып табылады. Роттердам Конвенциясының III қосымшасына енгізілген химиялық заттарды пайдалануға тиым салу немесе шектеу экологиялық себептер бойынша және адам денсаулығы үшін қауіпсіздік себептеріне байланысты жүзеге асырылады. Роттердам Конвенциясы осындай қарсы шараларды жүзеге асыруда халықаралық стандарттар мен хаттамаларды бекітуге көмектеседі. Роттердам Конвенциясының тізіміне асбесттің бірнеше түрлері енгізілген, соның ішінде крокодолит, актинолит, антофиллит, амозит және термолит. Трансшекаралық контексте қоршаған ортаға әсерді бағалау туралы Конвенция [44] осы Конвенцияның 5-тармағының 1-қосымшасында келесілер көрсетілген: «асбестті өндіруге және асбестпен немесе құрамында асбест бар өнімдерді қайта өңдеуге

және қайта құруға арналған жабдықтар: асбестцемент өнімдері бойынша – жылдық өндірісі 20 мың тоннадан көп дайын өнім; фрикциялық материалдар бойынша – жылдық өндірісі 50 тоннадан көп дайын өнім және асбесттің басқа түрлерін қолдану бойынша – жылдық 200 тоннадан көп дайын өнім пайдалану».

«Халықаралық еңбек ұйымының №162 Конвенциясы. 1986 жылдың 24 маусымында Женевада өткен ХЕҰ Бас конференциясының 72-ші сессиясында [45] қабылданып, 1989 жылдың 16 маусымында күшіне енген асбестті пайдалану кезінде еңбекті қорғау шаралары мен асбесттің өндірістік үрдістерде жұмысшыларға әсерін болдырмауға бет бұрған барлық іс-шараларды қамтиды. Конвенцияда «асбест», «асбест шаңы» және де басқа ұғымдар анықталған».

«Құжатта асбесттің әсерін болдырмау және қорғау шаралары қарастырылған, сонымен қатар зиянды факторлар мен адамның денсаулығына мониторинг жүргізу әдістері белгіленген. Ол жұмысшыларға өндірістік процесс барысында пайда болатын денсаулыққа қауіпті факторлар туралы ақпарат беруге, сондай-ақ асбестпен жұмыс істейтін тұлғаларды оқытуға және қоршаған ортаны қорғау мәселелерін шешуде көмектесуге міндеттейді».

«Конвенцияның 3-бабының 1-ші тармағында былай деп көрсетілген: «ұлттық заңнамалар мен ережелерде асбестпен жұмыс істеу барысында пайда болатын денсаулыққа зиянды факторлардан қорғау, алдын алу мен бақылау шаралары белгіленуі керек». Осы тармақты жүзеге асырудың бірден бір бағыты асбестті қауіпсіз пайдалану жөніндегі нормативтік – әдістемелік құжаттарды әзірлеу болып табылады, ол халықаралық тәжірибеге сүйене отырып, ұлттық заңнамаға сәйкес жүргізілуі тиіс».

1.3.2 Қазақстанның ұлттық заңнамасы

Қазақстан Республикасының Бас мемлекеттік санитарлық дәрігері 11.06.97 бекіткен «асбестпен жұмыс істеу кезіндегі санитарлық ережелердің» 1.07.085-97 талаптарына сәйкес (9.1 т.), құрамында асбест бар материалдар ғимараттардың барлық түрлерінде шатырларды, ғимараттарды жабу немесе оның сыртқы қабырғаларын әрлеу үшін шектеусіз қолданылуы мүмкін [46].

Құрамында асбест бар материалдарға, сондай-ақ ауыз су және ыстық сумен жабдықтау жүйелерінде құбырлар төсеуге рұқсат етіледі.

Асбестті пайдалана отырып өндірілген өнім Қазақстан Республикасының 2007 жылғы 21 шілдедегі № 302 «Химиялық өнімнің қауіпсіздігі туралы» заңымен реттеледі. Онда Қазақстан Республикасының аумағында адамның өмірі мен денсаулығын қорғау, қоршаған орта мен тұтынушылардың мүдделерін қорғау үшін химиялық өнімнің қауіпсіздігін қамтамасыз етудің құқықтық негіздері белгіленген. Осы Заң 2008 жылы 1 қаңтардан бастап қолданысқа енгізілді. Қазақстанда асбестпен және құрамында асбест бар материалдармен жұмыс істеу бойынша кейбір санитарлық нормалар мен ережелер қолданылады (СанПиН 2.2.4.1191-03).

2008 жылы 4 ақпанда «құрылыс материалдары, бұйымдары және конструкцияларының қауіпсіздігі» техникалық регламентін бекіту туралы

Қазақстан Республикасы Үкіметінің (№ 96) қаулысы шықты. Орталық және жергілікті атқарушы органдар өздерінің нормативтік құқықтық актілерін осы қаулымен бекітілген Техникалық регламентке сәйкес келтіруді қамтамасыз етуі тиіс (кесте 1) [47].

Кесте 1 – Қауіпсіздік стандарттарына сәйкес құрылыс материалдары мен құрылымдары

| Асбестцементті материалдар | |
|----------------------------|--------------------------------|
| 6812 | Асбестпен қапталған табақтар |
| 6812 | Асбестпен қапталған құбырлар |
| 6812 | Асбестпен өндірілген қалдықтар |
| 252400 | Асбест |

1.4 Хризотил-асбестті өндіру мен байытуда түзілетін қалдықтарды қышқылдық әдіспен өңдеу

Әдебиетте хризотил-асбест өндірісінің техногендік қалдықтарын қайта өңдеудің әртүрлі технологиялық тәсілдері ұсынылған. Қалдықты өңдеу әдістері мен негізгі бағыттары келесілер болып табылады, олар құрылыс материалдарын өндіру; магнийдің өнеркәсіптік қосылыстарын алу: магний тұздары, магний оксиді және магний гидроксиді; кремний қосылыстарын алу: таза аморфты кремний (ақ күйе), серпентинитті өңдеудің қышқылдық әдістеріне негізделген сұйық шыны.

Магнезия байланыстырғышын алу әдісі патентте [48] берілген, оның сипаттамасы құрамында MgO массасының 54-68% құрайтын жоғары магнийлі тау жыныстары 60 мм-ден аз фракцияға дейін ұсақталып, 1050-1100°C температурада 2-3 сағат күйдіріледі, содан кейін ұнтаққа ұнтақтайды (008 електен өту -78-84%).

Құрылыс материалдарын алу мақсатында серпентинитке термиялық өңдеу әдістері ұсынылады. [49] жұмысында құрамы (салмақ,%): MgO – 40.00; SiO₂ – 35.20; FeO – 2.66; Fe₂O₃ – 6.53; CaO, Al₂O₃, Cr₂O₃, NiO, MnO, CoO – 1.19 бар серпентиниттің изотермиялық жағдайдан тыс термиялық өңдеудің технологиялық процессі сипатталады. Бұл схемаға сәйкес әр түрлі мақсаттағы өнімдерді алуға болады: полимерлік материалдарды толтырғыштар, керамика, адсорбентті қышқыл газдар және форстерит өндірісіне арналған ұнтақ.

Ал, [50] жұмысында құрамында: (салмақ %): MgO–44,78; SiO₂–37,03; FeO–1,43; Fe₂O₃–2,32; CaO<0,01 Na₂O+K₂O-0.05 бар каррелялық серпентиниттердің керамика өндірісінде қолдану мүмкіндігі зерттелген.

Серпентинит өңдеу технологиясы ұнтақтауды, 0,063 мм фракция бойынша жіктеуді және екі сатылы магниттік бөлуді қамтиды, ол 0,063 мм және +0,063 мм фракциялар үшін бөлек жүргізіледі. Осы схема бойынша байыту нәтижесінде шикізат құрамындағы темірді екі есе азайтуға мүмкіндік туды.

Свердлов облысында тәжірибелік ғимараттар Баженов асбест кен орнының серпентинит қиыршық тастарын қолдана отырып салынды. Оның тығыздығы граниттің тығыздығынан шамамен 10-15% жоғары. Бұл ғимараттарда гамма-

сәулелену дозасының қуаты Шарташ карьерінде өндірілетін гранитті қиыршық тасты қолданып салынған панельді үйлерге қарағанда 2,5-4,0 есе аз [51]. Келесі [52] жұмыста атом реакторларын жасанды материалдармен теңестіруде серпентиниттерді қолданудың артықшылығы байқалған.

Жоғарыда келтірілген мәліметтер бойынша асбест байыту өнеркәсібінің қалдықтары құрылыс материалдары, отқа төзімді заттар және т.б. өндірістерде қолданылатынын көрсетеді, бірақ олар төмен қуатты өндірістер болып табылады. Хризотил-асбест - техногендік қалдықтардың басты бағалы компоненттері магний және кремний оксиді болып табылады, оларды таза түрінде немесе олардың қосылыстарын алу практикасы үлкен қызығушылыққа ие. Сондықтан ғылыми зерттеудің басым бөлігі қалдықтарды қышқылдармен өңдеуге, атап айтқанда тұз, күкірт және азот қышқылдарын қолдана отырып, осы процестерде олардың ыдырау механизмдерін зерттеуге бағытталған.

1.4.1 Тұз қышқылы әдістері

Серпентинитті тұз қышқылымен өңдеу механизмі туралы зерттелген жұмыстар ерекше назар аудартады. Серпентиниттің химиялық құрамындағы магний мен кремний оксидтері, сонымен қатар оның табиғи қасиеттері, оны техногендік қалдықтардағы пайдалы қорлар ретінде зерттеуге қызығушылық тудырады. Тұз қышқылы көптеген металл оксидтерін хлоридтерге айналдырып ерітеді, ал кейбір силикаттармен әрекеттескенде кремний диоксиді немесе ортокремний қышқылы түзіледі. Тұз қышқылы магний оксидіне әсер еткенде төмендегідей реакциялар жүреді:



Магний хлориді 600°C-тан жоғары температурада MgO және HCl дейін термиялық гидролизденеді. Айта кету керек, сутегі хлориді болат жабдығына қатысты өзінің агрессивті қасиеттерін сақтайды.

Серпентиниттен [53] жұмысқа сәйкес тұз қышқылымен барлық компоненттерді толығымен бөліп алу және дұрыс сүзілуі үшін шикізат 0,7 мм өлшеміне дейін ұнтақталуы қажет, ал шаң тәріздес (0,05 мм) фракциялардың онда болмауы керек.

Күйдірілген (750°C кезінде 1 сағат бойы) серпентинит суспензиясы қышқыл қосылғаннан кейін 10 минуттан соң гель тәрізді массаға айналатыны анықталды. Негізгі компоненттердің шаймалану жылдамдығы араластыру қарқындылығына байланысты емес екендігі көрсетілді.

Серпентиниттің қышқылмен өңделу процесі зерттелді. Табиғи серпентинит әртүрлі концентрацияларда (10-36%) тұз қышқылының ерітіндісімен өңделді. Үлгінің құрылымы мен оның беттік ауданының өзгеруі азот адсорбциясының изотермалары арқылы анықталды. Жүргізілген тәжірибелердің нәтижесінде 24 сағат ішінде 200°C температурада 36% -дық тұз

қышқылымен өңделген үлгі алынды, оның меншікті бетінің ең жоғары мәні $326\text{ м}^2/\text{г}$, қуыс радиусы – $17,3 \text{ \AA}^0$ болды.

Серпентиниттің тұз қышқылымен шайылуын зерттеу барысында темір, магний және никельдің бөлінуі қарастырылды [54]. Шаймалау тәжірибесі қыздырылған кең ауызды шыны ыдыста жүргізілді, қышқыл концентрациясы 5%-дан 20%-ға дейін өзгеріп, тәжірибе температурасы 293К-нен 375К-ге дейін көтерілді. Шаймалау процессінің бастапқы кезеңі өте қарқынды болды. Темір мен никельдің бөліну жылдамдығы бірдей болды, ал магнийдің бөлінуі баяу жүрді. Ерітіндіге 30%-ға дейін темір мен никель және 10%-ға дейін магний өтетіндігі анықталды.

Серпентинитті шаймалау процесінің жылдамдығы [55] диффузиялық фактормен байланысты екендігі анықталды. Бұл пульпаны араластырудың әртүрлі қарқындылығындағы серпентинитті шаймалау арқылы анықталды. Пульпаны 300 айн/мин жылдамдықпен араластыру оңтайлы деп табылған.

Қышқыл концентрациясының артуымен ерітіндіде жеке компоненттердің шоғырлануы жоғарылайды. Бұл процесс тиімді деп саналады, себебі ол компоненттердің сұйық фазадан шығуын жеңілдетеді. Өзіне тән өзгерістер кезінде, шаймалау жағдайлары бірдей болғанда, қышқыл концентрациясының өсуі магний оксидінің экстракциялану дәрежесінің айтарлықтай артуына әкеледі. Осы жағымды әсерлермен қатар, қышқыл концентрациясының жоғарылауы пульпаның сүзгілеу қасиетін едәуір нашарлатты, бұл С:Қ қатынасының айтарлықтай төмендеуімен түсіндірілді. Пульпаның сүзу процессіне кремнийдің араласуы да кедергі келтіріп, оның ерітіндіге өтуі шайғыш агент концентрацияларының артуымен күрт өсті.

Сұйықтықты бейтараптандыру мен бағалы компоненттердің гидроксидтерін бөлу кезең-кезеңмен жүргізілді. Аралас минералды тыңайтқыштар жанама ерітінділерден алынды.

Серпентиниттерді кешенді өңдеу кезінде [56] жұмыста келесі өнімдер алынды:

- MgCl_2 ерітіндісі, ол магнезиалды цементті жабу немесе MgO алу үшін пайдаланылуы мүмкін;

- меншікті беті шамамен $300 \text{ м}^2/\text{г}$ болатын кремнийлі қалдық (белсенді кремний), оны катализаторлар тасымалдаушысы, «ақ күйе» алмастырғышы, силикагель ретінде, сондай-ақ сұйық шыныны автоклавсыз дайындау үшін шикізат ретінде және т. б. пайдалануға болады.;

- гидроксид темір (III) - коагулянт немесе бейорганикалық темір оксидті пигмент алуға арналған бастапқы зат;

- хром-никель-марганец концентраты - көрсетілген металдардың тұздарын алуға арналған шикізат.

Ұсынылған технологияның артықшылығы ерітіндіні ластайтын немесе жанама өнімдер мен қалдықтарды алуға әкелетін реактивтерді енгізуді болдырмау болып табылады.

Ал [57] жұмыста қалдық құрамы (масс. %): MgO -38.16; SiO_2 -37.41; R_2O_3 -8.4; CaO -0.47; Mn -0.1; NiO -0.25; CoO -0.09 зерттелді. Ұсынылған технология

бойынша ерітінділерден таза $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, таза MgO және 18-20% HCl (қышқыл) бөлінеді, ол шаймалауға қайтарылады.

Құрамында (масс. %): Mg -39.10; SiO_2 -35.62; Fe_2O_3 -4.94; CaO -1.00; Al_2O_3 -1.08; б.п.-16,57 Севан көлінің солтүстік-шығыс жағалауынан серпентиниттердің тұз қышқылымен шайылуы [58] жұмыстарда ұсынылған. Шикізатты $680^\circ C$ температурада алдын-ала кальцийлеу оның ашылуын жеңілдетеді және кремнийдің ерітіндіге ауысуын жақсартады. Бұл фактіні авторлар таза кремнийді алу тұрғысынан оң деп санайды. Алайда [59] жұмыс барысында $750^\circ C$ температурада қыздырылған серпентиниттерді тұз қышқылымен сілтілеу кезінде гель тәрізді масса алынатыны, магний хлориді мен басқа катиондары бар ерітіндіні кремнийден бөлу жағдайлары нашарлайтыны көрсетілді.

Ал, [60] сипатталған әдіс бойынша соңғы өнім форстерит пен синтетикалық пигментті (Fe_2O_3) алуға жарамды магний оксиді болып табылады.

Патент [61] келесі операцияларды болжайды:

- HCl ерітіндісімен серпентинит өңдеу;
- тұз қышқылының ерітіндісінен қышқылда ерімейтін кремний қалдығын бөлу;

- хлоридтерді, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} және Fe^{3+} сияқты металдарды қамтитын тұз қышқылы ерітіндісін $pH=4$ -ке жақын мәнге дейін бейтараптандыру. Бұл процессте ауа өткізілгенде, Fe^{2+} Fe^{3+} ке-, Mn^{2+} Mn^{4+} -ке дейін тотығады;

- магний оксидімен ерітіндіні араластырып, қыздыру арқылы бейтараптандыру;

- және басқа металдардың гидроксидтер тұнбасын тазартылған ерітіндіден серпентиниттің ерімейтін бөлігімен бірге сүзу арқылы бөлу;

Ерітіндісін буландырып, оның термиялық гидролизі арқылы тұз қышқылын алу.

Ал, [62] әдісі келесі қадамдарды қамтиды:

- қалдықтарды ұсақтау;
- концентрацияланған ерітіндісімен (20-35%) шаймалау арқылы хлормагний ерітіндісін алу;

- ерітінді мен кремнийлі тұнбаны бөлу;

- $pH=7-8$ аралығында бейтараптандыру жүргізу арқылы ерітіндіні қоспа иондарынан негізгі магний карбонатымен тазарту;

- магний хлоридінің тазартылған ерітіндісінің бір бөлігін қоспаны $70-85^\circ C$ дейін қыздырған кезде кальцийленген содамен араластыру арқылы негізгі магний карбонатын алу және оны сүзгіде бөлу;

- тазартылған $MgCl_2$ ерітіндісін шоғырландыру;

- пайдаланылған электролитті синтетикалық карналит өндірісіне пайдалану;

- карналитті көп сатылы сусыздандыру арқылы электролизге жарамды сусыз хлормагний шикізатын алу;

- электролиз процессі арқылы магний, хлор және байытылған электролит алу;

- хлорды тұз қышқылына айналдыру және оны электролиз үшін шикізат

ретінде дайындау кезеңіне қайта бағыттау;

- электролизге арналған шикізатты пайдалану сатысына электролитті қайта жіберу.

Бұл жағдайда тазартудан және концентрациялаудан кейін магний хлоридінің ерітіндісі екі бөлікке бөлінеді. Бір бөлігі синтетикалық карналлит ($KCl \cdot MgCl_2$) алуға жіберіледі, ал екіншісі кальцийленген сода ерітіндісімен өңделеді.

Алынған бикарбонат пастасының тұнбасы хлор-магний ерітіндісін тазартуға және концентрациялауға, ал қалған сұйықтық тауарлық өнімдерді дайындауға бағытталады.

Басқа [63] патентте келесі кезеңдерді ұсынады:

- ұсақталған серпентиниттің жіктелуі;
- бастапқы серпентинитті 18,6% шығымымен магниттік сепарациялау;
- магниттік фракцияны HCl ерітіндісімен шаймалау;
- магний хлориді мен басқа металдарды қышқылдық ерітіндісінен аморфты кремнеземін бөлу, оны жуу және кептіру;
- қышқылдық ерітіндіні бруситпен бейтараптандыру ($Mg(OH)_2$) және алынатын Fe^{3+} , Ni^{2+} және Mn^{2+} гидроксидтерді хлормен тотықтыру;
- тазартылған $MgCl_2$ ерітіндісін концентрациялау;
- карналлитті су құрамы 0,2%-дан кем болғанға дейін сусыздандыру;
- хлорды HCl -ға айналдыру, карналлиттің дегидратация сатысына бағытталуы. Сусыздану газдарынан HCl бөлініп, серпентинитті шаймалау сатысына қайтарылатын тұз қышқылы алынды;
- ерітіндіге $MgSO_4$ белгілі бір мөлшерін енгізу арқылы карналлит синтезінің сатысынан кейін қалдық ерітіндіден Ca^{2+} бөлу. Жуғаннан кейін алынған $CaSO_4$ - бұл коммерциялық өнім - сылақ. Ca^{2+} иондарынан тазартылған $MgCl_2$ ерітіндісі карналлит синтезінің сатысына оралады.

Негізгі кемшіліктері:

- магний хлоридінің сульфаттармен ластану қаупі бар Ca^{2+} иондарын бөлу кезінде магний сульфатын дәл мөлшерлеу қажеттілігі.

[64] патентте келесі кезеңдер қарастырылған:

- $80^\circ C$ және $C:K=6:1$ температурада 4 сағат ішінде 16% HCl бар тұз қышқылды ерітіндімен серпентинитті (фракциясы 0,8 мм) шаю;
- суспензияны хлормагний ерітіндісін ала отырып сүзу ($г/дм^3$):
- қалдық кремнеземді – 200 мкм фракцияға дейін ұсақтау және оны магниттік бөліп алу. Магниттік фракция шығымы – 12-20%;
- $C:K=2:1$ екі сағат ішінде $90 \pm 5^\circ C$ температурада HCl -мен магниттік емес фракцияны өңдеу. Содан кейінгі тұз қышқылы бастапқы серпентинитті шаймалау үшін қолданылады;
- кремний диоксидін хлоридтерден жуу мен оны кептіру;
- кремний диоксидінің электростатикалық бөлінуі. Электростатикалық бөліну нәтижесінде бастапқы серпентинитте болатын кристалды кремний диоксиді (кварц) бөлінеді. Алынған аморфты кремний келесі құрамға ие:
- қоспаны ұстап тұратын фильтратты бейтараптандыру және тазарту.

Бірінші кезеңде 80-90°C температурада рН=3,5-4,0 дейін тегістеу арқылы тазаланады. Екінші кезеңде натрий гидроксиді ерітіндісімен рН=6.0-7.0 дейін натрий сульфидін немесе гидросульфидті қосу арқылы Fe^{2+} , Mn^{2+} және никель қосылыстарынан хлор-магний ерітіндісін толық тазарту үшін жүргізіледі.

Бұл жағдайда, % үлесі: Mg – 2,7; Ca – 0,6; Fe – 12,5; Mn – 0,32; Ni – 3,0; Ti – 0,014; Si – 0,11; Co – 0,089; Cu – 0,01; Al – 0,01; Cr <0,05; Cl <0,05 құрамымен никель-кобальт концентраты алынады;

- құрамында 270-300 г/дм³ бар тазартылған хлормагний ерітіндісінен магний оксиді, магний хлориді немесе карналлит өндірісін алу.

Металл магнийін электролиттік жолмен өндіру процессін қайта өңдеудегі тұз қышқылы әдісінің негізгі кемшіліктері:

- тұз қышқылының болат жабдықтарына жоғары агрессивті әсері;
- Fe^{2+} гидроксидінің толықтыру қажеттілігі;
- қоршаған ортаға зиянды хлор газын шығару қаупі;
- бруситті сатып алу қажеттілігі;
- NaOH бейтараптандырушы реагент ретінде қолданылған кезде жанама өнім ретінде NaCl тұзын алу.

Ал, [65] жұмысында келесі кезеңдер қарастырылған:

- 80-90°C кезінде ірілігі 1,2 мм 25% HCl ерітіндісімен серпентинитті шаймалау;

- суспензиялы хлормагний ерітіндісінің құрамы: $MgCl_2$ -249г/дм³; Fe-16.1 г/дм³; CaCl-13.2 г/дм³; Ni-0.7 г/дм³; Cr-0.266 г/дм³, сонымен қатар кремнийлі қалдықтың пайыздық үлесі: MgO-0.8%; Fe_2O_3 -0.6%; CaO-1.3%; Cr_2O_3 -0.1%; NiO-0.03%.

- хлормагний ерітіндісін брусит және күйдіргіш натрмен бейтараптандыру;

- пульпаны сүзу;

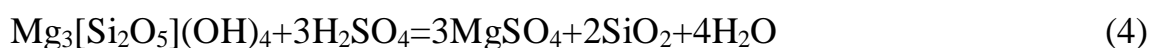
- құрамында (% үлесі): $MgCl_2$ – 6; KCl – 74,9; NaCl – 18; $CaCl_2$ – 0,5 электролит бар ерітіндіден карналлит синтездеу. Бұл жағдайда алынған синтетикалық карналлит 65°C дейін салқындатылып, қайнаған қабат пешінде сусыздандырылады. Пешке сутегі хлориді мен от газдарының қоспасы беріледі. Алынған карналлит құрамы (% үлесі): $MgCl_2$ – 49,2; KCl – 37,6; $CaCl_2$ – 0,5; NaCl – 12,3; MgO – 0,2; H₂O – 0,1. Мұндай композициядағы сусыздандырылған карналлит - әдеттегі электролиттік әдіспен магний және хлор алу үшін шикізат болып табылады.

1.4.2 Күкірт қышқылы әдісі

Серпентиниттерді өңдеудің сульфаттық әдісі [66-72] зерттеулерінде ұсынылған.

Көптеген металл оксидтері H₂SO₄-пен сульфаттар түзеді, егер силикаттар реакцияға түссе, кремний диоксиді де пайда болады. Сонымен, магний оксиді мен силикаты үшін (мысалы, серпентинит):





[66, с. 5] патентте құрамында (% бойынша): MgO – 37.92; SiO₂ – 39.80; Fe – 1.00; Fe₂O₃ – 7.38; CaO – 0.42; Al₂O₃ – 0.06; Cr₂O₃, MnO – 0.69; п.п.п. – 11,91 болатын серпентинитті 10-50% күкірт қышқылымен өңдеуге негізделген әдістер сипатталған.

Бірінші кезеңде аморфты кремнийдің тұнбасы және хромит пен магнетиттің ыдырамайтын магниттік минералдары, сондай-ақ фильтрат алынады. Тұнба магнетит пен хромит концентратын таза кремний диоксидінен бөлу себебінен электромагниттік сепарацияға ұшырайды. Алынған сүзінді сілтімен рН=7-8,5 аралығына дейін бейтараптандырылады, нәтижесінде хром-никель-темір құрамындағы металл гидроксидтері тұнбаға түседі. Қалған фильтраттан карбонизация әдісі арқылы магний карбонаты алынады, ол кальцилеу процессінде MgO-ға айналады. Натрий сульфаты (тенардит) булану арқылы соңғы ерітіндіден бөлініп алынады. Осы әдістің кемшілігі – қымбат натрий гидроксидін бейтараптандыру үшін қолдану және төмен сапалы Na₂SO₄ өнімінің түзілуі. Мақсатты өнім ретінде авторлар магний оксиді мен кремнезем қалдықтарын бөліп алған, олар магнийдің 3 модулі бар тыңайтқыштар құрамындағы сұйық шыны өндіру үшін пайдаланылды.

Серпентинитті кешенді өңдеудің мүмкіндігі [67, с. 3] зерттеуде қарастырылып, негізінен күкірт қышқылымен шаймалау және сульфат ерітінділерін бейтараптандыру сатыларын қамтитын жергілікті шикізатты өңдеудің технологиялық схемасы ұсынылды. 10-20% H₂SO₄ күйдірілмеген серпентинитке әсер еткенде, қоспаны 100-103°C дейін қыздырады және 1-2 сағат бойы қарқынды араластырады, Ni және Co концентраты және SiO₂ түрінде, Mg 95-98% шығымымен алынады деп көрсетілген.

Никель-кобальт концентратын және белсенді кремнеземді (SiO₂), сульфаттар түрінде Mg, Ni(II), Co(II) иондарын ала отырып, серпентиниттерді кешенді қайта өңдеу бойынша зерттеулердің нәтижелері ұсынылған. Чорчан кен орнының серпентиниттерінің құрамы (% үлесі): MgO – 37,10, SiO₂ – 39,48, Fe₂O₃ – 6,3, CaO – 0,98, Al₂O₃ – 0,84, S (барлығы) – 0,25, Ni – 0,28, Cr – 0,04. Технологиялық сұлбаның негізгі қадамдары: серпентинитті ұсақтау, қышқылмен шаймалау, құнды компоненттердің гидроксидтерін бөлек бөлу мақсатында ерітіндіні сатылы бейтараптандыру, аралас минералды тыңайтқыштар алу және құрамында SiO₂ бар қышқыл шаймалау қалдықтарын өңдеу. Шаймалау 100-104°C температурада тұрақты араластыру жағдайында жүргізілді, процестің ұзақтығы 2-3 сағат, қатынасы С:Қ=4-5. Шаймалау дәрежесі 49-51% құрайды. Силикат минералды шикізатындағы оксидтер түрінде металдарды алу технологиясы, шикізатты тиімді пайдалану мен экологиялық мәселелерді ескере отырып, ресурстарды барынша тиімді түрде өңдеуге мүмкіндік береді. Патенттегі [68, с. 3] жалпы технология, бұл салада шешімдерді жүзеге асыруға мүмкіндік беретін маңызды ақпаратты ұсына алады. Ол үшін жылытқыш пен араластырғышы бар реакторда минералдар 60-

80°C температурада 3-5 сағат тұз қышқылымен өңделді. Ерітінділер сепараторда рН=5-9 интервалында бейтараптандыру үшін ағартылды. Бұл кезең минералдар мен қышқыл арасындағы реакциялардың толық жүруін қамтамасыз ету үшін маңызды. Кремний тұнбасы қалдық болды. Серпентинді ультрабазит [69, с. 8] патенттерде H₂SO₄ ерітіндісімен де өңделеді. Ерімейтін бөлікті бөлгеннен кейін алынған ерітіндіге Fe²⁺-ні Fe³⁺-ке аудару үшін тотықтырғыш қосылады. Қоспа металдарының катиондары сілтіні қосу арқылы гидроксидтер түрінде тұнбаға түседі. Сусыз MgSO₄ алу бүріккіш кептіргіште 200-600°C газ-ауа қоспасының температурасында жүзеге асырылады. Сусыз кристалды MgSO₄ термиялық ыдырауы 1100-1200°C температурада 20-30 минут ішінде жүзеге асырылады, нәтижесінде алынған MgO сумен жуылады. Бұл қышқыл әдісінің ерекшелігі - магний сульфатын SO₃ айдау және серпентинитті шаймалауға қайтарылатын H₂SO₄ регенерациясымен термиялық өңдеу кезеңінің болуы. Алайда, 600°C-тан жоғары температурада SO₃, SO₂ және O₂-ге ыдырайтынын атап өткен жөн. SO₂-ден SO₃-ке дейін тотығу катализаторлар арқылы немесе нитрозды әдіспен жүзеге асырылады. Бұл технологиялық схеманы қиындатады.

Шикізатты шаймалау күкірт қышқылымен кемінде 20% үлес концентрациясымен жүзеге асырылады. Ерімеген қалдықты бөлу қоспаны кристалдану күйіне дейін салқындату арқылы жүзеге асырылады, содан кейін кристалданған қоспаны сумен жуады. Аралас металдардың гидроксидтері рН=5-7, ал магний гидроксидінің тұнбасы рН=10-12 кезінде болады. Бірінші кезеңде өнімді термиялық өңдеу 200-450°C, ал екінші кезеңде – 450-850°C температурада жүзеге асырылады, нәтижесінде алынған өнім сумен жуылады.

Серпентинді ультрабазит [71, с. 6] патенттерде бөлшектердің мөлшері 0,5 мм-ден аспайды. Оны шаймалау күкірт қышқылымен жүзеге асырылады, алынған қоспа кристалдану температурасына дейін салқындатылады. Кристалданған қоспаны ерітіндідегі MgSO₄ концентрациясы 290-330 г/л болатындай етіп сумен жуады, қоспалы металдардан тазарту және Mg(OH)₂ тұндыру үшін 40-50% ерітіндісі пайдаланылады. Магний гидроксидін тұндыру процессі ерітіндіні 30-40°C температураға дейін қыздыруды талап етеді, содан кейін сүзу жүзеге асырылады. Жуу процессінде концентрациясы 0,5-4 г/л болғанша сумен жуу жүргізіледі.

Жуылған өнім 350-400°C кезінде 2% - дан аспайтын ылғалдылыққа дейін кептіріледі және MgO алу үшін 800-850°C температурада 40 минут кальцийленеді.

Серпентинитті (NH₄)₂SO₄-пен жағу [72, с. 4] жұмысында ұсынылады. Бұл негізгі қоспаларды суда ерімейтін пішінге (R₂O₃) аударуға және таза MgSO₄-ті ерітіндіні тазартудың осындай қосымша операцияларын жасауға мүмкіндік береді. Оңтайлы жағдайларда MgO экстракциясы 98%, NiO – 88% жетеді. Ұсынылған технологиялық схема жабық циклге ие және серпентинитті кешенді өңдеу және магний оксиді мен сульфатын алуды қамтамасыз етеді.

Қорытпа өнімі сумен шайылады. Қоспалар – темір, никель және кобальт магний сульфатының алынған ерітіндісінен фракциялық бейтараптандыруға

негізделген гидроксидтер түрінде тұндыру арқылы шығарылады. Тұнба фильтрация әдісімен бөлінеді, ал $Mg(OH)_2$ алдымен аммиак сүзгісінен $pH=10,0-10,5$ аралығында, кейін $pH=11,0-11,5$ деңгейінде аммоний карбонатымен тұндырылады. $Mg(OH)_2$ тұндыру дәрежесі 98-100% аралығында болады. Осыдан кейін екі тұнба да сульфат иондарынан жуылады және алу үшін $750^\circ C$ температурада өңделеді. Бұл жағдайда магний гидроксидінің тұндыру кезінде алынған $(NH_4)_2SO_4$ ерітіндісі буланып, түйіршіктеледі және серпентинитпен бірге синтездеу процессіне жіберіледі. Бөлінген NH_3 конденсацияланып, $Mg(OH)_2$ тұндыру сатысына қайта жіберіледі.

Сипатталған әдістің артықшылығы – аммоний сульфаты мен аммиакты қайта өңдеу мүмкіндігі. Кемшілігі – сырттан алынатын немесе жергілікті өндірілетін аммоний карбонатын пайдалану қажеттілігі.

1.4.3 Азот қышқылы әдістері

Серпентинитті азот қышқылымен өңдеуге қатысты бірнеше зерттеулер жүргізілген. Серпентинитті бірнеше кезеңнен тұратын азот қышқылымен бастапқы өңдеу әдісі арқылы магний құрамды тыңайтқыштар алу ұсынылған [73].

Бірінші сатысы:

- серпентинитті 20-25% HNO_3 ерітіндісімен 30-40 минут бойы шаймалау;
- алынған шламды фильтрат пен кремнеземнің қалдықтарымен жуу арқылы сүзу;
- нитрат массасының температурасы $220^\circ C$ жеткенше сүзгіні буландыру;
- буланудан қалған қалдықты салқындату және араластыру кезінде оны сумен өңдеу;
- пайда болған суспензияны сүзу;
- фильтратты буландыру;
- $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ кристалдануы үшін бөлме температурасына дейін салқындату.

Екінші сатысы:

- кремний қалдығын 30-35% HNO_3 ерітіндісімен шаймалау;
- алынған пульпаны сүзу;
- фильтратты булау және оны бөлме температурасына дейін салқындату;
- араластыру кезінде қалдықты сумен өңдеу;
- тұнбаны жуып, пайда болған суспензияны сүзу.

Шаю сулары шаймалаудың екінші сатысынан кейін фильтратпен біріктіріледі. Сүзінді буланып, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ кристалдануы үшін салқындатылады. Бұл әдіс үлкен энергияны қажет етеді.

Сұйық аралас тыңайтқыш алуға арналған жұмыс [74]. Қайта бөлудің негізгі кезеңдері:

- шикізатты ірілікке дейін ұсақтау – 0,8 мм;
- серпентинитті $100-104^\circ C$ температурада 25-50% HNO_3 ерітіндісімен шаймалау және 2 сағат бойы араластыру. Құнды өнімдерді алу 90-95% құрайды. Авторлардың пікірінше, азот қышқылы концентрациясының

жоғарылауымен темір мен кремнийдің ерітіндісіне ауысуы артады, бұл қоспаның сүзілуін қиындатады.

Азот қышқылы мен алюминий оксонитраты бойынша технологиялық циклдің бөлінуіне айрықша назар аударылады. Бұл әдіс кәсіпорынның реагенттерге жұмсалатын шығындарын төмендетуге мүмкіндік береді. Алюминий оксонитратын пайдалану, мысалы, натрий гидроксидін қолдану сияқты, төмен сапалы өнімдердің түзілуіне және өнімнің ластануына жол бермейді. Серпентинитті тұндырғыш ретінде қайта өңдеген жағдайда, MgO немесе $Mg(OH)_2$ жұмыста көрсетілгендей қолданылуы керек. Магний гидроксидінің сулы суспензиясының рН мәні магний гидроксидінің ерігіштігінің өнімі $PPMg(OH)_2=1,2 \cdot 10^{-11}$ болғанда 9,69-ға жетеді.

Осылайша, құрамында металл бар силикаттарды тұз және күкірт қышқылы әдісімен салыстырғанда азот қышқылымен қайта өңдеудің артықшылықтары бар:

- азот қышқылы жабдыққа қатысты агрессивті емес;
- тұйық технологиялық цикл және шикізатты өңдеудің кешенділігі экологиялық проблемаларды шешуге мүмкіндік береді;
- технологиялық схема энергия шығынын азайтуға мүмкіндік береді.

1.5 Хризотил-асбест талшықтарының беттік қабатының олардың канцерогендік қасиеттеріне әсері туралы зерттеулер

Асбесттің канцерогендік белсенділігі көптеген тәжірибелік зерттеулермен дәлелденген. Оның биологиялық белсенділігінің механизмін түсіндіруде бір дәйектілік жоқ. Канцерогендік қасиет беретіндер қатарына, көп жағдайда олардың өлшемін және организмде тұрақты және ұзақ уақыт сақталатынын жатқызады.

Соңғы кезде, талшықтың беткі қабатының қасиеттері мен олардың биологиялық белсенділігі арасындағы байланысқа ерекше көп көңіл бөлінуде [75-77]. Олардың қатарына асбест талшығы клеткамен кездескенде талшықтың беткі қабатында оттектің еркін радикалдары синтезделеді деген тұжырым бар. Пайымдаулардың көбісі, асбесттің биологиялық белсенділігін осы құбылыспен байланыстырады [78]. Себебі, бұл құбылыс ДНК бұзылуы мен кластогендік түзілімдердің пайда болуына әсер етеді. Сондықтан, асбесттің беттік қабатының қасиеттері мен олардың биологиялық белсенділігі арасындағы байланысты зерттеу қажеттілігі туды. Оларға, асбесттің беткі қабатын әртүрлі жолдармен өңдеудің, олардың уыттылығына әсерін зерттеуге бағытталған жұмыстарды жатқызуға болады [79].

Хризотил-асбестті қышқылмен өңдегенде, ондағы магнийдің бір бөлігі беттік қабаттан аластайды, бұл талшықтың физика-химиялық қасиеттерін, сонымен қатар, оның өлшемін, органикалық және бейорганикалық заттармен өзара әрекеттесу сипатын өзгертеді. Асбесттегі аластатылған магний мөлшері мен оның биологиялық белсенділігі арасында байланыс бар екені анықталған.

Жүргізілген зерттеулер негізінде, асбест талшықтарының биологиялық белсенділігі олардың тек өлшеміне ғана емес, сонымен қатар, оларды басқа да

қасиеттері – кристаллдық құрылымы мен физика-химиялық параметрлеріне байланысты болуы мүмкін деген қорытынды жасалған [80].

Аталған жұмыстарда, асбест талшықтарының беттік қабатының электрлік қасиеттерін олардың әртүрлі уыттылығымен байланысын және әртүрлі өңдеулер арқылы уыттылығы аз асбест алудың жолдары көрсетілді.

Асбесттің адам ағзасы үшін уытты зат екендігіне қазіргі кезде ешқандай күмән жоқ, сондықтан ол рақты зерттеудің Халықаралық агенттік класификациясы бойынша 1-ші топқа енгізілген. Қазіргі кезде Қазақстан мен Ресейде құрамында асбесті бар шаңның рұқсат етілген шекті концентрациясы болып, атмосфералық ауа мен кәсіпорын төңірегінде орын алатын ауадағы мөлшері 0,06-2,0 мг/м³ деп белгіленген. Асбесттің канцерогенділігі белгілі болғанымен, әрине оны өндіру тоқтатылмайды. Сондықтан, асбест өндірісінде оның зиянды қасиеттерін жоюға немесе азайтуға бағытталған жаңа технологиялар мен іс-шараларды енгізу аса маңызды.

Алынған нәтижелер, талшықтық материалдардың физика-химиялық қасиеттерін, олардың органикалық субстраттарды бұзу мүмкіндіктерімен бірге зерттеу хризотил-асбесттің экологиялық қауіптілік дәрежесін жоғары сенімділікпен анықтауға болатындығын көрсеткен.

Тыныс алу мүшелері ауамен тығыз қатынаста болуы әсерінен өндірісте өкпеге шаң және басқа да зиянды заттардың ішіндегі ең маңызды фактор – шаң болып табылады [81,82]. Асбесттің биологиялық белсенділігі мен канцерогендік қасиеттерін асбест талшықтарының беттік қабатын термиялық, гидротермалдық және қышқылдық өзгерістермен зерттеудің практикалық маңызы зор. Кейбір тәжірибелік зерттеулер, беттік қабатты қышқылдық және термиялық өңдеулер арқылы хризотил-асбесттің канцерогендік, мутагендік және цитоуыттылығы төмендейтінін көрсеткен [83-85].

Хризотил-асбест талшықтарының уыттылық механизмін анықтауда синтетикалық хризотил-асбесттің наноталшықтарындағы қатты бөлшектер моделін қолдану кең өріс алуда [86,87]. Синтетикалық хризотил-асбесттің стандартты эталондық үлгілерін қолдану арқылы асбест талшықтарының организмдегі жайын модельдеуге, яғни хризотил-асбест талшықтарының беткі қабатына адсорбцияланған қандағы әртүрлі белоктардың структуралық өзгерістеріне әсерін анықтауға мүмкіндік берген [88]. Мұнда, хризотил-асбест белоктар транскрипциясын бұзады деген болжам жасалынды. Авторлардың болжауынша хризотил-асбест пен крокодилиттің онкогенезге әкелетін әрекеттесулердің молекулалық механизмі әртүрлі.

Хризотил-асбесттің кумулятивтік әсеріне объективті түрде баға беру үшін әлі де ғылыми-зерттеу жұмыстарын жалғастыру қажет екендігі көрсетілді. Шын мәнінде, асбестке арналған зерттеулер мен жұмыстардың көптігіне қарамастан оның канцерогендік әрекетінің механизмі әлі толық ашылмаған деуге болады. Гипотезалар көп, олар бірнешеу және өзара байланысты, яғни канцерогендік қасиетті талшықтың физикалық және химиялық қасиеттерімен байланыстырса, олар өз кезегінде оның құрамы мен оның кристаллдық торының құрылысына тәуелді болады. Бірақ, жалпы мәселені толық ашпайды.

Хризотил-асбесттің экологиялық қауіпсіздігін анықтайтын факторлар шеңберіндегі әдебиеттерді талдау, хризотил-асбесттің биологиялық және канцерогендік белсенділігінің негізгі факторларының бірі талшықтар бетінің құрамы мен оның беттік қабатының физика-химиялық қасиеттері екенін көрсетті. Ал құрамында асбест бар қалдықтарды өңдеу әдістеріне келетін болсақ, жүргізілген зерттеулердің көптігі мен көптүрлілігіне қарамастан, қазіргі уақытта осы қалдықтарды өңдеудің өнеркәсіптік қолданысқа ие болған технологиясы жоқ екені анықталды. Қолда бар әдебиет көздерінде асбесті бар қалдықтар және минералды қышқылдардың өзара әрекеттесу барысындағы әдістерге негізделген асбесттің канцерогенді қасиеттерін төмендетуді не залалсыздандыруды мақсат тұтқан, сонымен қатар, осы үрдісті қалдықтан магний тұздарын алуды сабақтастыруға бағытталған әдістер мен зерттеулер кездеспеді. Сондықтан жұмыс мақсатына «Қостанай минералдары» АҚ-да хризотил-асбест өндірісі барысында түзілетін қалдықтардың ішінде ең экологиялық қауіпті болып табылатын – шаң тәрізді қалдықтың адам денсаулығы мен қоршаған ортаға келтіретін ауыртпалығын жою немесе төмендету үрдісінің кәсіпорын үшін экономикалық тиімділігін жоғарылатуда осы үрдісті қалдықтан бір мезгілде магний тұздарын алу мүмкіндіктерін зерттеу мен оны жүзеге асырудың физика-химиялық негіздерін жасау қойылды.

1.6 бөлім бойынша тұжырым

1) Асбест қалдықтары «Өндірістік қалдықтардың уыттылық класын анықтау жөніндегі нұсқаулыққа» сәйкес №4286-87, хризотил-асбестті байыту барысында пайда болатын құрамында 1% асбесті бар шаңтәрізді қалдық 3-ші қауіптілік класына (орташа қауіпті) жатады.

2) Асбест құрамындағы қалдықтар кәсіпорындар аумағынан тыс немесе арнайы алаңдарда немесе объектілерде сақталады.

3) Хризотил-асбест өндірудің техногендік қалдықтарындағы (бос тау жынысы, шаң тәрізді қалдықтар) негізгі пайдалы компоненттер – магний (Mg) және кремний оксиді (SiO₂) болып табылады. Оларды бөліп алу әдістері көбінесе минералдық қышқылдарды (H₂SO₄, HCl, HNO₃) қолдануға негізделеді.

4) «Асбест» және «асбест шаңы» ұғымдары Халықаралық саудадағы жекелеген қауіпті химиялық заттар мен ..., қатысты негізделген келісім рәсімі туралы Роттердам конвенциясында көрсетілген қауіпті заттарға жатады. Сонымен қатар, асбестті пайдалану ҚР «Химиялық өнімнің қауіпсіздігі туралы» (21.07.2007ж., №362) құжаттарда асбест әсерінің алдын алу бойынша қорғау шаралары көзделген.

5) Хризотил-асбест талшықтарының адам ағзасына тигізетін уыттылық әсері көптеген факторлардан болуы мүмкін: талшықтың өлшемінен, құрамынан, физикалық және химиялық қасиеттерінен, структуралық құрылымынан және т.б. Қазіргі уақытта талшықтардың адам ағзасына әсер етуінің нақты механизмдері толық ашылмаған.

6) Хризотил-асбесттің канцерогендік және биологиялық белсенділігін анықтау бағытындағы зерттеулер хризотил-асбесттің экологиялық аспектілерін

ескере отырып, бұл мәселені беткі қабаттардың құрамымен, талшықтардың құрылымымен, сондай-ақ әртүрлі ортада оңай еритін магнийдің болуымен байланыстырады.

7) Хризотил-асбесттің физика-химиялық және механикалық қасиеттері оны өнеркәсіпте кеңінен қолдануға мүмкіндік берсе де, оның канцерогендік белсенділігі денсаулық пен экологиялық қауіпсіздік мәселелерін туындатуда. Осыған байланысты көптеген елдерде хризотил-асбестті өндіруге және асбесткүрамдас заттарды қолдануға шектеу қойылған. Қазақстан дүниежүзінде хризотил-асбест қоры бойынша алдыңғы қатардағы елдерге жатады және оны өндіру бойынша әлемдегі төрт елдің қатарына енген. Хризотил-асбесттің өндірістік қажеттілігі өте үлкен. Сондықтан хризотил-асбестті өндіруге шектеу қою, Қазақстан үшін үлкен экономикалық мәселелер туғызуы мүмкін.

8) Хризотил-асбест өндіруші мемлекеттер (Ресей, Қазақстан және т.б.) әлемдік қауымдастықты хризотил-асбесттің басқа асбесттермен салыстырғанда оның канцерогендік белсенділігі әлдеқайда төмен екендігін дәлелдеу жолында көптеген зерттеулер жүргізуде. Ресей ғалымдарының зерттеу нәтижелері бойынша хризотил-асбесттің биологиялық белсенділігін, оның технологиялық қасиеттерін сақтай отырып, төмендетудің бір жолы ретінде оларды күкірт және тұз қышқылы ерітінділерімен өңдеу арқылы реттеуге болатыны көрсетілген. Өңделген хризотил-асбест үлгілерінің медициналық-биологиялық нәтижелері олардың цитотоксикалық және канцерогендік әрекеттерінің төмендейтінін сенімді түрде көрсеткен. Бұл жағдайда, үлгілердің гемолитикалық белсенділігі төмендеп, перитонеалдық микрофагтардың өміршеңдігі жоғарылайтыны, мутагендігі төмендейтіні сияқты сипаттармен атап өтілген.

9) Әдебиеттердегі мәліметтерді талдау негізінде хризотил-асбест пен асбесті бар қалдықтардың өмір тіршілік қауіпсіздігі мен қоршаған ортаға теріс әсерін барынша төмендету мүмкіндігі анықталды. Бұл мәселелер жүргізілетін ғылыми -зерттеу жұмыстарын бағыттауда негіз ретінде қабылданды.

2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ МЕН НЫСАНДАРЫ

2.1 Зерттеудің нысаны

Зерттеу нысаны болып ҚР Жітіқара кен орнын пайдаланушы «Қостанай минералдары» АҚ хризотил-асбест және оны өндіру мен байыту қалдықтары алынды.

Кендегі хризотил-асбесттің мөлшері 4,5-5% құрайды. Хризотил-асбест кенінің минералдық құрамы: серпентин $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, брусит $Mg(OH)_2$, магнетит Fe_2O_3 , лизардит $Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$, хризотил-асбест $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Кен орнында 1958 жылдан бері хризотил-асбестті ашық әдіспен өндіруде.

Жітіқара кен орнындағы хризотил-асбесттің қоры 37 млн. т құрайды. Негізгі жатындар серпентиниттерден (лизардит, хризотил және антигорит) тұрады [89]. Комбинаттың өндірістік қуаты – 603,8 мың т/жыл. Кен орнындағы рудалар жеңіл, орташа және күрделі байытылатын рудалар болып бөлінеді. Күрделі байытылатын рудалар негізінен кен орынының оңтүстік жағында шоғырланған.

Бүгінде «Қостанай минералдары» АҚ-да 2085 адам жұмыс істейді. «Қостанай минералдары» АҚ барлық бөлімшелері бойынша қызметкерлердің еңбекке қабілеттілігінен уақытша айырылуымен сырқаттанушылықты талдау соматикалық аурулардың жоғары деңгейін көрсетті. Ерлер мен әйелдер арасында тыныс алу органдарының аурулары бірінші орында, екіншісінде - қан айналым органдарының аурулары тұрды. Негізгі өндірістік цехтардың жұмысшылары арасында тыныс алу органдары бойынша сырқаттанушылық деңгейі қосалқы цехтардың жұмысшылары арасында сырқаттанушылық деңгейінен 2,5 есе асып түсті. Негізгі топтағы жұмысшылардың 100 жұмысшысына тыныс алу органдары ауруларының санын есептеу $841 \pm 0,91$ құрады, бұл бақылау тобының деңгейінен 1,6 есе көп ($519 \pm 0,72$ жағдай). Бұл факт, жетекші шаң факторының байыту кешені жұмысшыларының ағзасына әсерімен байланысты.

Қауіпсіз жұмыс өтілін болжау кезінде хризотил-асбест шаңының әсерінен болатын 90% сәйкес келетін шаң патологиясының пайда болуының кәсіби қауіп байыту кешенінің жұмысшыларында хризотил-асбест шаңымен байланыста 15 жыл жұмыс істегеннен кейін анықталды [90].

Хризотил-асбесттің талшықтары әдетте жібектей жылтыр, жұқа әрі ұзын болып келеді. Бұл қасиеттер оны талшықты материалдардың өндірісінде пайдалануға мүмкіндік береді. Талшықтардың ұзындығы бірнеше миллиметрден бастап, 5-6 см-ге дейін жетуі мүмкін, ал қалыңдығы өте жұқа – шамамен 0,0001 мм, оны микроскопиялық деңгейде көруге болады. Осы жіңішке талшықтардың ауада таралуы және тыныс алу жүйесіне енуі жеңіл.

Хризотил-асбест тұрақты моноклин формаға ие, талшығының қалыңдығы $8 \cdot 10^{-5}$ см, асбестің меншікті салмақ үлесі 2,5-2,6 г/см³. Хризотил талшықтары адам өкпесіне енген кезде қышқылдық ортаның әсерінен бөлінеді, ал қышқылға төзімді «қауіпсіз» хризотил алмастырғыштары болып саналатын талшықтар мен көптеген басқа заттар өкпенің ішінде өмір бойына қалып қояды.

Жұмыс аймағындағы талшықты шаңның құрамы нормалануы тиіс, оның жалпы массасы ($\text{мг}/\text{м}^3$) бойынша ең жоғары бір реттік және орташа ауысымдық шекті рұқсат етілген концентрациялар (ШРК) анықталады. Мысалы, егер құрамында 10-20% немесе одан көп асбест болса, ШРК – 2, ал құрамында 10%-дан аз шаң болса, ШРК 4 болады.

Хризотил-асбесттің құрылымы, оның талшықтарының ұзындығына, диаметріне және пішініне байланысты әр түрге бөлінеді, бұл оның физикалық, механикалық және биологиялық қасиеттерін анықтайды. Олар, кесек асбест: диаметрі 2 мм-ден асатын, деформацияланбаған асбест талшықтарынан немесе агрегаттарынан тұрады. Ине тәрізді асбест: диаметрі 2 мм-ден аз, бірақ ұзындығы әртүрлі талшықтар. Ине тәрізді талшықтар өте өткір және ауада ұзақ уақыт сақталып, тыныс алу жолдарына оңай енуі мүмкін. Үлпілдек асбест: жұқа, деформацияланған және оралған асбест талшықтардан тұрады. Шаң: 0,25 мм жарықта жасуша қабырғасы бар електен өтетін ұсақ бөлшектер. Бұл ең ұсақ, және жеңіл бөлшектер, олар ауада ұзақ уақыт сақталып, тыныс алу жолдарына еніп, өкпеге жетуі мүмкін, олар әсіресе қауіпсіздік шаралары дұрыс сақталмаса, аса қауіпті болып келеді. Талшықтардың ұзындығына байланысты хризотил-асбесттің сорттары сегіз топқа бөлінеді (0-7-ге дейін) 0 сорт – ең қысқа және ұсақ талшықтар; 7 сорт – ұзын және тығыз талшықтар, ең ірі түрі [91].

Жітіқара кен орны хризотил-асбест кен орындарының Баженов кіші түріне тиесілі, олардың барлығында ортақ сипаттамалар болғанымен, әрқайсысының өзіндік ерекшеліктері бар. Кен орнының гипербазиттері дунит-гарц-бургит формациясына жатқызылып, олардың серпентинит деңгейі мен түрлері массивтің әртүрлі бөліктерінде біркелкі емес. Тау-кен өндіріс қалдықтарының жинақталуы мен қоршаған ортаға әсер етуі үлкен экологиялық мәселелер тудыруы мүмкін. Бұл мәселелерді шешу үшін тау-кен қалдықтарын дұрыс басқару қажет: қалдықтарды қайта өңдеу, үйінділерді тұрақтандыру, экологиялық мониторинг (қалдықтардың қауіптілік әсерін азайту), қалдықтарды залалсыздандыру (экологиялық тұрғыдан қоршаған ортаға әсерін азайту үшін арнайы технологиялар мен әдістер қолдану). Хризотил-асбестті байыту цехында түзілетін бұл қалдықтар құрамында асбесттің шаң тәрізді бөлшектері болады және олар қоршаған орта мен адам денсаулығына қауіп төндіреді. Жылына 3000 тонна қалдық үйінділері шығарылады, яғни бұл үлкен көлемде қалдықтың түзілетінін білдіреді. Хризотил-асбесттің шаң тәрізді бөлшектері құрамында 1% дейін асбест болуы мүмкін. Асбесттің бұл түрі, әсіресе, хризотил-асбест, оның шоғырлануы мен бөлшектерінің мөлшері шаң тәрізді қалдықтың қауіптілігін арттырады.

Хризотил-асбестті байыту кезінде түзілетін шаң тәрізді қалдықтың сипаттамасы. Хризотил-асбест шаңы құрамында 20%-ға дейін кремний оксиді бар бейорганикалық шаң ретінде қарастырылады және хризотил-асбест талшықты бөлшектерінен және негізгі жыныстардың түйіршікті бөлшектерінен тұратын екі компоненттен құралады. Бұл бөлшектердің екеуі де бірдей химиялық құрамға ие – магний гидросиликаттары, тек олардың кристалдық тор құрылымындағы айырмашылықтар бар. Ұзындығы 5 мкм-ден асатын, диаметрі

3 мкм-ден кіші және талшықтың ұзындығы мен диаметрі арасындағы қатынас 3:1-ден жоғары болатын асбесттің респирабельді талшықтары (құрамында асбест бар шаң) адам денсаулығына аса қауіпті. Құрамында асбест бар шаңның үлесі шығарындылардың жалпы массасының кейде 12,5% -ын құрайды [92] деген мәліметтер де бар. Құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдықтар негізінен кенді ұсақтау процесстерін жүргізу және шаңды жинау жүйелері арқылы пайда болады.

Құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдықтар негізінен кенді ұсақтаудың технологиялық процестерін жүзеге асыру және шаңды аспирациялық жүйелермен ұстау нәтижесінде пайда болады.

Серпентин кендерінен асбест талшықтарын өндіру көптеген қалдықтардың, оның ішінде шаң тәрізді қалдықтардың түзілуіне себеп болады. Шикізатты байыту процессінде өнімнің тек 6-8%-ы ғана алынатын болады. Негізінен магний силикаттарынан тұратын шаң тәрізді қалдықтар үйіндіге тасталады, бұл шикізатты тиімді пайдалануды қиындатады, себебі, магний мен басқа да бағалы компоненттер біртіндеп жоғалып кетеді. Бұл қалдықтар қоршаған ортаға экологиялық қауіп төндіріп қана қоймай, сонымен қатар магний мен магний бар өнімдерді өндірудің перспективті көздерінің бірі бола алады. Шаң тәрізді қалдықтар ауаға таралып, ауа сапасын төмендетеді. Бұл тек өндіріс аймағында ғана емес, сонымен қатар, жақын маңдағы елді мекендер мен экожүйелер үшін де қауіпті болуы мүмкін. Сондықтан, қалдықтарды тиімді басқару мен қайта өңдеу әдістерін қолдану шаралары аса маңызды.

Сонымен қатар, олар технологиялық қайта өңдеуге ыңғайлы ұнтақ түрінде пайда болады. «Қазақстан Республикасының 2020 жылғы экологиялық жағдайы мен қоршаған ортаны қорғау туралы» мемлекеттік есебіне сәйкес, ластаушы заттардың бір реттік концентрациясы шекті мөлшерден 10-15 есе немесе одан да көп артып кеткен, 2020 жыл бойынша мұндай көрсеткіш 34 қалада тіркелген. Зиянды заттармен ластанған ауаның негізгі материалдық базаға әсері зерттелмеген. Көбінесе адам денсаулығы мен қоршаған ортаға әсері талданған.

2.2 Химиялық талдау мен зерттеу әдістері

Шаң тәрізді қалдықтарға химиялық талдау жасау үшін арнайы реактивтер мен қышқылдар пайдаланылады. Талдау жұмыстарының дұрыстығы мен сенімділігі үшін талаптар өте жоғары болуы қажет, себебі, асбесттің құрамындағы қауіпті компоненттер мен олардың концентрациясын дәл анықтау маңызды. Химиялық талдауға арналған реактивтер мен қышқылдар МЕМСТ 3118-77, МЕМСТ 4461-77 және МЕМСТ 4204-77 стандарттарына сәйкес келеді. Ерітінділердің барлық компоненттері тазартылған сумен дайындалып, сүзу кезінде көк таспа сүзгісі қолданылды, бұл анализдің дәлдігін және қорытындылардың сенімділігін арттырады. Шаң тәрізді қалдықтың құрамындағы асбест немесе басқа минералды компоненттерді ыдырату үшін әртүрлі минералды қышқылдар қолданылды. Эксперимент барысында 15-30% концентрациядағы тұз қышқылы, 20-50% концентрациядағы күкірт және азот қышқылдары пайдаланылды.

Бастапқы материалдың қышқылдармен ыдырау дәрежесі шаң тәрізді қалдықтың құрамына сүйене отырып, ерітіндіге магний катиондарының теориялық мүмкін болатын шығуы бақыланды және есептелді.

Шаң тәрізді қалдықтың ыдырау процесі келесі әдіс бойынша зерттелді. Кері суытқышпен жабдықталған колба-реактор термостатқа орналастырылып, онда жұмыс сұйықтығы ретінде глицерин пайдаланылды (температураның ауытқуы 1°C). Эксперимент басталар алдында реакторға қажетті мөлшерде шаң тәрізді қалдық пен су құйылды, ал реактор пропеллерлі араластырғышпен жабдықталды. Реактордағы температура белгіленген мәннен сәл төмендегенде, араластырғыштың жұмыс аймағына қажетті мөлшердегі қышқыл берілді. Бастапқы компоненттерді жүктегеннен кейін, белгілі бір уақыт аралығында шаймалаудың қажетті температурасы сақталды.

Эксперимент аяқталғаннан кейін қатты фазаның шөгу жылдамдығы, тұнбаның ылғалдылығы, шаң тәрізді қалдықтан магний иондарының шығарылу дәрежесі (n,%) анықталды. Содан кейін суспензия вакуумды сүзу арқылы бөлінді. Кремнеземмен байытылған қатты қалдық рН-метр бойынша бейтарап реакцияға дейін сумен жуылды. Жуғаннан кейін қатты тұнба кептіру пешінде 100-105°C температурада кептірілді. Қатты тұнба INCA Energy 350 энергетикалық дисперсиялық микроанализатор жүйелерімен жабдықталған SEM (JSM-6490LV, JEOL, Жапония) көмегімен талданды.

Ерітіндідегі магний құрамын сандық талдау индикаторды – қара эриохромды тұзбен, титратты – 0,05 м ЭДТА ерітіндісін қолдана отырып, стандартты әдістемеге сәйкес [93] титрлеу әдісімен жүргізілді.

Ерітінділердің рН-ын өлшеу «рН-340» құрылғысында жүргізілді.

Қышқылмен өндеуден кейінгі кремнийлі қалдықтардың бөлшектер мөлшерінің таралуын анықтау үшін елек анализі қолданылды [94].

Зерттеуде қолданылған зерттеу мен талдаудың физика-химиялық әдістері.

Рентгендік DRON-3 дифрактометрінде талдау (Cu катодынан және никель сүзгісінен сәулелену әсерінен) жүргізілді. Дифракция үлгілері ұнтақ әдісімен дифракция максимумдарын бөлме температурасында минутына екі градус гланурометрлік жылдамдықта ионизациялаумен алынды. Рентгендік дифракция үлгілерінің шағылуын талдау кезінде (ASTM) картотекасы қолданылды.

Дифференциалды-термикалық талдау (DTA) – бұл материалдардың термиялық қасиеттерін зерттеудің маңызды әдісі. Бұл талдау Ф.Паулик, И.Паулик және А.Эрдей жүйесінің дериватографында 1000°C дейінгі температура арасында, тигельдерде минутына 10 м/с жылдамдықпен, эталонды заттар ретінде алюминий оксидін қолдана отырып, жүзеге асырылды. Берілген сезімталдық мәндері: ДТА=1/5, ДТА=1/20. Инфрақызыл спектрлік талдау ИКС-Фурье Shimadzu IR Prestige 21C спектрометрінде анықталды.

Электронды-микроскопиялық зерттеулер «JSM-6490LV электронды растрлық микроскопы» (JEOL Ltd РЭМ-фирмасы, Жапония) Inca Energy 350 энергодисперсиялық микроанализ, HKL Basic поликристалды және кристалдық үлгілерінің текстуралық талдау жүйелерімен жиынтықта жүргізілді.

Бұл құрылғының зерттеу жүргізуге ұсынатын мүмкіндіктері: органикалық және бейорганикалық материалдардың микроқұрылымын ультраталшықты наноқұрылымды және аморфты материалдардың құрылымдарын зерттеу. Үлкейту мүмкіндігі – 5-тен 300000-ға дейін, жоғары вакуум жағдайындағы ажыратымдылық – 3,0 нм. Шаңтәрізді қалдықтың ыдырауының микроқұрылымы JSM-6490LV-JEOL фирмасының жоғары дәлдіктегі электронды микроскопы арқылы анықталды. Элементтерді микроанализдеу INCA Energy 350 энергодисперсиялық микроанализаторы арқылы жүзеге асырылды.

3 ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТТІ БАЙЫТУ БАРЫСЫНДА ТҮЗІЛЕТІН, ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ҚАУІПТІ ШАҢТӘРІЗДІ АСБЕСТҚҰРАМДАС ҚАЛДЫҚТЫ ТЕРМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУ ЖӘНЕ МАГНИЙ ТҮЗДАРЫН АЛУ АРҚЫЛЫ КӘДЕГЕ ЖАРАТУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

3.1 Шаң тәрізді асбестқұрамдас қалдықты термиялық жолмен залалсыздандыруды зерттеу

Термиялық залалсыздандыру процессі қалдықтардың құрамындағы қауіпті заттарды ыдырату немесе оларды экологиялық тұрғыдан қауіпсіз өнімдерге айналдыру мақсатында жүзеге асырылады. Бұл процесс әдетте белгілі бір температурада деформациялау, ыдырату немесе кристалдық құрылымдардың өзгеруін тудыру үшін жүргізілді. Төменде шаң тәрізді асбестқұрамдас қалдықтарды термиялық жолмен залалсыздандыру жолдары қарастырылды.

Бұл бөлімнің мақсаты дериватограмманың шеткі аймақтары (нүктелері) бойынша таңдалған 105-800°C температуралық аралықта асбестқұрамдас шаң тәрізді қалдықты термиялық өңдеу температурасының оның фазалық құрамының күйіне қалай әсер ететінін анықтау болды.

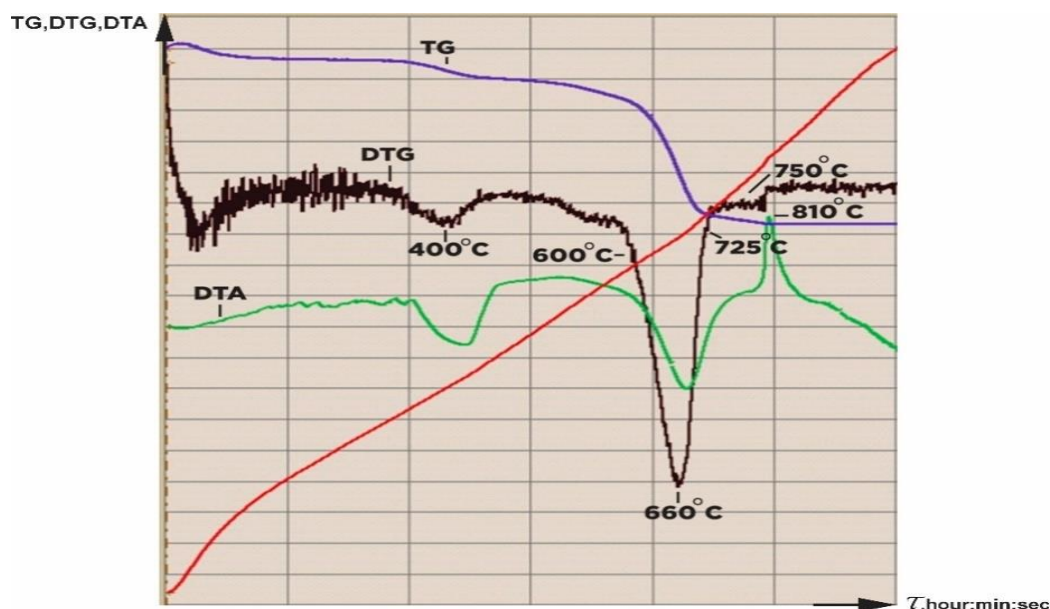
Таңдап алынған 105°C, 600°C, 660°C, 725°C, 750°C және 800°C температураларда термиялық өңделген асбестқұрамдас қалдық рентгено-фазалық талдау әдісімен зерттелді және талқыланды [95].

Бастапқыда зерттеліп отырған серпентиниттің дериватограммасы алынды.

Дериватограмма бойынша серпентинитті қыздыру кезінде бірқатар өзгерістер орын алған төрт аймақ анықталды: I – максималды 105°C температуралық аймақ, адсорбцияланған ылғалдың жойылуы; II – температура диапазоны 350-450°C мах 450°C, бруситтің талқандалуы; III – 600-750°C мах 660°C температура аралығында кристалдық тордың хризотилдік құрылымы тұтастығының – $Mg_3Si_2O_5(OH)_2$ – талқандалуы; IV – температура диапазоны 750-800°C форстериттің пайда болуы. (4-сурет).

Нәтижесінде, зерттеу үшін 105°C (№1), 400°C (№2), 600°C (№3), 660°C (№4), 725°C (№5), 750°C (№6) және 800°C (№7) температураларда өңдеу мақсатында жеті қалдық үлгілері алынды. Үлгілерді зерттеуге дайындау үшін салмағы 1500 г болатын бастапқы ұсақталған қалдық ($d < 1,0$ мм) кептіру шкафында 105°C температурада тұрақты салмаққа дейін кептірілді.

Содан кейін кептірілген қалдықтан әрқайсысы 100 г болатын жеті үлгі дайындалды, олар таңдалған термиялық өңдеу температурасында 1 сағат бойы жеке күйдірілді.



Сурет 4 – Алынған қалдықтың (бастапқы) дериватограммасы

Пайдаланылған қалдықтың химиялық құрамы: Mg-25.9%, Si-17.64%, Fe-3.44%, Al-0.47%, Ca-0.42%, Cr-0.24%, Mn-0.17%.

Қалдықтың термобелсенді шарттары мен көрсеткіштері 2 кестеде келтірілген [95,р. 1-3].

Кесте 2 - Қалдықтың термоөңдеу жағдайлары мен көрсеткіштері, $\tau=1$ сағ

| Үлгі № | Термиялық өңдеу температурасы °C | Өңдеу аймағы | Термоөңдеу шегіндегі экстремалды көрсеткіштер | Қалдықтың салмақ көрсеткіші, г | Салмақтың төмендеуі, г |
|--------|----------------------------------|---------------------------------|---|--------------------------------|------------------------|
| 1 | 105 | I Адсорбциялық ылғалдың жоғалуы | max | 100 | 1,15 |
| 2* | 400 | II Бруситтің талқандалуы | max | 100 | 2,58 |
| 3 | 600 | III Серпентиниттің талқандалуы | басы | 100 | 5,24 |
| 4 | 660 | | max | 100 | 11,38 |
| 5 | 725 | | соңы | 100 | 13,34 |
| 6 | 750 | IV Форстериттің пайда болуы | басы | 100 | 13,77 |
| 7 | 800 | | max | 100 | 13,92 |

Ескерту - * Дифрактограмма келтірілмеген

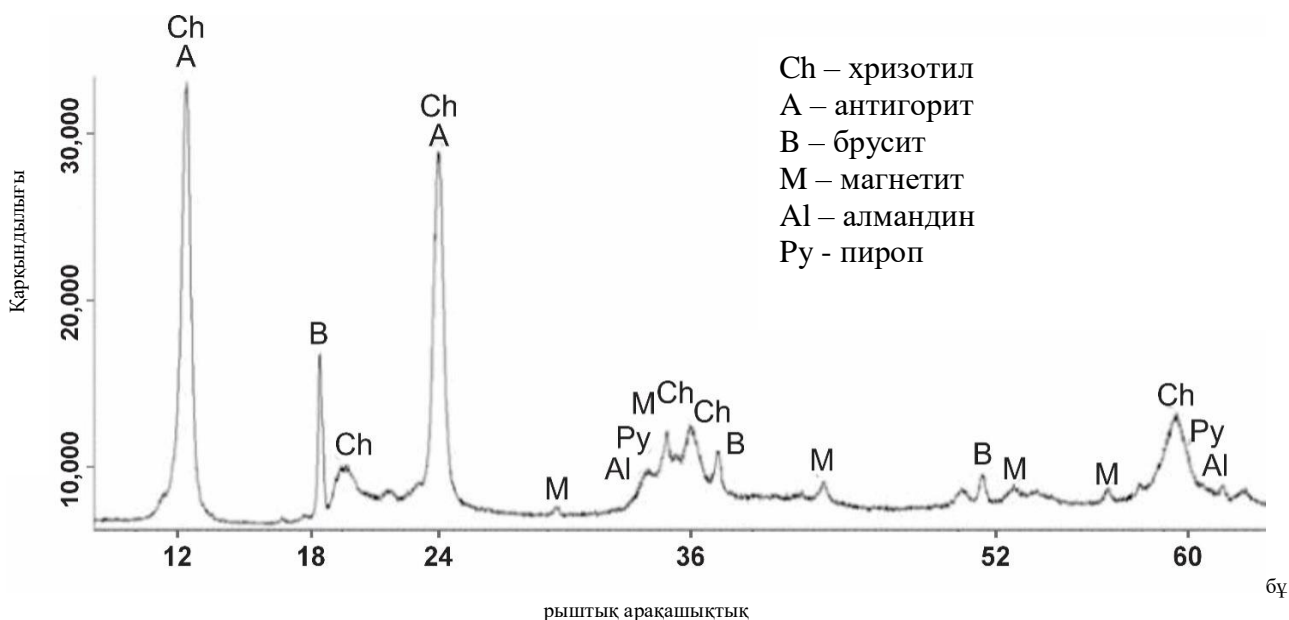
I және II аймақтардағы қыздыру температурасы: 105°C температурада адсорбцияланған ылғал (1,15%) жойылады, 350-450°C температура диапазонында брусит ыдырайды, ол магний оксиді мен су түзетін серпентиниттің құрамында аз мөлшерде әрдайым болады (2,58%).

600°C – тан 725°C-қа дейін III аумақта жалпы формуласы - $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ арқылы өрнектелетін хризотилдің химиялық байланысқан суының біртіндеп жоғалуымен дегидроксилдену жүреді. 750-800°C диапазонында IV аймақта форстерит түзетін фазааралық процестер жүреді. Термоөңделген қалдық үлгілерінде орын алатын өзгерістер, ары қарай рентгенофазалық зерттеулермен жүргізілді.

5-суретте 105°C температурада термиялық өңделген қалдықтың №1 үлгісінің дифрактограммасы келтірілген.

Дифрактограммада қалдықтың фазалық сипаттамалары болып табылатын $d/n=7,30-3,63-2,52\text{Å}$ мәндерінде антигорит МПР-нің (МПР-межплоскостные расстояния, жазық аралық қашықтық) қабаттасатын шыңдарының едәуір мөлшері мен $d/n=7,38-4,619-3,661-2,487-2,141-1,53\text{Å}$ мәндерінде $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ хризотилінің жазық аралық қашықтығының (МПР) шыңдары анық жазылған. Дифрактограммада $d/n=4,77-2,365-1,794\text{Å}$ мәндерінде бруситтің $Mg(OH)_2$ МПР едәуір мөлшері, сонымен қатар, $d/n=2,99-2,541-2,098-1,710-1,612\text{Å}$ мәндерінде магнетитінің $Fe [Fe_2O_3]$ МПР аз мөлшері көрінеді. $d/n=2,90-2,60-1,51\text{Å}$ мәнінде $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$ альмандиннің және $d/n=2,92-2,69-1,50\text{Å}$ мәнінде $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ пироптың жазықаралық қашықтығының өте әлсіз шыңдары анықталды [95,р. 4].

Осылайша, рентгендік фазалық талдау бойынша серпентиннің бастапқы үлгісінде негізгі фаза серпентинит (хризотил және антигорит), сонымен қатар брусит, аз мөлшерде магнетит, пироп және альмандин болады.

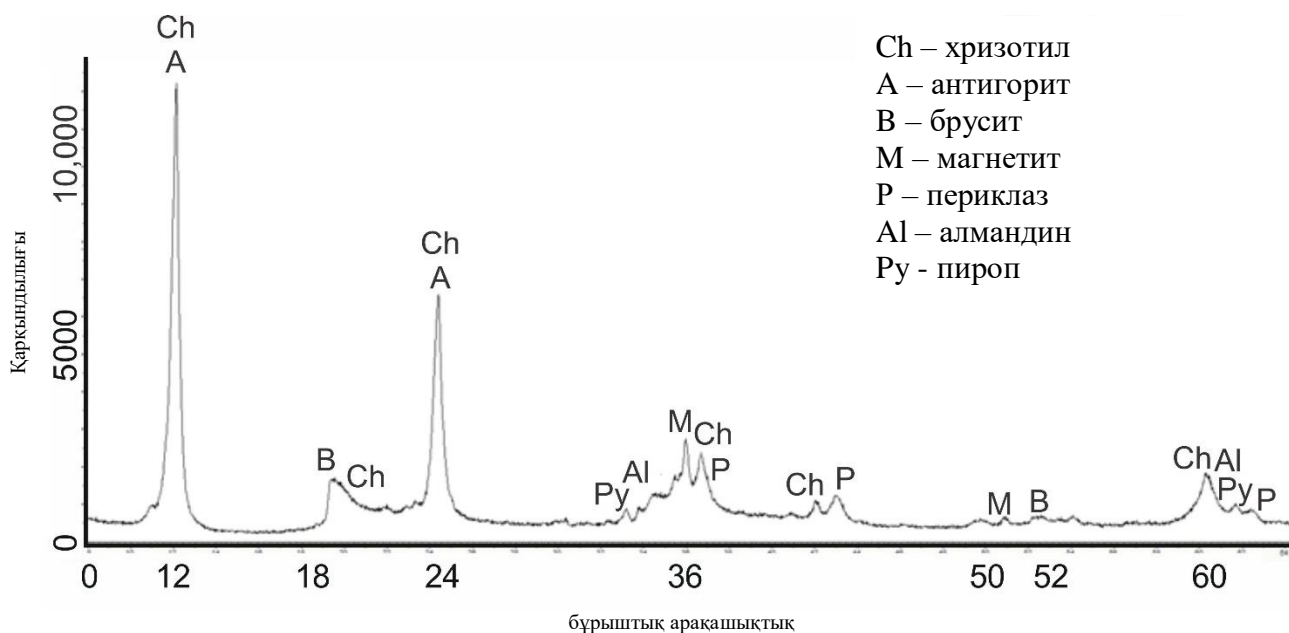


Сурет 5 - Бастапқы құрғақ қалдықтың (серпентиниттік) дифрактограммасы (үлгі №1, $t=105^\circ\text{C}$, массаның жоғалуы 1,15%)

№2 (400°C) және №3 (600°C) үлгілердің дифрактограммалары іс жүзінде бірдей суреттерге ие, сондықтан №3 (600°C) үлгінің дифрактограммасы толығырақ зерттелді. 600°C температурада қалдықтың (№3 үлгі) қызуы

$d/n=4,77-2,365-1,794\text{\AA}$ МПР мәндерінде бастапқы серпентиниттің дифрактограммасында табылған бруситтің негізгі фазасының бірінің ыдырауына әкеледі (сурет 6).

Бұл ретте $d/n=2,43-2,108-1,48\text{\AA}$ мәндері кезінде (MgO) периклаздың жазықаралық қашықтығының шыңдары күшейтіледі, бұл бруситтің ыдырау өнімі болып табылады. Қалдықтың (хризотил, антигорит) және магнетиттің дифракциялық сипаттамалары өзгермейді, оларға тән МПР да ешқандай өзгеріссіз жазылады. Бұл үлгіде $d/n=2,92-2,69-1,50\text{\AA}$ мәндерінде ($\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) альминад пен $d/n=2,92-2,69-1,50\text{\AA}$ мәндерінде ($\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) пироптың жазықаралық қашықтығының шыңдары айқынырақ көрінеді.



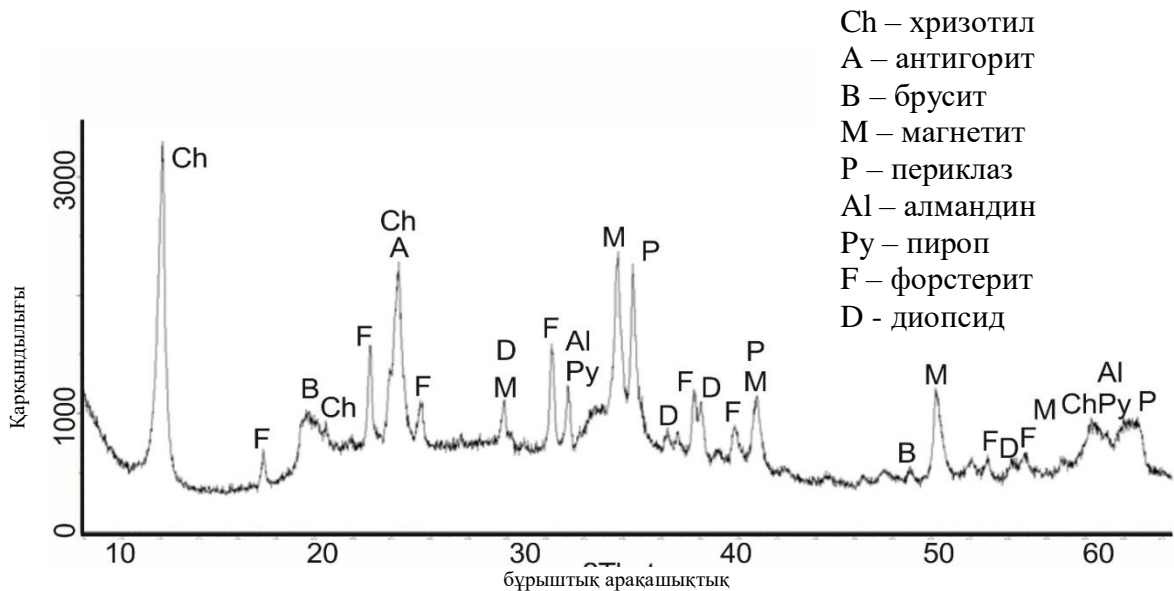
Сурет 6 – Қалдық дифрактограммасы (№3 үлгі, 600°C , салмақ жоғалуы 5,24%)

Қалдықтың (№4 үлгі, 660°C) қыздыру температурасының жоғарылауы айтарлықтай фазалық өзгерістермен бірге жүреді.

Сонымен қатар, қалдық құрамының айтарлықтай өзгеріске ұшырауы мен оның дифрактограммасында көрініс табуы термиялық өндеудің әсерінен минералдардың құрылымдық өзгерістерін көрсетеді. Дифрактограммадағы МПР шыңдары қарқындылығының төмендеуі, соның ішінде $d/n=7,38-3,661-2,487-1,53\text{\AA}$ мәндерінің өзгеруі минералды фазалардың құрылымдық өзгеруін немесе ыдырауын білдіреді.

Дифрактограммада $d/n=2,99-2,894-2,29-2,56-2,30\text{\AA}$ $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ диопсид және $d/n=3,875-3,47-2,753-2,497-2,441\text{\AA}$ МПР мәндерімен $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ форстерит атты екі жаңа фазалар пайда болады.

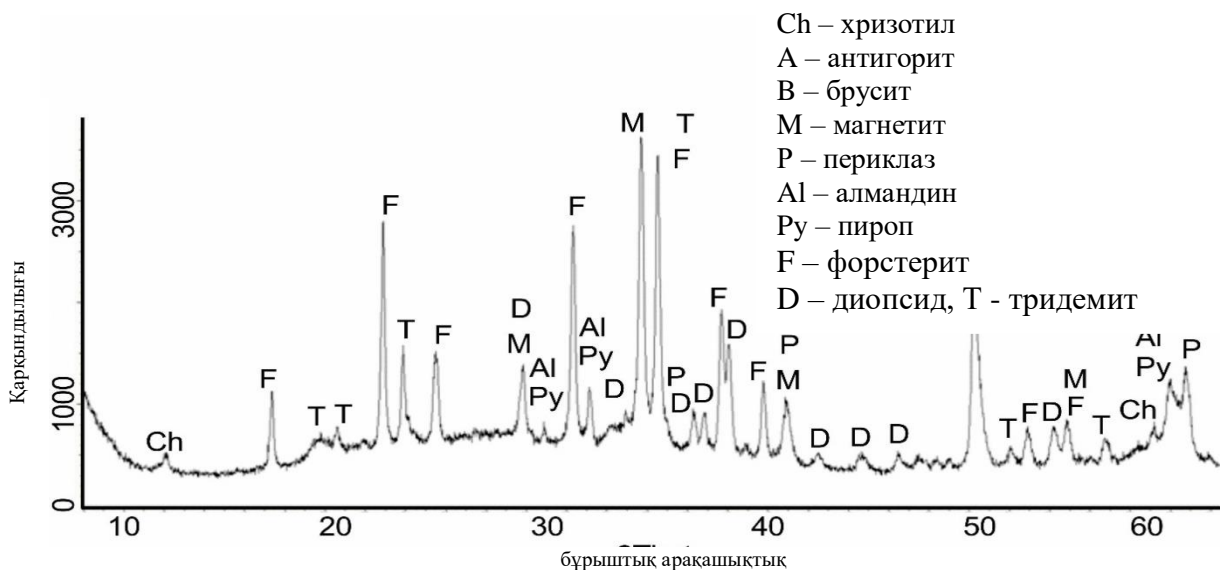
Берілген температурада дифрактограммада серпентинит шыңдары жойылмайды, олар толығымен жазылады, бірақ оның қарқындылығы айтарлықтай төмендейді.



Сурет 7 – Қалдық дифрактограммасы (№4 үлгі, 660°C, салмақ жоғалуы 11,38%)

Қалдықты термоөндеу температурасының 725°C дейін көтерілуі (№5 үлгі) минералдың негізгі фазасы – серпентиниттік хризотилдің ыдырау процесінің аяқталуымен бірге жүреді [95,р. 5].

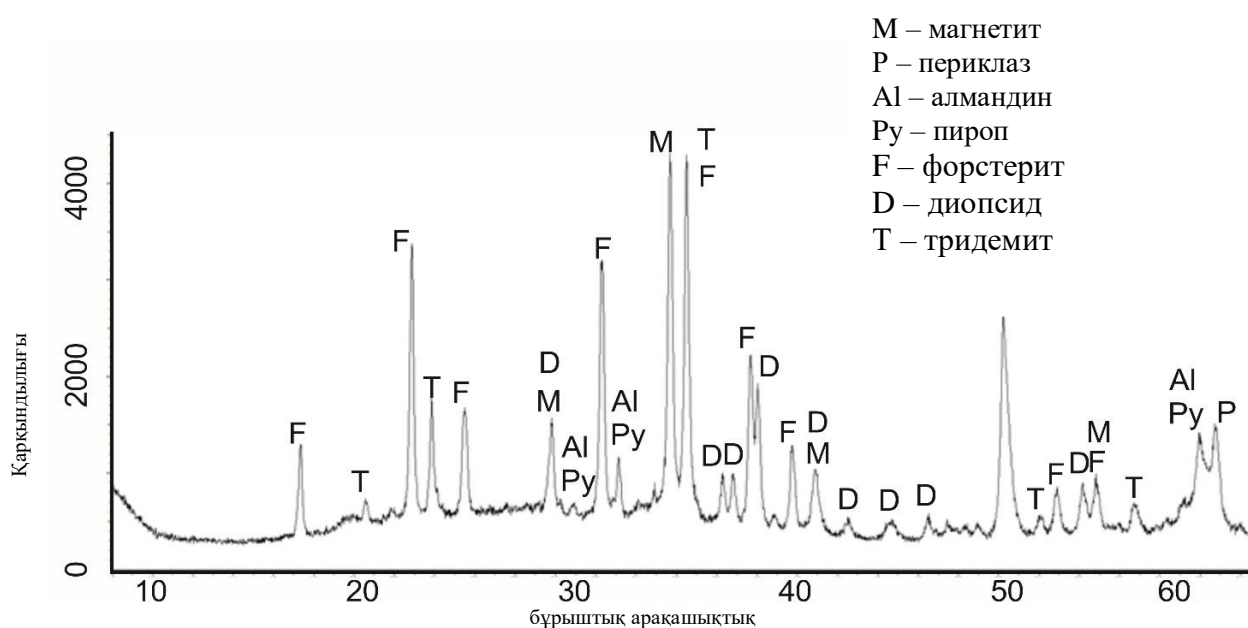
Дифрактограмда $d/n=7,38(10)-3,661(10)-2,487(10)-1,53(10)\text{Å}$ хризотилдің МПР тән қарқынды сипатынан тек біреуі ғана жазылады. Жаңадан, $d/n=4,39-4,12-3,73\text{Å}$ МПР мәндерімен (SiO_2) тридемит фазасы пайда болады, сонымен қатар, $d/n=2,92-2,69-1,50\text{Å}$ ($\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) альмадин және $d/n=2,92-2,69-1,50\text{Å}$ пироп, $d/n=2,431-2,108-1,48\text{Å}$ периклаз, $d/n=2,99-2,894-2,56-2,04\text{Å}$ диопсид, $d/n=2,99-2,541-2,097\text{Å}$ магнетит, $d/n=3,875-3,47-2,753-2,497-2,441\text{Å}$ МПР тән мәндерімен 660°C кезінде пайда болған барлық атаулы фазалар айқын жазылады. Осылайша, 725°C температурада күйдірілген қалдықтың құрамында форстерит пен магнетит негізгі фазаларға айналады.



Сурет 8 – Қалдық дифрактограммасы (№5 үлгі) 725°C кезінде қыздырылған (салмақ жоғалтуы 13,34%)

Қалдықтың 750°C температурада қызуы (№6 үлгі) 660°C температурада басталған оның фазалық құрамының өзгеруінің толық аяқталуымен сипатталады (сурет 9).

Дифрактограммада қалдықты хризотилдің дифракциялық сипаттамалық шыңдары толығымен жоғалады, тек $d/n=2,92-2,69-1,50\text{\AA}$ альмандин және $d/n=2,92-2,69-1,50\text{\AA}$ пироп, $d/n=4,39-4,12-3,73\text{\AA}$ тридемит, $d/n=2,431-2,108-1,48\text{\AA}$ периклаз, $d/n=2,99-2,894-2,56-2,04\text{\AA}$ диопсид, $d/n=2,99-2,541-1,710\text{\AA}$ магнетит, $d/n=3,875-3,47-2,753-2,497-2,441\text{\AA}$ форстерит жазықаралық қашықтық мәндерімен 725°C температурада қалыптасқан фазалардың тән шыңдары қалады. Бұл дифрактограмма қалдықта хризотил фазасының болмауымен ерекшеленеді.

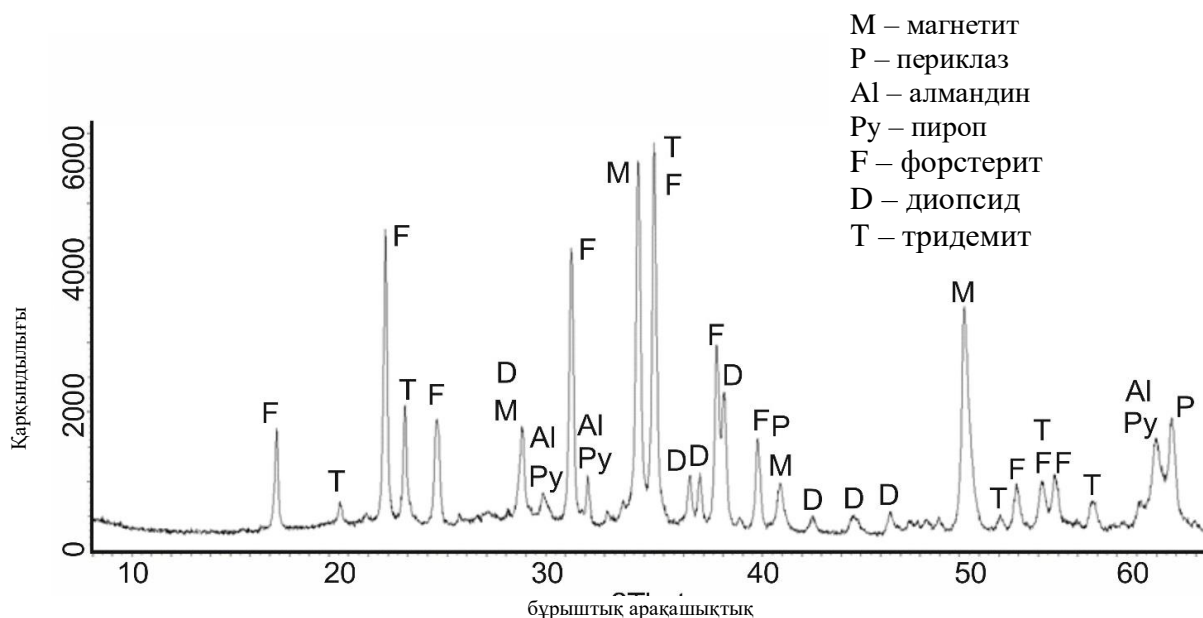


Сурет 9 – Қалдық дифрактограммасы (№6 үлгі), 750°C кезінде қыздырылған (салмақ жоғалтуы 13,77%)

Қалдықтың қыздыру температурасының 800°C дейін көтерілуі (№7 үлгі) күйдірілген үлгінің құрамына фазалық өзгерістер енгізбейді (сурет 10).

800°C температурада №7 үлгінің фазалық құрамы бірдей фазаларды қамтиды – форстерит, магнетит, диопсид, периклаз, тридемит, пироп және альмандин, олар 750°C температурада қалыптасқан.

Осылайша, 750-800°C қыздыру температуралары аралығында салмақ жоғалуы 13,34-13,92% құрайды, бұл хризотилде болатын судың теориялық құрамына жақын (13,04%), яғни хризотилдің фазалық және құрылымдық түрленуінің аяқталуы болып табылады.



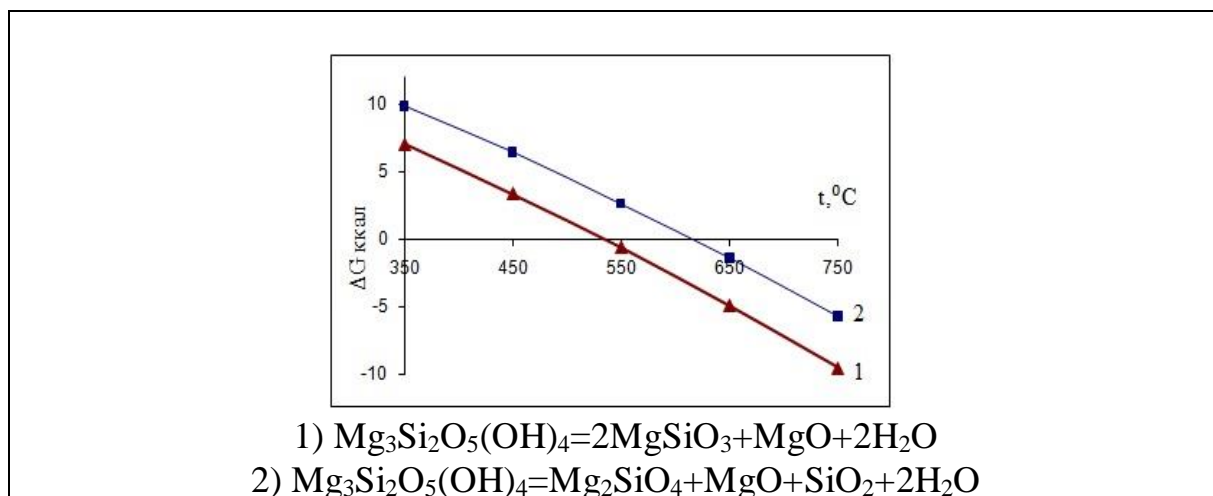
Сурет 10 – Қалдық диффрактограммасы (№7 үлгі), 800°C кезіндегі қыздыру (салмақ жоғалту 13,92%)

105°C температурада термиялық өңделген бастапқы қалдықтың (7 сурет, №1 үлгі) диффрактограммасын зерттеу бұл кен орнының табиғи хризотил кені негізгі серпентинитті фазалардан (хризотил, антигорит, лизардит) басқа, аз мөлшерде $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ альмандин және $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ пироп, $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ магнетит, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ бос бруситтер құрамы бар екенін көрсетеді.

Осы табылған минералдардың ішінен 600°C-қа дейін күйдірілген кезде дегидратациялық өзгерісте тек брусит зардап шегеді, ол периклазға тән рефлексстердің пайда болуымен байланысты. Диффрактограммада басқа өзгерістер байқалмайды.

Сонымен қатар, диффрактограмма түрі (6 сурет, №3 үлгі, 600°C температурада), егер магнетит, пироп және альмандиннің әлсіз рефлексстерін ескермесек [95,р. 7] жұмыста келтірілген $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ синтетикалық хризотилдің диффрактограммасын толығымен қайталайды. Бұл анықталған факт 600°C температураға дейін күйдіру кезінде $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ дигдроксилденуімен және оның құрылымының (силикат қабатының кристалдық торының) бұзылуымен байланысты процестер әлі жүрмейтінін көрсетеді. Фазалық құрамның айтарлықтай өзгеруі 660°C температурада қалдық күйген кезде пайда болады, серпентинитке тән шыңдардың қарқындылығының айтарлықтай төмендеуі және форстерит пен диопсидке тән жаңа шыңдардың пайда болуы байқалады. Пайда болған форстерит рефлексстері (660°C) №4 үлгінің диффрактограммасында регенерацияланған ортосиликат пен метасиликат аниондары аморфты-кристалды күйде болған кезде форстерит микрокристалдарының түзілуін және периклаз бен тридемиттің түзілуімен бірге жүретін аморфты энстатиттің түзілуі мүмкін екенін көрсетеді, олар №4, №5, №6 үлгілердің диффрактограммаларында да кездеседі.

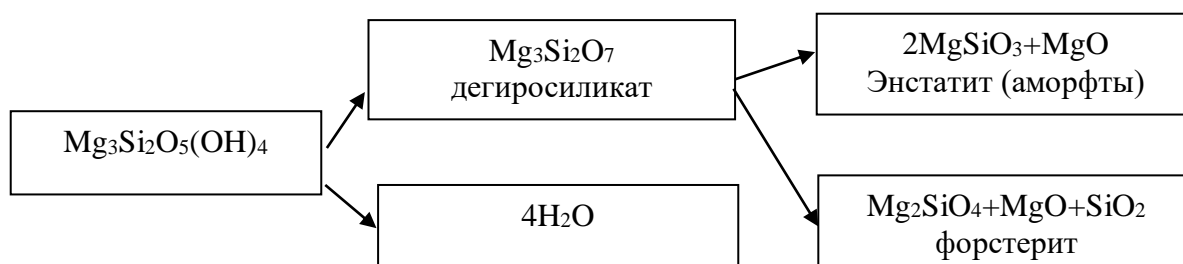
Мұндай болжам, 11-суретте көрсетілген реакциялар бойынша хризотилдің $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ дегидроксилену процесін термодинамикалық бағалау кезінде алған мәліметтерге қайшы келмейді.



Сурет 11- Хризотилдің термиялық ыдырауын термодинамикалық бағалау

Мұндай болжам, 12-суретте көрсетілген реакциялар бойынша $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ дегидроксилену процесін термодинамикалық бағалау кезінде алған мәліметтерге қайшы келмейді.

Гиббс энергиясының $\Delta G=f(T)$ тәуелділігі бұл реакциялардың шын мәнінде $550^\circ C$ -тан жоғары температура аумағында жатқанын көрсетеді. Көріп тұрғанымыздай, реакциялар (сурет 11, а) шын мәнінде $550-750^\circ C$ температура аралығында реттілікпен жүзеге асырылатыны анық (сурет 12):



Сурет 12 - $600-750^\circ C$ температура аралығындағы серпентинитті термоактивациялау кезінде периклаздың түзілу схемасы

Осы температурада дегидроксилену процестері және серпентиниттің кристалдық торының бұзылуы құрамында темір, алюминий және басқалар да қоспалы минералдардың қатысуымен жүретіндіктен, олар жаңа қатты фазалы композициялардың түзілуіне қатыса алады, бұл №4, 5, 6, 7 үлгілерінің дифрактограммаларымен расталады.

Пироп, альмандин және магнетит рефлекстерінің қарқындылығы күйдіру температурасы жоғарылаған сайын күшейеді, ал $725^\circ C$ және $750^\circ C$

температурада периклаз рефлекстерінің қарқындылығы бірдей. Сәйкесінше энстатит (аморфты) $t > 807^\circ\text{C}$ кезінде кристалданады [95,р. 9].

3.2 бөлім бойынша тұжырым

Қалдық құрамындағы экологиялық қауіпті болып есептелетін хризотил (асбест) фазасын термиялық жолмен залалсыздандыру мүмкіндігін анықтауға бағытталған осы зерттеу хризотилдің кристалдық торының құрылымы $650-750^\circ\text{C}$ аралығында термоөңдегенде толығымен бұзылатындығын көрсетті, яғни асбест құрамдас қалдықтарды залалсыздандыруға болады деген сөз. Алайда, бұл жол экономикалық тұрғыдан 750°C қа дейін қыздыруға энергетикалық шығын көп болуына байланысты тиімсіздеу, әрі технологиялық тұрғыдан қиын болуы мүмкін екендігі анықталды.

3.2.1 Күкірт қышқылымен өңдеу кезінде хризотил-асбесттің молекулалық құрылымында болатын өзгерістерді химиялық және физикалық әдістермен зерттеу

«Қостанай минералдары» АҚ-ы тауарлы хризотил-асбесттің хризотил талшығының ұзындығына және фракциялық құрамдарына байланысты 3-7 тобындағы хризотил-асбест шығарады [1,с. 19].

Зерттеу нысаны болып отырған қалдықтың қоршаған орта мен тіршілік қауіпсіздігіне зиянды әсер беретін негізгі компонент – хризотил-асбест болғандықтан, алдымен хризотил-асбесттің А-4-20 тауарлы сортының физика-химиялық қасиеттері, оның қышқылмен әрекеттесу заңдылықтары және қышқыл әсерінен оның молекулалық құрылымында болатын өзгерістер ИҚ-спектроскопиялық және рентгенофазалық зерттеу әдістері көмегімен зерттелді.

3.2.2 Химиялық әдіспен тәжірибелік зерттеу

Хризотил-асбест өндірісінде шаң тәрізді қалдық негізгі канцерогенді компонент болып саналатындықтан, хризотил-асбест пен күкірт қышқылының өзара әрекеттесуі бөлек зерттелді. Зерттеу құрамында асбест бар қалдықтардан магнийді тиімді бөліп алу және олардың биологиялық зиянды қасиеттерін төмендету үшін қышқылдық қайта өңдеу процестерін оңтайландыру туралы мағлұмат береді.

Тәжірибелік зерттеу үшін хризотил-асбест («Қостанай минералдары» АҚ А маркалы-4-20) тандалды. 20 г мөлшеріндегі хризотил асбесттің (ХА) үлгісі ұсақталып, електен өткізілді, одан эксперимент үшін салмағы 10,0 г болатын $\leq 0,14$ мм бөлшектердің фракциясы тандалды.

Пайдаланылған ХА (А-4-20 маркалы) элементтік құрамы кестеде келтірілген (3-кесте, 13-сурет). Оның құрамында 26,42% Mg, 18,65% Si, 2,73% Fe бар. ХА үлгісінің 10 г құрамында 2,642 Fe немесе 0,11 моль магний бар, темір мөлшері 0,0049 моль құрайды. ХА құрамындағы Mg мөлшері Fe мөлшерінен 22,45 есе асады, сондықтан Fe мөлшері есептеулерде ескерілмеді.

Күкірт қышқылының хризотил-асбестпен өзара әрекеттесуінің стехиометриялық қажет мөлшері (СҚМ) 5 теңдеумен есептелді:

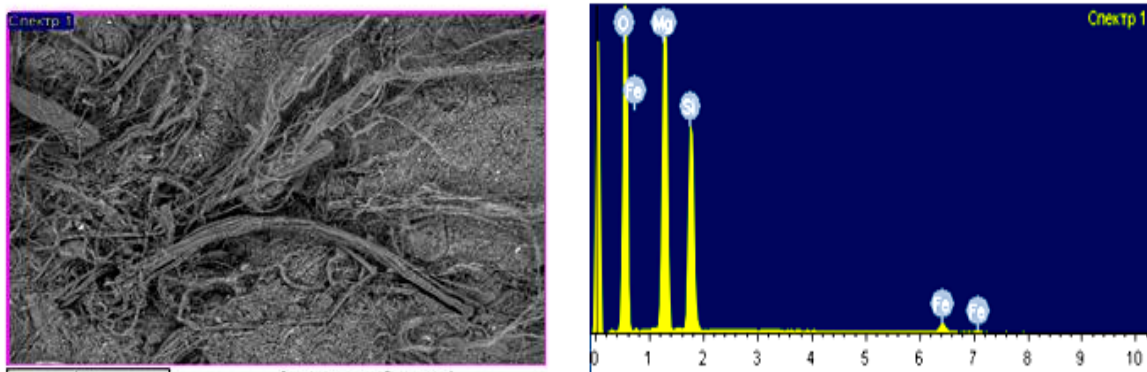


200 мл ерітіндінің массасы мен көлемі 6 формуламен есептелді:

$$m = C \cdot M_r \cdot V \cdot 100 / 92 \quad (6)$$

Үлгілер (10 г ХА) жеке-жеке 118 мл 0-1,0 моль/л H_2SO_4 аралығындағы 0,1 моль/л қадаммен 100°C температурада сулы концентрациялы ерітінділерде кері суытқышы бар Эрленмейердің герметикалық колбасында 10 минут ішінде ерітілді. Тәжірибелер 0,1-1,0 СКМ (H_2SO_4) пен Mg(XA) қатынасы бойынша жүргізілді. H_2SO_4 ерітіндісіндегі ХА суспензиясы 350 айн/мин кезінде араластырылды. Суспензиялар уақыт өткеннен кейін дереу сүзілді (көк сүзгі қағаз). Элементтік талдау кезінде, әсіресе асбест немесе оның құрамындағы шаңды талдау үшін, Inca Energy 350 энергия дисперсиялық микроанализаторымен бірге JSM-6490LV расторлық электронды микроскопы қолданылды. Ионетр И-160МИ көмегімен реакциялық ортаның (pH) қышқылдығы өлшенді. Реакциялардың қышқылдығын бақылау минералды қалдықтарды зерттеу үшін өте тиімді.

Хризотил-асбесттің химиялық құрамы – $\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ кристалды формуласымен белгіленеді және құрамы бойынша (% үлесі): MgO – 43,46; SiO_2 – 43,5; H_2O – 13,4. Негізгі құрылымдық элементтерден басқа, тауарлық ХА аз мөлшерде металл қоспаларын да қамтиды.



Сурет 13 – Хризотил-асбесттің химиялық құрамы (РЭМ бойынша)

Кесте 3 – А-4-20 маркалы хризотил-асбесттің химиялық құрамы

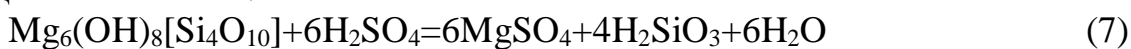
| Элемент | Mg | Si | Fe | O |
|-----------------|-------|-------|------|-------|
| Құрамы, үлесі % | 26.42 | 18.65 | 2.73 | 52.20 |

Қазіргі уақытта хризотилдің идеалды құрылымы бүктелген каолин тәрізді қабаттардан тұрады деп қарастырылады [96]. Бұл қабаттардың әрқайсысы өз кезегінде екі қарапайым тордан тұрады – біреуі байланысқан кремний оттегі

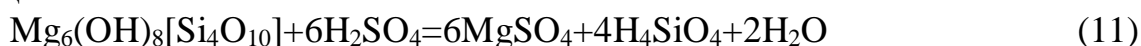
тетраэдрлерінің торы, екіншісі – бруситтік тәрізді октаэдр торы. Қабаттың екі компонентінің сәйкес келмеуі қабаттар арасындағы кернеуді тудырады, нәтижесінде тетраэдрлік-октаэдрлік қабатты жұптық иілісі пайда болады. Нәтижесінде құрылым қалыптасады, ол белгілі бір жолмен бір-біріне қабаттасқан бүктелген қабаттар сериясы болып табылады. ХА-тің әрбір элементар талшығы [97] мәліметтері бойынша түтікті білдіреді. Оның қалыңдығы тоғыз пакетпен шектеледі. Бұл түтікке оралған екі қабатты пакеттердің саны тоғыздан аспайды, себебі энергетикалық жағынан өте қолайсыз.

ХА құрылымдық-молекулалық құрамына сүйене отырып, ХА мен күкірт қышқылының өзара әрекеттесу реакциясының схемасын екі нұсқада болжауға болады [98]:

Реакция схемасы – 1.



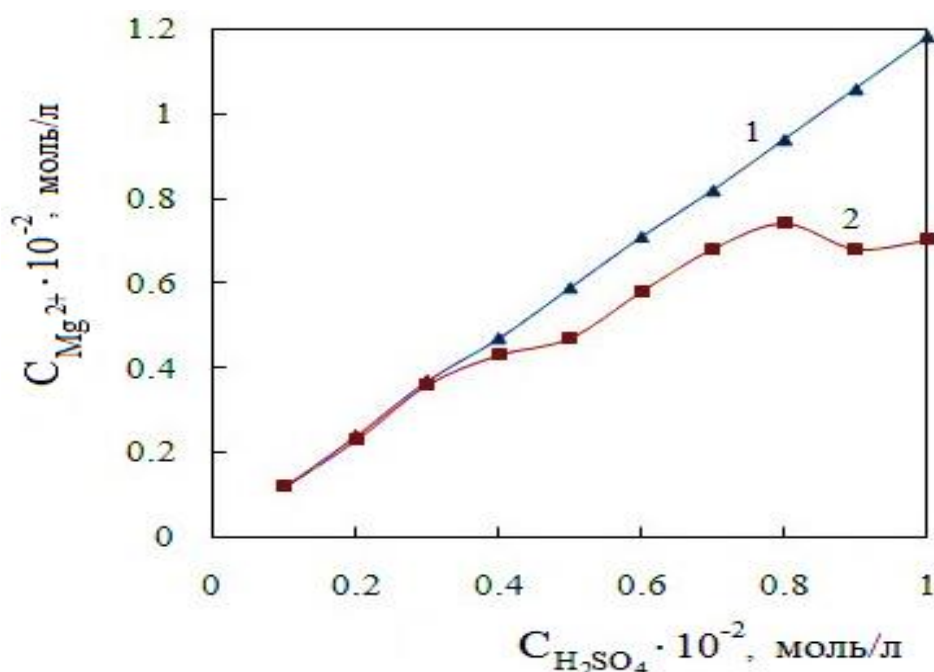
Реакция схемасы – 2.



Бұл екі схеманың айырмашылығы мынада: бірінші схемаға сәйкес ХА мен күкірт қышқылының өзара әрекеттесуінде сутегі иондарының (4H^+) бөлігі, яғни қышқыл ерітіндіде бос күйінде қалады, бұл, ең алдымен, ХА құрамындағы Mg^{2+} иондарының және OH^- гидроксил топтарының теңсіздігіне байланысты. Екінші схема бойынша бұлайша болмайды. Бұл факт, біздің ойымызша, қышқыл ерітінділерінде қабатты силикаттардың еруін сипаттауда өте маңызды, сондықтан тәжірибелік растауды қажет етеді.

ХА молекулаларының құрылым ерекшеліктерін ескере отырып, ХА мен күкірт қышқылының сандық өзара әрекеттесуін зерттеу негізінде біз минералды қышқылдардағы серпентиндердің еру сипатына балама көзқарасты ұсындық. Силикат минералынан H_2SO_4 және ХА 1:1 құрылымымен (серпентин) тетраэдрлік кремнезем және октаэдрлік брусит қабаты $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ өзара әрекеттескен кезде ең алдымен, қабаттың парақшаларға қосылған сутегі иондарының эквивалентті мөлшерін тұтынатын брусит қабаты ериді.

14-суретте (5 теңдеу) магнийдің ерітіндіге өтетін мөлшеріне күкірт қышқылы мөлшерінің әсері келтірілген [99].

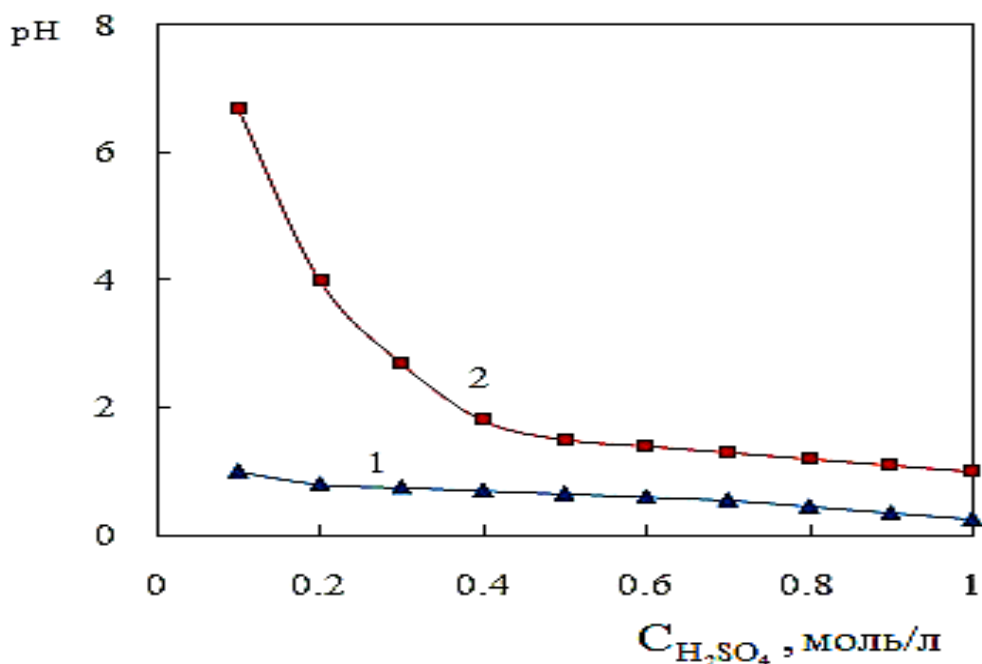


Сурет 14 – 10 г хризотил-асбестті (Mg-0.11 М) күкірт қышқылы ерітінділерімен (0.1-1.0 моль/л) өңдеу кезінде ерітіндіге хриотил-асбесттен өтетін магнийдің мөлшері ($C_{H_2SO_4}$ - стехиометриялық қажетті мөлшері, $\tau = 10$ мин, $t = 1000^\circ C$)

Бұдан көретініміз, $0,1-0,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л H_2SO_4 пайдалану кезінде, яғни қышқылдың СҚМ-нің 0,3 бөлігіне дейін, күкірт қышқылы мен ХА-ның өзара әрекеттесу реакциясы (12) теңдеуі бойынша теориялық есептелген магний бойынша іс жүзінде эквивалентті қатынаста өтеді. Әрі қарай, құрамында 0,4-1,0 СҚМ (H_2SO_4) бар ерітінділерді қолданған кезде алынған магний мөлшері теориялық мәннен біртіндеп ауытқуы байқалады. СҚМ (0,5-0,8) интервалында ерітіндідегі алынған магнийдің сәйкестік дәрежесі шамамен 65-70% құрайды. (0,9-1,0) СҚМ кезінде магний мөлшері аздап төмендейді және құрамындағы ХА-ның теориялық есептелген мөлшерінің 60-65% құрайды [99,р. 1217].

Алынған нәтижелерге сүйене отырып, ХА кристалдық торының құрамындағы магнийдің шамамен 1/3 бөлігін H^+ қышқылдарымен экстракциялауға немесе СҚМ (H_2SO_4) 0,3 мөлшерін қолдану кезінде оңай бөлінетінін болжауға болады. 1/3 кейін, силикат иондарының концентрациялық қабаты H^+ иондарының ХА келесі молекулалық қабаттарына кіруін диффузиялық шектейді. H_2SO_4 , HCl жоғары концентрациясын қолданған кезде, ХА бөлшектерінің интерфазалық беткі шекарасында, магний иондарының ерітіндісіне өтуден басқа, талшықтардың бетінде (ХА талшықтарының түтікшелерінің сыртқы қапшықтарының) магнийсіздену салдарынан бұзылған силикат құрылымдарынан тұратын қабат біртіндеп пайда болады. Бұл ретте қышқылдық ортада ХА беттік молекулалық құрылымдарының бұзылуы нәтижесінде босатылған силикат-иондар (14) реакция бойынша H_2SiO_3 немесе құрамдардың (18) реакциясы бойынша H_4SiO_4 түрлеріндегі кремний қышқылдарын түзе алады. Біріншісі, ең алдымен, тетраэдрден, ал екіншісі – тетраэдрлі-октаэдрлі қабатты жұптың сегіз қырлы астыңғы қабатынан пайда

болады деп болжауға болады. ХА пен H_2SO_4 өзара әрекеттесуіне дейін және одан кейін қолданылатын ерітінділердің рН өзгерістері (0,1-1,0) СКМ (H_2SO_4) 14-суретте көрсетілген. 0,4 СКМ (H_2SO_4) бастап, өзара әрекеттесуден кейін ерітінділерде әрқашан бос H^+ иондарының белгілі бір мөлшері қалады. (0,6-1,0) СКМ кезінде бос қышқылдың мөлшері іс жүзінде тұрақты мәнге ие. Әрі қарай, ерітіндідегі бос қышқылдың мөлшері NaOH ерітіндісімен титрлеу арқылы анықталды. Титрлеу нәтижелері бойынша ХА пен магнийдің еруіне H_2SO_4 мөлшерінің қатысты шығымы анықталды.



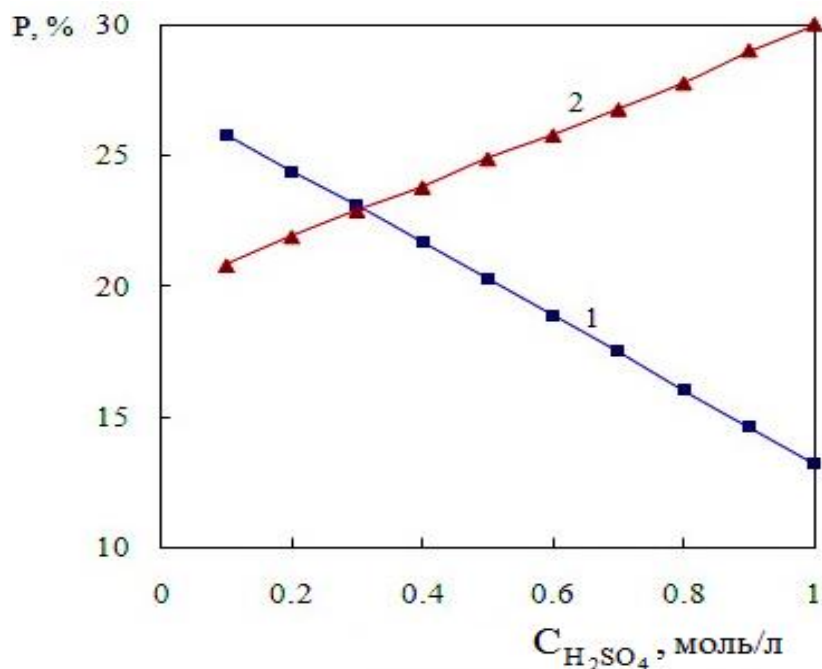
Сурет 15 – ХА (10 г), (Mg-0,11 М)/ H_2SO_4 (0,1-1,0 моль/л) қатынасы кезіндегі рН мәндерінің өзгеруі ($C_{H_2SO_4}$ – стехиометриялық қажетті мөлшер, $\tau = 10$ мин, $t = 98^\circ C$)

15 сурет бойынша ерітіндіде 30-35% бос Н иондарының қалуы ерітіндіде күкірт қышқылы мен хризотил-асбесттің өзара әрекеттесу реакциясы нәтижесінде болатын қышқылдық ортаның өзгерісін көрсетеді [99,р. 1217].

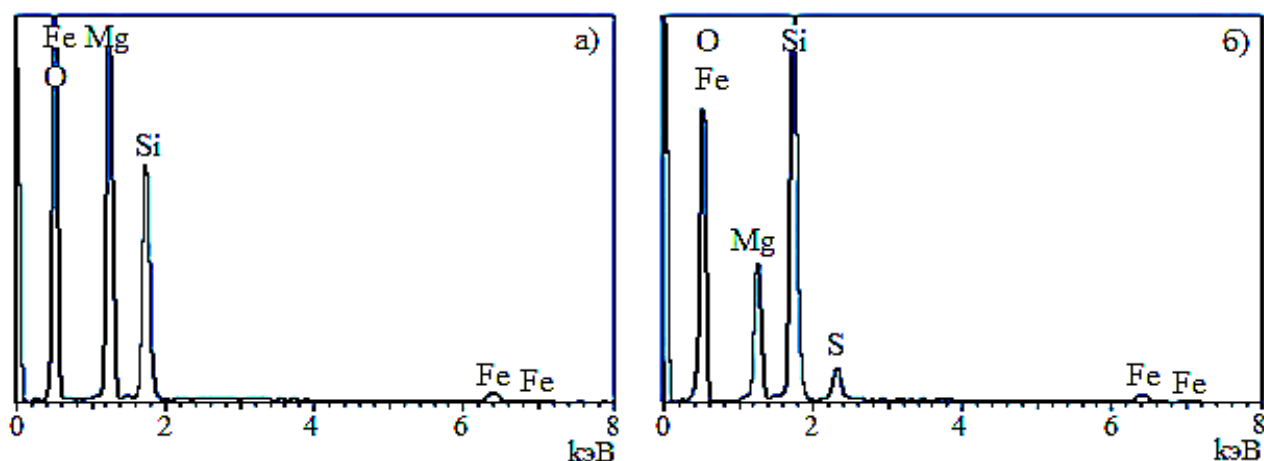
Хризотил-асбест (ХА) талшықтарының химиялық реакциясы, оның ішінде магнийдің (Mg^{2+}) еруі мен Н иондарымен әрекеттесуі, бұл әсіресе ХА құрылымының өзгеруіне және кремний диоксидінің (SiO_2) пайда болуына әкеледі. Бұл құбылыстардың барлығы хризотил-асбесттің қышқылдық ортадағы реакциясы мен құрылымдық өзгерістерін сипаттайды.

Қабаттардың, бұралған пакеттердің саны мүмкіндігінше азаяды. Түтік қабаттарының еруі, тұтастай алғанда, кезектесіп еру сипатына ие. Осы кезде ерімейтін қалдықтардағы Si және Mg мөлшерінің өзгеру сипаты 16-суретте келтірілген. Mg мөлшерінің ерітіндіде біркелкі азаюы және қалдықтағы Si мөлшерінің біркелкі жоғарылауы, күкірт қышқылы мен ХА өзара әрекеттесуі барысында ХА-ң беттік қабатындағы құрамда сандық және сапалық өзгерістер

орын алатынын және олар белгілі бір заңдылықпен жүретінін сипаттайды. 1,0 СКМ (H_2SO_4) ерітіндімен өңдеуден бұрын және кейін ХА энергия дисперсиясының салыстырмалы спектрлері (сурет 17) қалдықтағы Mg мөлшері шамамен 60-65% төмендегенін көрсетеді, ал қалдық құрамында шамамен 12% магний қалатынын көрсетеді. Олар ХА талшықтарының бұзылмаған терең қабаттарында қалып қоюы мүмкін.

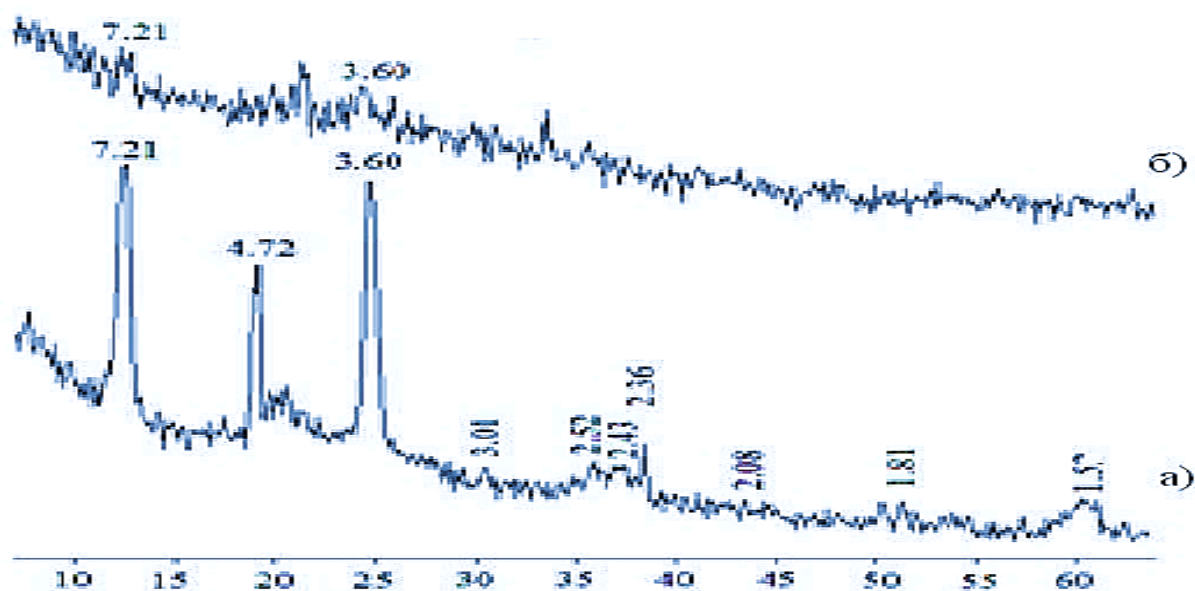


Сурет 16 – Хризотил-асбест пен H_2SO_4 өзара әрекеттесуінің ерімейтін қалдығындағы магний (1) және кремний (2) концентрациясының өзгеруі: 10 г хризотил-асбест ($Mg-0.11M$)| $H_2SO_4(0.1-1.0$ моль/л) ($C_{H_2SO_4}$ – стехиометриялық қажетті мөлшері, $\tau=10$ мин, $t=1000^\circ C$)



Сурет 17 – Өңделмеген хризотил-асбесттің (маркасы А-4-20) (а) және оны $Mg(XA):H_2SO_4$ (СКМ)=1:1 қатынасындағы қышқыл ерітіндісімен өңдегеннен кейінгі қалдықтың (б) энергодисперсиялық спектрлері

Талдау бойынша табылған, ХА-гі магний мөлшеріне қатысты 0,6-1,0 СҚМ (H_2SO_4) кезінде Mg ерітіндіге өткен мөлшері, оның бастапқы ХА құрамындағысының шамамен 65%-ын құрайды. Сондықтан, ХА талшықтарының (түтікшелерін құрайтын) беткі қабат-пакеттерінің басым бөлігі өзгерістерге ұшырады деп болжауға болады. ХА талшықтарының ішкі қабаттары, сыртқы қабатта түзілген кремний қышқылдарының (поликремний) түзілуіне байланысты толық бұзылмауы мүмкін. Себебі, олар тығыз гидратталған кремнийлі беткі қабатпен одан әрі жойылудан қорғалған, бұл H^+ иондарының одан әрі диффузиялық енуін шектейді. Қышқылмен өңделгеннен кейін беткі қабат поликремнийлі қышқылдан тұратын қабат аморфты қабатқа өзгереді деген болжам, өңдеуден кейін ХА қалдығы рентгенофазалық талдау деректерімен расталады (сурет 18) [99,р. 1218]. Суреттен көріп отырғанымыздай, хризотил-асбесттің максимумы $7,21\text{\AA}$, $3,60\text{\AA}$ және т.б. қарқынды дифракциялық сызықтары (а) күкірт қышқылымен өңделгеннен кейін айтарлықтай төмендейді, ал рентгенограмма (б) жалпы аморфталған заттың қасиеттерін сипаттайды.



а) бастапқы; б) хризотил-асбесттің күкірт қышқылымен өңделгеннен кейін ($(C_{H_2SO_4} - 0,7$ моль/л, (СҚМ 0,7 бөлігі))

Сурет 18 – Хризотил-асбесттің рентгенофазалық талдауының нәтижелері

Хризоти-асбест пен күкірт қышқылының өзара әрекеттесуі кезінде 0,7 СҚМ күкірт қышқылының қолданылуы ХА-тің максималды еруіне және оның беткі қабаттарының морфологиясының өзгеруіне әкеледі. Бұл процесстер ХА-тің құрылымдық және химиялық қасиеттерін өзгертіп, $SiO_2 \cdot nH_2O$ поликремнийлі қышқылдың байытылған қабатының түзілуіне себеп болады.

Хризотил-асбест пен күкірт қышқылының өзара әрекеттесуі кезінде 0,7 СҚМ күкірт қышқылының қолданылуы ХА-ның максималды еруіне және оның беткі қабаттарының морфологиясының өзгеруіне әкеледі. Бұл процесстер ХА-

нің құрылымдық және химиялық қасиеттерін өзгертіп, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ поликремнийлі қышқылының байытылған қабатының түзілуіне себеп болады.

ХА бетінде қалыптасқан өте тығыз аморфты қабат оның физика-химиялық қасиеттерінің, соның ішінде биологиялық және канцерогендік белсенділігінің төмендеуіне не жойылуына әкеледі, яғни оларды экологиялық қауіпсіз күйге келтіріп, қоршаған ортаға тигізетін ауыртпалығын төмендететіндігі анықталды.

Сонымен, хризотил-асбест пен минералды қышқылдарлар⁴ өзара әрекеттесуі ХА құрылымында және оның канцерогендік қасиеттерінде өзгерістер туғызады. ХА-тің беттік қабатындағы физика-химиялық өзгерістер, оның құрылымының бұзылуы мен қалдықтың биологиялық және канцерогендік қасиеттерінің өзгеруіне әкелді. Бұл процесс қоршаған орта мен экологиялық қауіпсіздік үшін маңызды, себебі, хризотил-асбесттің канцерогендік қасиеттерін төмендету немесе жою мақсатында оның құрамын өзгерту мүмкіндігі қарастырылуда.

Хризотил-асбесттің биологиялық белсенділігін және канцерогендік қасиеттерін төмендету үшін магнийді қышқылдық өңдеуден өткізу тиімді әдіс ретінде қарастырылған [100,101] болатын. Сондықтан, алынған нәтижелер «Қостанай минералдары» АҚ-ның шаң тәрізді қалдық түріндегі құрамында экологиялық қауіпті асбесті бар қалдықтарды минералды қышқылдармен өңдеу арқылы залалсыздандыру, осы туралы белгілі мәліметтерге қайшы келмейді. Бұл үрдісті жүргізу барысында ерітіндіге магнийдің басым бөлігі өтетіні ескеріле отырып, оларды магний тұздары түрінде бөліп алу жағдайларын анықтау келесі зерттеулерге мұрындық болды.

Шаң тәрізді қалдық құрамында (% салмақ үлесі 40-43% MgO) бар екені жоғарыда атап көрсетілді. Олар шаң тәрізді қалдықты құрайтын ХА-тен басқа серпентиниттердің (антигорит, лизардит және т.б.) құрамында болады. Сондықтан, жалпы серпентиниттер мен шаң тәрізді қалдықтардың минералды қышқылдармен өзара әрекеттесулерінің химиялық заңдылықтары ұқсас деуге болады. Ал олардың құрамынан, шаң тәрізді қалдықты залалсыздандыру барысында, бір мезгілде магнийді оның тұздары түрінде бөліп алу мүмкіндіктері табыла қалған жағдайда, кәсіпорын үшін оның экономикалық тиімділігі жоғарылайды, әрі кәсіпорынның шығаратын өнімдерін диверсификациялау мүмкіндіктерін арттырады.

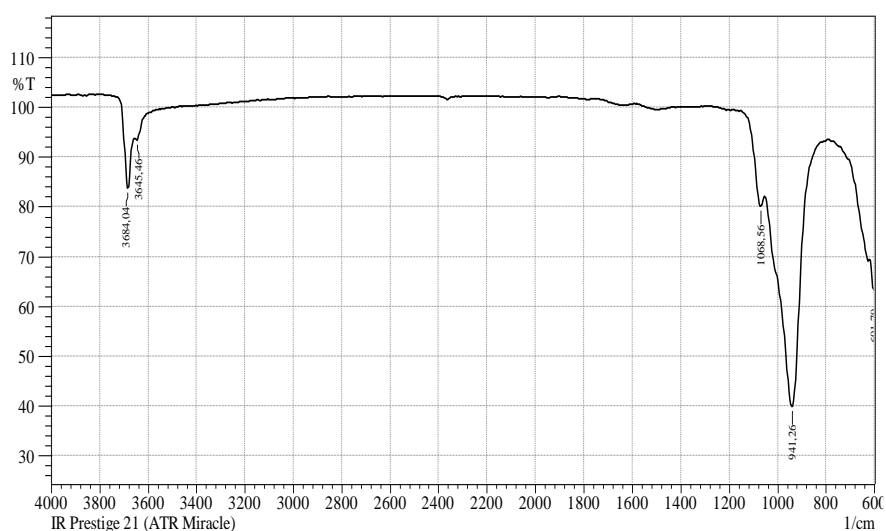
3.2.3 Күкірт қышқылы ерітінділерінің әсерінен хризотил-асбест құрылымында болатын өзгерістерді ИҚ-спектроскопиялық және рентгенофазалық зерттеу

Күкірт қышқылы мен тұз қышқылы ерітінділерінің әсерінен хризотил-асбесттің цитотоксикалық және канцерогендік әрекеттерінің төмендейтінін Ресей ғалымдары медико-биологиялық зерттеулердің нәтижелеріне сүйене отырып сенімді түрде көрсеткен. Сонымен қатар, оның мутагендік қасиеті де төмендейтінін атап өткен.

Хризотил-асбестті қышқыл ерітінділерімен өңдеу кезінде оның құрылымында және физикалық-химиялық қасиеттерінде орын алатын

өзгерістер ИҚ спектроскопиялық әдістің көмегімен зерттелді. Зерттеу А4-20 маркадағы үлгілермен жүргізілді. Бастапқы ХА-тің ИҚ спектроскопиясы 19 суретте көрсетілген.

Хризотил-асбест талшықтары жоғары жиілік аумағында ассиметриялық $V_{asOH} = 3684 \text{ см}^{-1}$ және $V_{as} = 3645 \text{ см}^{-1}$ жіңішке жолақтарымен және ОН тобы симметриялық валенттік тербелістерден туындайтын $V_s = 2931 \text{ см}^{-1}$ жолақпен сипатталады [102]. Гидроксил тобының $V_{asOH} = 3645 \text{ см}^{-1}$ сыртқы беттік қабатқа тиесілі гидроксил тобының $\delta(OH)$ деформациялық тербелісі $1440\text{-}1560 \text{ см}^{-1}$ аралығында терең емес ойықшамен жазылады, ал адсорбциялық H_2O деформациялық тербелісі $\delta(H_2O)\text{-}1640 \text{ см}^{-1}$ [103] белгіленеді.



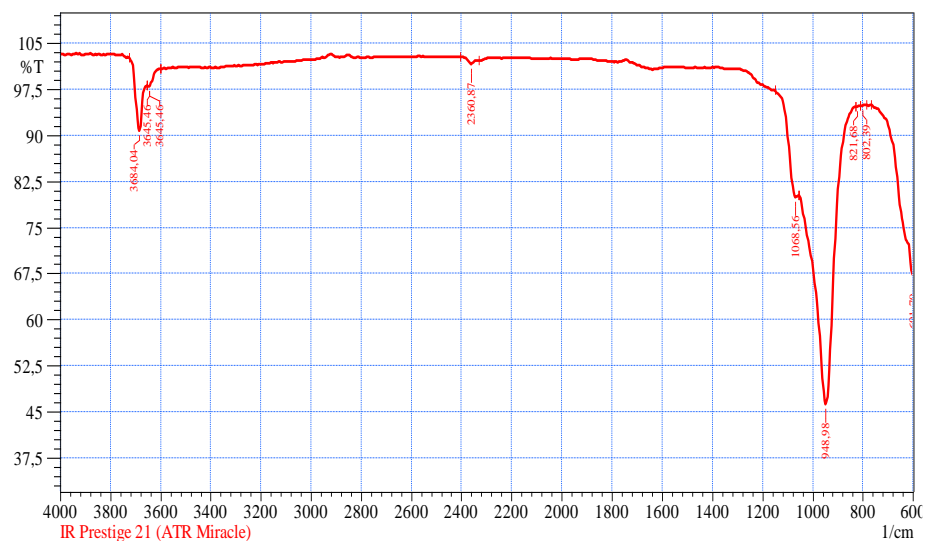
Сурет 19 – А-4-20 маркалы хризотил-асбест талшықтарының ИҚ-спектрі

Екі терең және жіңішке 941 см^{-1} және иықшасы бар 1064 см^{-1} жұтылу жолақшалар $[SiO_4]$ тобы бар қабатты силикаттардың сипаттамалық жолақтарына қатысты болып келеді. Жұтылу жолағы 941 см^{-1} тетраэдрлік кремнеземнің октаэдрлік брусит тектес қабатпен өзара әсерлесуінен туатын валенттік тербелісі, яғни $V_{as}(-O-SiO(Mg))$ валенттік ассиметриялық тербелісіне тиесілі. Ал, 1064 см^{-1} иықша тетраэдрлік кремнеземнің $V_{as}(-Si-O-Si)$ ассиметриялық тербелісіне қатысты. Төменгі жиілік аумағында 601 , 551 және 455 см^{-1} тербелістері Si-O, Si-O-Mg байланыстарына тиесілі.

Келесі зерттеу, хризотил-асбесттің құрамындағы магнийдің шаймалану процессін және оның құрылымындағы өзгерістерді анықтауға бағытталған. Күкірт қышқылының әртүрлі канцентрацияларының хризотил-асбесттің химиялық және физикалық қасиеттеріне әсері ИҚ спектроскопия арқылы жүргізіледі. Бастапқыда ($0,12\text{-}0,2 \text{ СҚМ}$) канцентрациясы қолданылған күкірт қышқылы ерітіндісімен хризотил-асбест өңделді.

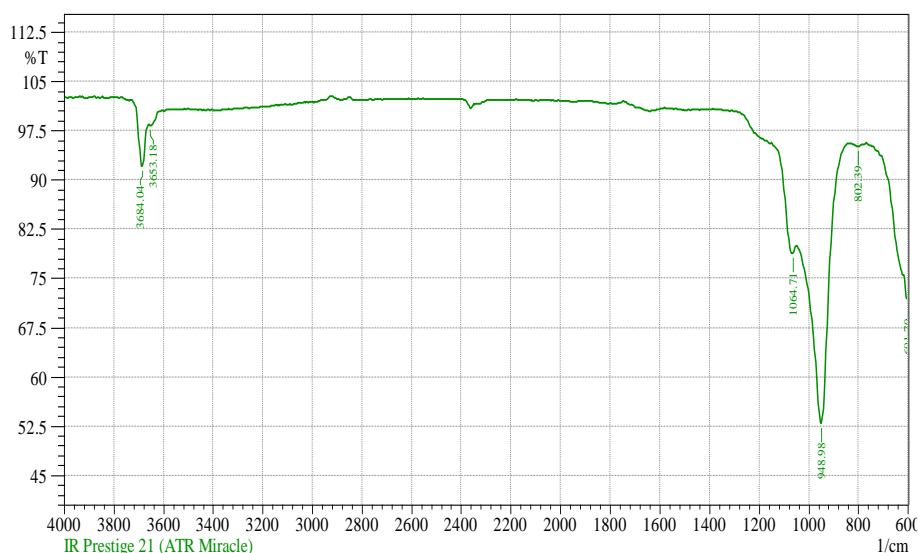
Әр өңдеуден кейін үлгілердің ИҚ-спектрлері түсірілді. Қышқылдың $0,1\text{-}0,2 \text{ СҚМ}$ канцентрацияларымен өңделген үлгілердің ИҚ-спектрлерінде айтарлықтай өзгерістер байқалмайды. Оны, күкірт қышқылының $0,2 \text{ СҚМ}$

концентрациясында өңделгеннен кейінгі үлгінің ИҚ-спектрі 20-суреттен көруге болады.



Сурет 20 – Хризотил-асбесттің H_2SO_4 0,2 СҚМ ерітіндісімен өңдеуден өткен үлгісінің ИҚ-спектрі

Хризотил-асбесттің, күкірт қышқылының 0,3 СҚМ ерітіндісімен өңделген үлгісінде $3500-3150\text{ см}^{-1}$ жерде кең жолақ пайда бола бастайды, ал ішкі глобулярлық $V_{asOH} = 3684\text{ см}^{-1}$ гидроксилге қатысты жолақ өзгеріске ұшырамайтынын көреміз (сурет 21).



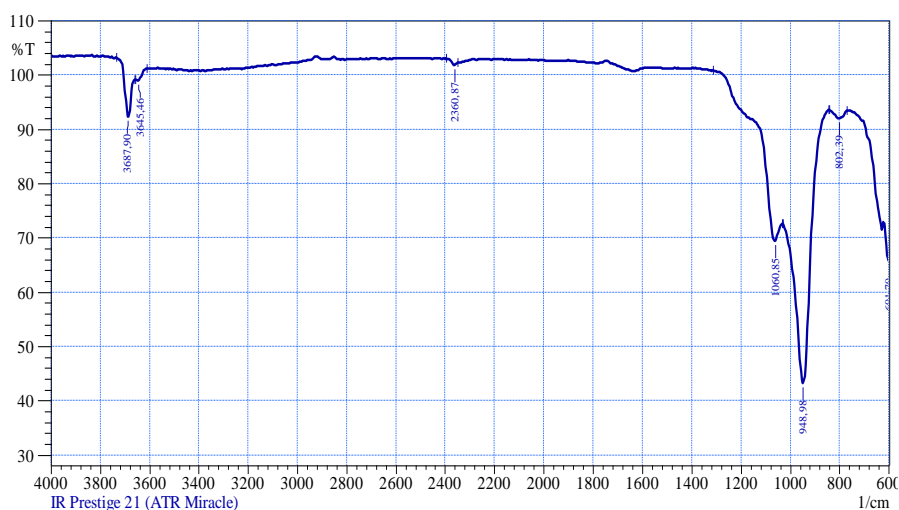
Сурет 21 – Хризотил-асбесттің H_2SO_4 0,3 СҚМ ерітіндісімен өңдеуден өткен үлгісінің ИҚ-спектрі

Бұл өз кезегінде хризотил-асбесттің беттік қабаттарында әртүрлі сутегі иондарымен байланысқан қышқылдық топтардың пайда бола бастағанын

көрсетеді. Қышқылдық топтардың хризотил-асбест талшықтарының беткі қабатында түзілуі, ИҚ-спектрде қосымша $V_{as}(-Si-O-Si)$ валенттік тербелістерінің $1120-1250\text{ см}^{-1}$ аралығында пайда болуымен айқындалады. [103].

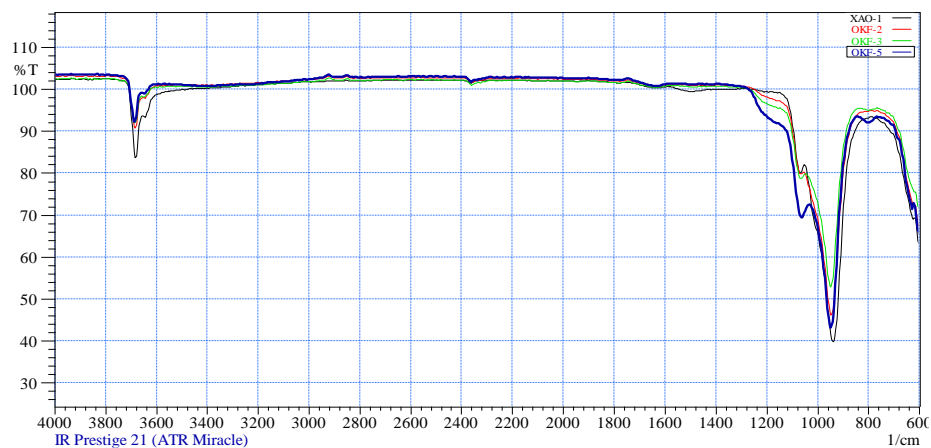
Келесі өзгерістер қатарынан $V_{as}(-O-SiO(Mg))$ ассиметриялық валенттік тербелісі (октаэдрлік брусит тектес қабатымен өзара әсерінен туындайтын) 941 см^{-1} жолағы өзінің интенсивтілігін кішкене азайтқанын және $V_{as}(-Si-O-Si) = 1064\text{ см}^{-1}$ кремнезем жолақтасының өз алдына жолақша болып бастауын жатқызуға болады.

Жоғарыда көрсетілген (0,3 СҚМ) өзгерістер хризотил-асбестті күкірт қышқылының 0,5 СҚМ ерітіндісімен өндеген үлгілерде күшейе түсетінін 22-суреттегі ИҚ-спектрден байқауға болады.



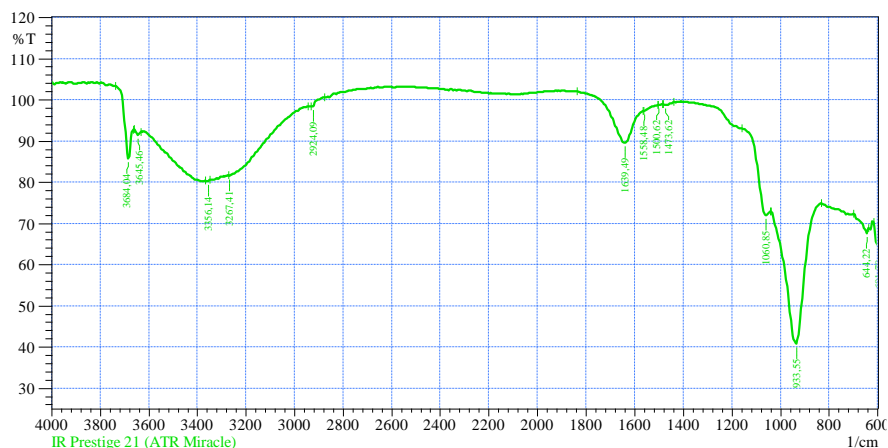
Сурет 22 – Хризотил-асбесттің H_2SO_4 0,5 СҚМ ерітіндісімен өндеуден өткен үлгісінің ИҚ-спектрі

Мұнда да ішкі глобулярлық құрылымға қатысты $V_{asOH} = 3684\text{ см}^{-1}$ жолағы, алдындағы қолданған күкірт қышқылы ерітінділеріндегі сияқты өзгеріске ұшырай қоймайды, ал сыртқы қабатқа V_{asOH} -қа қатысты 3653 см^{-1} жылжитынын көреміз. Қышқылдық топтарға жұтылу жолақтары $3600\text{ см}^{-1} - 2980\text{ см}^{-1}$ аралығын қамти отырып, әрі кеңейіп, әрі тереңдей түседі. Адсорбциялық суға қатысты $\delta(H_2O) = 1640\text{ см}^{-1}$ жолағы тереңдей түскен. Валенттік тербелістер $V_{as}(-Si-O-Si) = 1120-1250\text{ см}^{-1}$ жұтылу сатыларының да тереңдей түскенін байқауға болады. Қызығы, тетраэдрлік кремнеземнің ассиметриялық валенттік тербелісіне $V_{as}(-O-Si-O(Mg)) 941\text{ см}^{-1}$ интенсивтілігі алдыңғысынан да азаяды, ал 1060 см^{-1} иықшасы өз алдына жеке жолақ болып жазылады. Симметриялық валенттік тербеліс $V_{as}(-Si-O-Si) = 802\text{ см}^{-1}$ байланысы тереңдеген, ал бұл құбылыс жүйеде кремнеземнің жеке фазасы түзілгенінің белгісін білдіреді. Бұл өзгерістерді 23-суреттегі хризотил-асбестті күкірт қышқылының 0,2-0,5 СҚМ ерітінділермен өңделген үлгілерінің беттестіріліп біріктірілген ИҚ-спектрлерінен айқын байқауға болады [104-110].

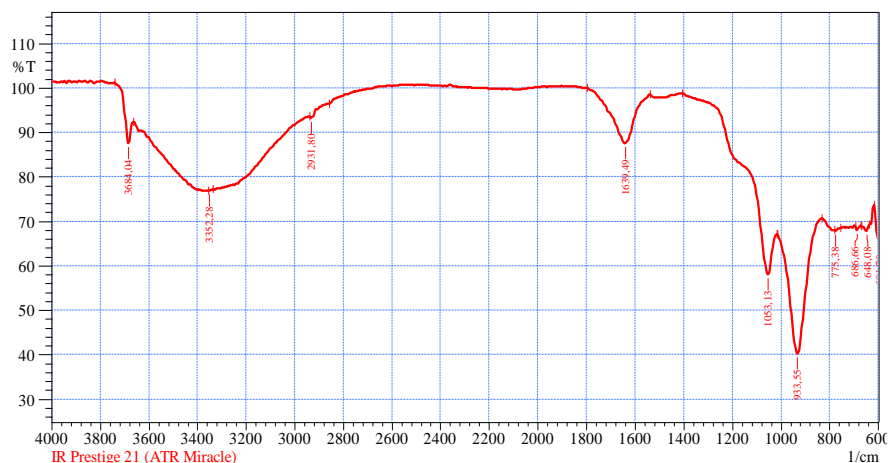


Сурет 23 – ХА-тің $H_2SO_4(0.2-0.5 \text{ СҚМ})$ ерітінділерімен өңделген үлгілерінің беттесіп біріккен ИҚ спектрлері

Концентрация 0.5 СҚМ-ден жоғары болған кезде, олардың ИҚ-спектрлері 24 және 25-суреттегідей өзгерістерге ұшырайды. Мұнда, бұрын өзгеріске ұшыраған құбылыстардың күшейе түскенін айқын байқауға болады.

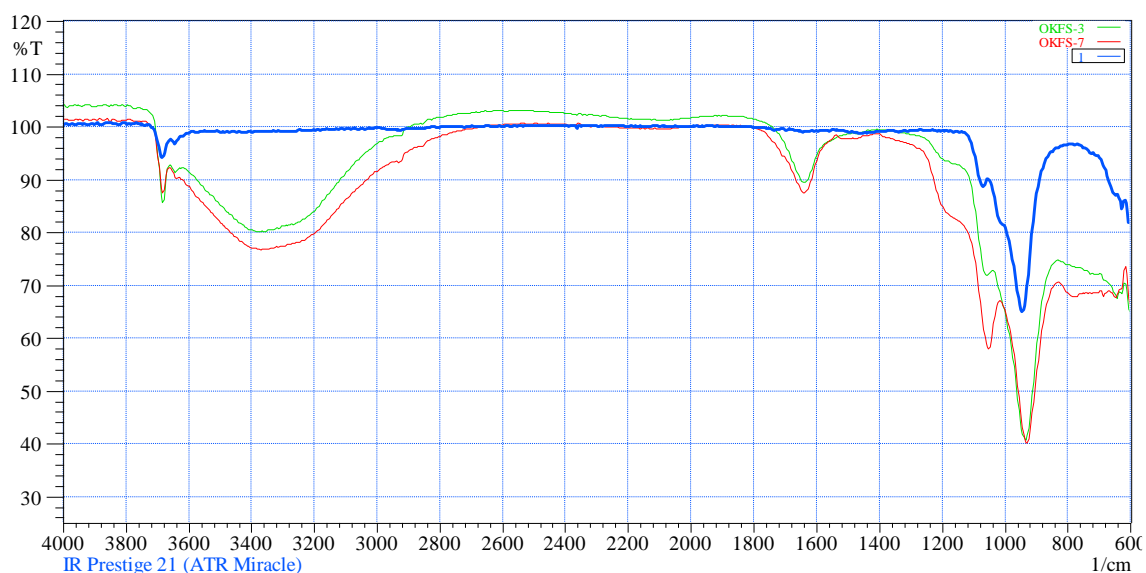


Сурет 24 – Хризотил-асбесттің $H_2SO_4 (0,7 \text{ СҚМ})$ ерітіндісімен өңделген үлгісінің ИҚ-спектрлері



Сурет 25 – Хризотил-асбесттің $H_2SO_4 (1,0 \text{ СҚМ})$ ерітіндісімен өңделген үлгісінің ИҚ-спектрлері

Хризотил-асбесттің ішкі глобулярлық құрылымына қатысты V_{as} -3684 cm^{-1} жолағы, бұрынғыдай өзгеріске ұшырамайды, тек қышқылдық топтарға тиесілі жолақтардың ені мен тереңдіктері едәуір 3620 cm^{-1} -2840 cm^{-1} аралығында өзгеріске ұшыраған. Сонымен қатар, судың деформациялық тербелістері де тереңдей түсіп, $\delta(SiOH^+)=1640cm^{-1}$ орташа интенсивті жолақпен жазылады. Ал, кремнеземнің $\delta(SiOH^+)=1120-1250cm^{-1}$ валенттік тербелістері үлкен өркешпен жазылғанын көреміз. Аталған екі жұтылым жолақтары, бұрынғы үлгілердің жолақтарының интенсивтіліктерінен көп жоғары ең бастысы, $V_{as}(-Si-O-Si)=1060cm^{-1}$ жұтылым шыңы интенсивтілігінің жоғарылауы жалғаса берген, ал хризотил-асбесттің деформациялық тербелістері 800 cm^{-1} төмен аумағында жатады. Оны, 26-суреттегі бастапқы хризотил-асбестпен, қышқылдық өңдеуден өткен үлгілердің ИҚ-спектрлерінің беттестіріліп, біріктірілген спектрлерін салыстыра отырып көруге болады.



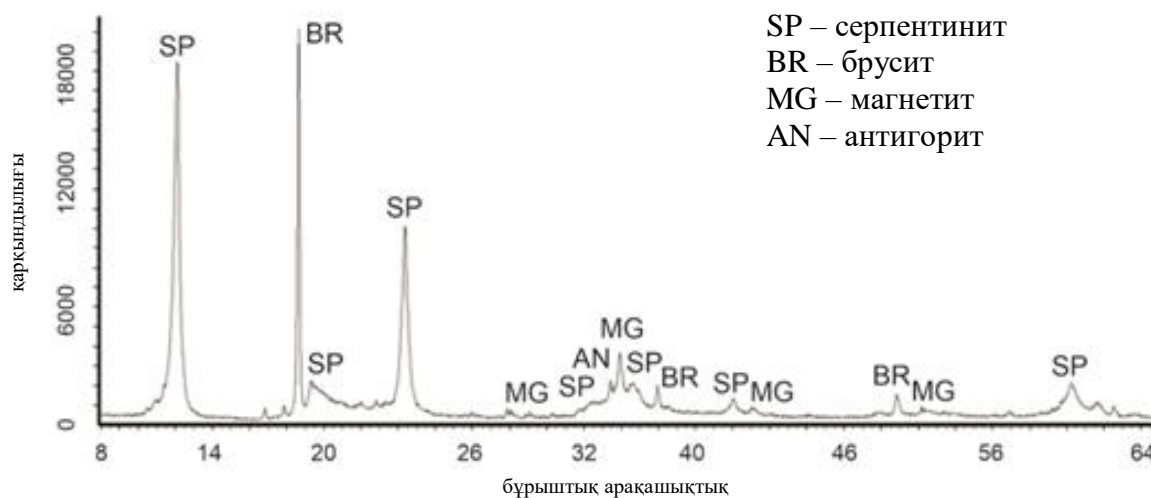
Сурет 26 – Бастапқы хризотил-асбест пен оның қышқылдық өңделген үлгілерінің салыстырмалы ИҚ-спектрлері

Хризотил-асбесттің құрылымындағы өзгерістер қышқылдық өңдеу барысында айтарлықтай бұзылып, осыған байланысты физика-химиялық қасиеттері өзгеріп, соның нәтижесінде биологиялық белсенділігінің төмендеуіне ықпал етеді. Бұл өте маңызды қорытынды, себебі хризотил-асбесттің канцерогендік қасиеттері оның молекулалық құрылымының, әсіресе оның беткі қабаттарының қасиеттеріне тікелей байланысты.

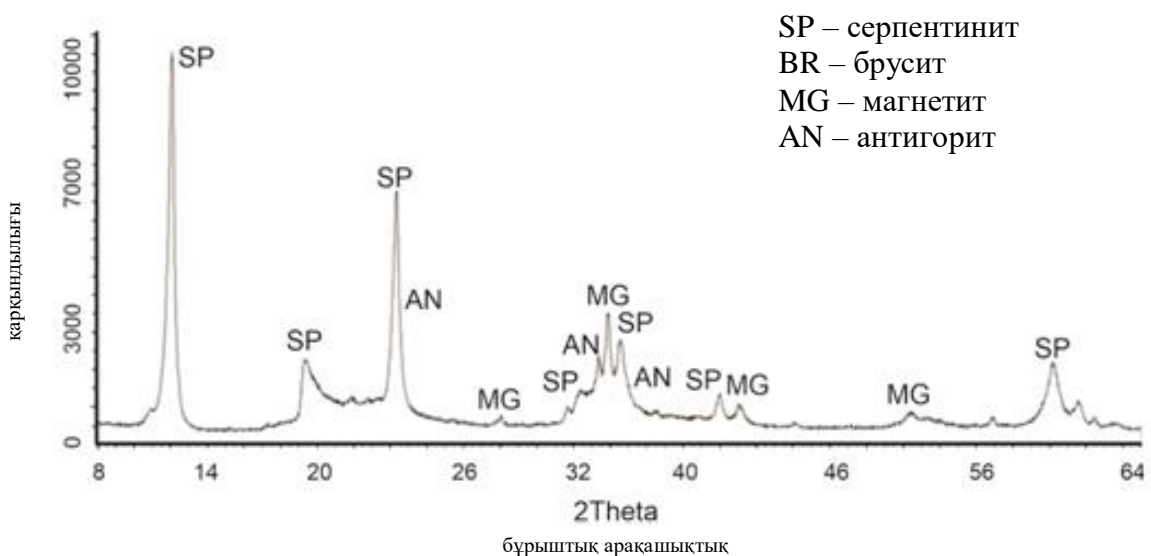
Хризотил-асбесттің құрылымының бұзылу құбылысын тереңірек зерттеу мақсатында бастапқы хризотил-асбест пен оның күкірт қышқылының 0,5 СҚМ ерітіндісімен өңделген үлгісінің рентгенофазалық рентгенограммалары түсірілді (27 және 28-суреттер) [110, р. 4].

Бастапқы хризотил-асбесттің рентгенограммасында хризотил-асбесттің сипаттамалық жазықаралық қашықтықтары (d/n): 7,38; 4,619; 3,661; 2,487; 2,141; 1,53; 1,5; 1,304 Å^0 мәндері айқын жазылады. Бұлардан басқа, бастапқы

хризотил-асбест үлгісінде, сондай-ақ антигориттің $\alpha/n=7,3; 3,63; 2,52 \text{ \AA}^0$ және бруситтің $\alpha/n=4,77; 2,365; 1,794 \text{ \AA}^0$ аздаған мөлшерлері болатынын көрсетеді.



Сурет 27 – Бастапқы хризотил-асбесттің ретгенограммасы



Сурет 28 – Хризотил-асбесттің H_2SO_4 (0,5 СҚМ) ерітіндісімен өңделген үлгісінің ретгенограммасы

Хризотил-асбестті күкірт қышқылының 0,5 СҚМ ерітіндісімен өңдегеннен кейінгі үлгісінің рентгенограммасында құрылымның бруситтік фрагменттеріне $[\text{MgOH}]$ қатысты рефлекстерінің жоғалғанын байқауға болады, яғни хризотил-асбесттің бастапқы молекулалық құрылымы едәуір өзгеріске ұшырайды.

3.2.4 Хризотил-асбесттің қышқылдық ыдырауы және залалсыздану механизмі

Хризотил-асбесттің қышқылдармен өзара әрекеттесуін зерттеу оның молекулалық құрылымындағы өзгерістер мен қышқылдық ыдырау үрдістерін жақсырақ түсінуге мүмкіндік береді. Бұл зерттеулер хризотил-асбесттің

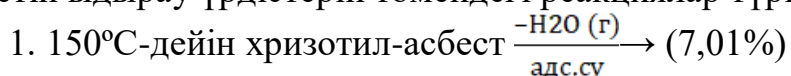
канцерогенді қасиеттерін залалсыздандыру және оның биологиялық белсенділігін төмендету бойынша тиімді механизмдерді болжауға негіз бола алады. Ол үшін, хризотил-асбесттің термиялық ыдырауы қарастырылды. Дериватографиялық талдау мағлұматтары бойынша зерттеу 20-900°C температура аралығында аталмыш хризотил-асбест бірнеше сапалық және сандық өзгерістерге ұшырайтынын көреміз. ДТА қисықтарында 80°C-та шағын эндотермиялық, адсорбциялық судың жоғалуына байланысты шың барын көруге болады. Қалған екі шыңдар (400°C), осы хризотил-асбест құрамында кездесетін бруситтің дегидратациясына және (680°C) серпентиниттің (хризотил құрылымының) дегидратациясымен байланысты болатын эндотермиялық эффектілерге тиесілі. Алынған дифференциалды-термогравиметриялық (DTG) мәліметтер бойынша хризотил-асбест құрамындағы құрылымдық компоненттерінде магнийдің мөлшерлік таралуының болжамдық үлестері анықталды. Сонымен, DTG мағлұматы бойынша 20-900°C температура аралығында хризотил-асбест жалпы өзінің бастапқы салмақ үлесінің 14,06% жоғалтады. Есептеуге қажетті сандық шамалар 4-кестеде келтірілген.

Кесте 4 – Хризотил-асбесттің термогравиметриялық (DTG) мәліметтерінің талдауы

| ХА-5-65; m=340 мг; Δm=47,80 мг; ΔP=14,06%; k=0,478 | | | | | |
|--|-------|--|----------------------|------------------|----------------|
| № шың | t, °C | DTG шыңының астындағы аудан, см ² | Шыңдар үлесі, DTG, % | | |
| | | | мг | 14,06%-дан үлесі | 100%-дан үлесі |
| 1 | 5-150 | 0,50 | 3,35 | 0,99 | 7,01 |
| 2 және 3 | - | - | - | - | - |
| 4 | 400 | 0,63 | 4,22 | 1,24 | 8,83 |
| 5 | 680 | 6,00 | 40,22 | 11,83 | 84,16 |
| Жалпы | | 7,13 | Δm=47,80 | 14,06 | 100 |

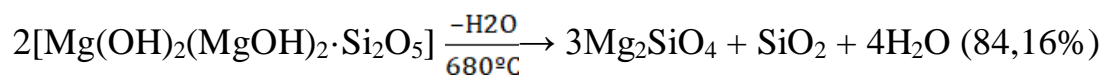
Алынған үлгінің бастапқы массасы 340 мг, соңындағысы – 292,2 мг, массаның жоғалуы 47,80 мг, сонда жалпы жоғалған масса ΔP=14,06% болады. Үлгінің әр температура аралығындағы жоғалтатын массасымен олардың пайыздық қатынастары көрсетілген (кесте 4).

150°C температурада – 7,01%; 400°C – 8,83% және 680°C – 84,16%. Бұл мәліметтерден байқайтынымыз 400°C температурада, салыстырмалы түрде 680°C-қа қарағанда массаның жоғалуы 9,53 есе аз болатындығы. Енді, осыған орай хризотил-асбесттің (3MgO·2SiO₂·2H₂O) белгілі құрылымдық формуласын [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] оның қабаттық құрылысының ерекшеліктерін ескере отырып, Mg(OH)₂(MgOH)₂·Si₂O₅ түрінде елестетсек, онда термиялық өңдеу барысында жүретін ыдырау үрдістерін төмендегі реакциялар түрінде сипаттауға болады:



2. 400°C-та хризотил-асбест құрамында кездесетін бос бруситтің дегидратациясы: Mg(OH)₂ → MgO + H₂O (г) (8,83%)

3. 680°C-та – хризотил молекуласының дегидратациясы:

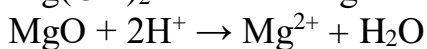
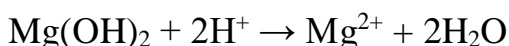


Осы мәліметтерге негізделген есептеулер, алынған үлгідегі магнийдің таралуы шамамен төмендегідей болатынын көрсетеді:

1. Бос күйіндегі бруситте $(\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{MgO}) - 30\%$.
2. Хризотил минералының бруситтік $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ қабатында $\sim 24\%$.
3. Хризотил минералының октаэдрлік қабатында $\text{Mg}(\text{OH})_2 \sim 40-48\%$.

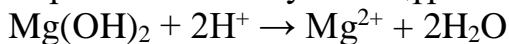
Алынған нәтижелер хризотил-асбест пен күкірт қышқылы арасындағы мөлшерлік әрекеттесулерді зерттеу барысында анықталған молекулалық құрылымдағы өзгерістер мен қышқылдық өңдеудің тиімділігін жақсы көрсетеді. Бұл зерттеулерге сүйене отырып, серпентиниттерді қышқылдармен өңдеу кезінде жүретін реакцияларды төмендегідей сипаттауға болады:

1-ші кезекте:



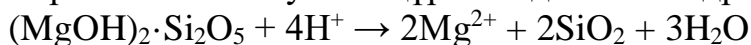
2-ші кезекте:

Серпентин молекуласы құрамында брусит қабатындағы – $\text{Mg}(\text{OH})_2$



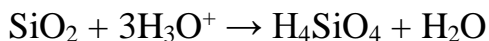
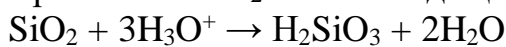
3-ші кезекте:

Серпентин молекуласы құрамындағы октаэдр қабатындағы – $\text{Mg}(\text{OH})_2$



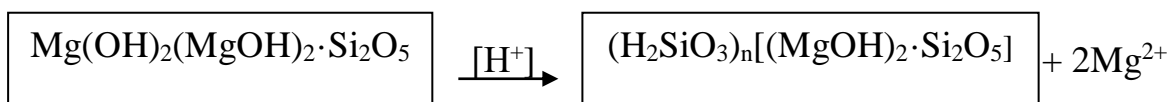
4-ші кезекте:

Кремнезем SiO_2 өз кезегінде қышқылдық ортада



Реакциялар бойынша $n(\text{H}_2\text{SiO}_3)$ не $n(\text{H}_4\text{SiO}_4)$ ассоциацияларынан тұратын кремний қышқылдарының гелі түзіледі.

Бұл жағдайларда серпентинді қалдықтарды қышқылдармен өңдегенде, магнийдің ерітіндіге өту жылдамдығы қышқыл мөлшері 1-ші және 2-ші кезекте жүретін реакцияларға жеткілікті болған жағдайда жоғары болады. Ал, 3-ші кезектегі реакция басталған сәттен бастап, жүйеде кремнезем және оның нәтижесінде кремний қышқылдарының гелінің түзілуіне байланысты қалдықтың келесі қабаттарына H^+ -иондарының өтуін қиындататын диффузиялық кедергілер пайда бола бастайды. Нәтижесінде, қалдықты қышқылдық өңдеу, оның стехиометриялық құрылымының бұзылуы қалдық құрамындағы магнийдің бір бөлігі 1-ші және 2-ші сатыларда жүретін реакциялар бойынша магнийдің ерітіндіге өтуіне әкеледі, ал қышқылдың мөлшері осы 2 сатыға жететін мөлшерінен артық болған жағдайларда еру жылдамдығы кемиді, қалдық түйіршіктерінің беттік қабаттары кремний құрамдас қосындылармен қапталып, белсенділіктері төмендейді. Схемалық түрде 29-суретте көрсетілген.



Сурет 29 – Серпентинді қалдықты қышқылдармен өңдеу барысындағы хризотилдің беттік қабаты құрамының өзгерісі

Серпентиндік беттік қабатта кремнеземнің пайда болуы, қолданылатын қышқыл мөлшеріне байланысты болатындығы ИҚ-спектроскопиялық әдіс көмегімен дәлелденді. Серпентинді қалдықтарды қышқылдармен өңдеу барысында оның құрылымы мен физико-химиялық қасиеттерінің айтарлықтай өзгерісі (ИҚ спектрлері) 20-25 суреттерде келтірілген. ИҚ-спектроскопиялық зерттеу кремнеземге (SiO_2) ғана тән сипаттамалық шыңдар, қолданылатын қышқылдың (СКМ) 0,4-0,5 бастап көріне бастайды, ары қарай қышқыл концентрациясы артқан сайын оның интенсивтілігі де жоғарылайтынын көруге болады. Беттік қабаттарда аморфты кремнеземнің пайда болуының дәлелі ретінде, қышқылдық қалдықтың рентгенограммасын да (28-сурет) келтіруге болады. Сонымен, шаң тәрізді қалдықтың қышқылдарда еру механизмін анықтау, қышқылдық өңдеу арқылы оларды залалсыздандырумен қатар, магний тұздарын алу мақсатында іске жаратуға болатын мүмкіндіктерін көрсетті.

Тұжырым

1) Хризотил-асбесттің құрылымдық-минералдық құрамына сүйенілген, хризотил-асбест пен күкірт қышқылының өзара әрекеттесу схемалары жасалды. Хризотил құрамындағы октаэдрлік брусит қабаты $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ мен тетраэдрлік магний-кремнеземдік қабаттардың қышқылдармен $[\text{H}^+]$ әрекеттесу барысында магнийдің ерітіндіге өту заңдылықтары зерттелді. Хризотил құрамындағы магнийдің $1/3$ бөлігі қышқылдармен оңай бөлінетіндігі анықталды.

2) Хризотил-асбест құрамынан магнийді қышқылдық шаю кезінде, олардың тек 70%-ға жуығын ерітіндіге өткізуге болады. Қышқылдың концентрациясын жоғарылатқанда ($<0,5-1,0$ СКМ) талшықтардың магнийсіздену салдарынан құрылым бұзылған силикаттардан және кремний қышқылдарынан тұратын қабат түзіледі. Түзілген қабат қалдықтың ары қарай қышқылдарда еруін тежейді.

3) Хризотил-асбесттің молекулалық-құрылымдық құрылысының өңдеу барысындағы өзгерістері ИҚ-спектрлік және дериватограммалық зерттеу нәтижелерінің мәліметтерімен тұжырымдалып, оның қышқылдық ыдырау және залалсыздану механизмі көрсетілді.

4) Қышқылдық өңдеу барысында хризотил-асбест талшықтарының беткі қабатында құрылымы $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ поликремний (аморфты) қышқылының байытылған қабатына өзгертіндігі рентгенофазалық талдаулармен көрсетілді. Беткі қабатта түзілген тығыз аморфты қабат, хризотил-асбест талшықтарының физико-химиялық қасиеттерін, соның ішінде оның биологиялық және

канцерогендік белсенділігінің жойылуына немесе төмендеуіне әкелетіндігі анықталды.

5) Хризотил-асбест пен күкірт қышқылының өзара әрекеттесу үрдісін зерттеу нәтижелеріне сүйене отырып, құрамында хризотил-асбест бар экологиялық қауіпті шаң тәрізді қалдықтың биологиялық және канцерогендік белсенділігін, оларды қышқылдармен өңдеу арқылы жоюға немесе едәуір төмендетуге болатындығы жайлы тұжырым жасалды. Зерттеу әдісі қышқылдардың белгілі бір концентрацияларында магнийді тұздар түрінде бөліп алуға мүмкіндік ретінде ғылыми-техникалық көзқарастың негіздері анықталды.

3.3 Құрамында асбесті бар қалдықтарды байыту барысында түзілетін шаң тәрізді қалдықтардан магний тұздарын алудың физико-химиялық негіздері

3.3.1 Шаң тәрізді қалдықтың химиялық, минералогиялық және гранулометриялық құрамын анықтау

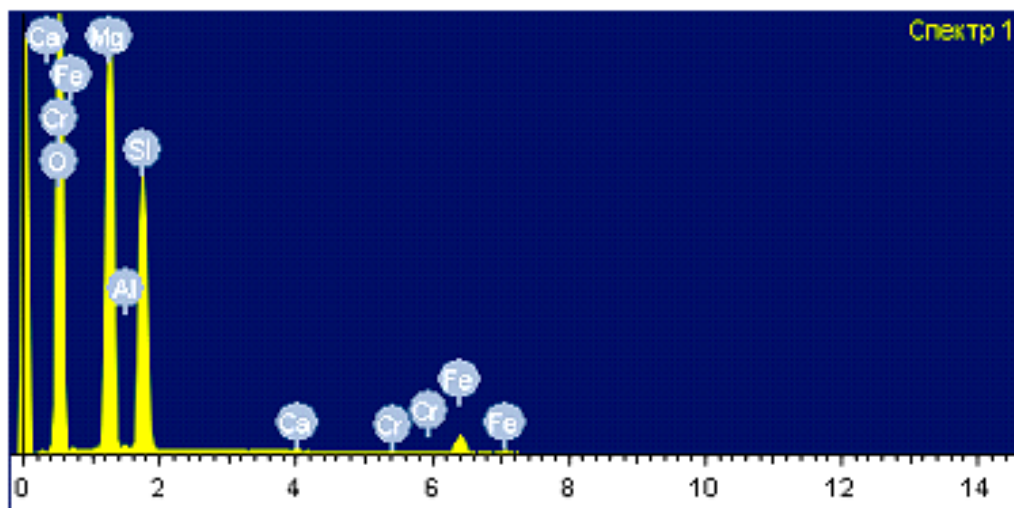
Қалдықтар қатты ұнтақ қалдықтар түрінде ұсынылды, олар фильтрлеу талшықтарында сақталатын хризотил-асбесті бар шаң тәрізді бөлшектер мен желдету сорғылары арқылы талшықты асбест алудың технологиялық процестерінен кейін қалады. Үлгілердің минералогиялық құрамын анықтау рентгендік спектрлік талдау әдісімен жүзеге асырылды (кесте 5). Сканерлеуші электронды микроскоп - қатты денелердің микроқұрылымдық сипаттамаларын зерттеуге және талдауға арналған ең әмбебап аспаптардың бірі, ол жоғары ажыратымдылықпен байланысты [104,с. 320]. Әдістің салыстырмалы қателігі $\pm 0,5\%$. Осы әдіспен анықталған аршылған жыныстардың (АЖ) және құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдықтардың (ШТҚ) химиялық құрамы 6-кестеде келтірілген. 5 және 6-кестелерден көрініп тұрғандай, АЖ және шаң тәрізді қалдықтардың минералогиялық және химиялық құрамы айтарлықтай ерекшеленбейді. Қалдықтардың минералогиялық құрамы негізінен серпентиниттен (минералдар тобы) тұрады.

Кесте 5 – Аршылған жыныстар мен шаң тәрізді қалдықтардың минералогиялық құрамы

| Компонент | Формула | Аршылған жыныстар | |
|-----------------------|---|---------------------------------|-----|
| | | Компоненттердің салмақ үлесі, % | |
| Серпентинит | $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 77,3 | 75 |
| Кальцит | CaCO_3 | 3,2 | 2,8 |
| Брусит | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | 7,5 | 7,8 |
| Периклаз | MgO | 2,8 | 4,0 |
| Магнетит және гематит | $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$ | 7,5 | 6,3 |

Кесте 6 – АЖ және шаң тәрізді қалдықтардың химиялық құрамы (химиялық талдау)

| Фракция жолдары | Оксидтер құрамы, салмағы % | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|------------|
| | SiO ₂ | MgO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | K ₂ O | тағы басқа |
| АЖ | 37,2 | 42,30 | 5,60 | 0,52 | 0,18 | - | 15,8 |
| ШТҚ | 37,77 | 44,05 | 5,55 | 0,44 | 0,10 | - | 16,46 |



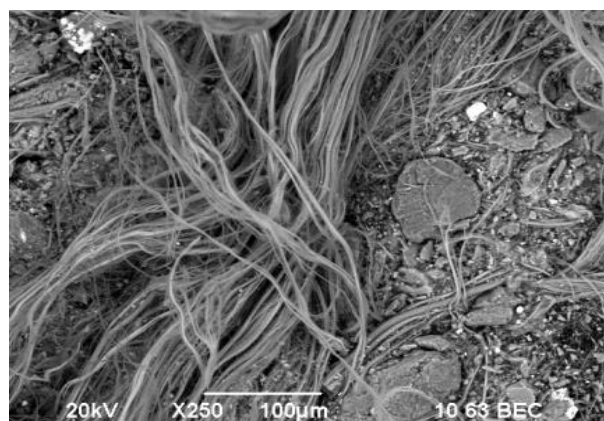
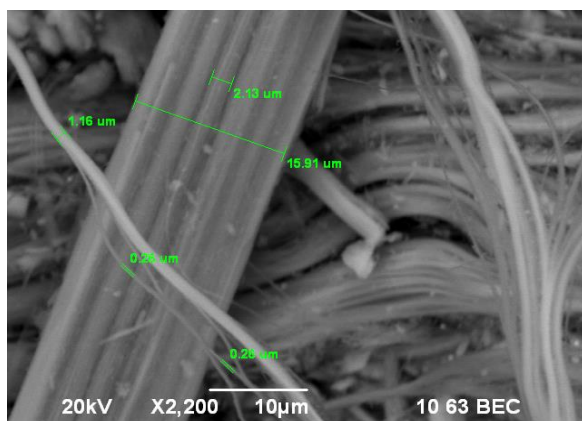
Сурет 30 – Шаң тәрізді қалдықтың картирленген беттік қабаты (РЭМ бойынша)

Химиялық және электронды микроскопиялық талдау нәтижелері бойынша (сурет 30) АЖ және шаң тәрізді қалдықтың орташаланған химиялық құрамы, % салмақ үлесі:

Технологиялық тұрғыдан өңдеуге арналған шаң тәрізді қалдықтың гранулометриялық құрамы ыңғайлы екенін атап өткен жөн, өйткені шикізатты қосымша ұнтақтау қажет емес.

Химиялық талдау және РЭМ әдістері бойынша алынған нәтижелер қалдықтардағы химиялық құрам мен құрылымның, бөлшектердің өлшеміне немесе гранулометриялық қасиеттеріне тәуелсіз екендігін көрсетті. Бұл дегеніміз, қалдықтардың химиялық құрамы біркелкі екеніне көз жеткізді.

Қалдықтың микроқұрылымын JSM-6490LV электронды микроскопында қарастыру (сурет 31) [105,р. 4] Минералдың полидисперсті (әртүрлі өлшемдегі бөлшектерден тұратын) екенін көрсетеді. Мұндай минералдың құрамында бірнеше түрлі құрылымдық элементтер мен фракциялар болады, олардың әрқайсысы белгілі бір физикалық және химиялық қасиеттерге ие. Олар, серпентин түріндегі жұқа талшықты инелер (ұзындығы 1-2 мм); дөрекі талшықтар (ұзындығы 0,5-5 мкм, тальк ретінде сипатталған; пластиналы аморфты бөлшектер (1-10 мкм, гематит пен магнетит түрінде).



Сурет 31 – Бастапқы шаң тәрізді қалдықтың электронды микрофотографиясы

Осылайша, химиялық және электронды микроскопиялық зерттеулердің нәтижелері бойынша шаң тәрізді қалдықтың орташа химиялық құрамы келесі түрде анықталды, оның салмақтық үлесі бойынша %: MgO (магний оксиді) – 40,15%; SiO₂ (кремний оксиді) – 35,20%, Fe₂O₃ (темір III оксиді) – 6,80%; Al₂O₃ (алюминий оксиді) – 0,72%; CaO (кальций оксиді) – 0,63%; сондай-ақ аз мөлшерде MnO (марганец оксиді), NiO (никель оксиді), Cr₂O₃ (хром оксиді) бар. Минералдық құрам бойынша болжамды негізгі минералдар – серпентин, тальк, гематит және магнетит болып табылады [105,р. 4].

3.3.2 Термо- және механоактивация кезінде шаң тәрізді қалдықтың физико-химиялық қасиеттерінің өзгеруін зерттеу

Термиялық өңдеу мен механикалық белсендірудің шаң тәрізді қалдықтың құрамы мен құрылымына әсерін анықтау мақсатында рентгенофазалық, дериваторграфиялық және ИҚ спектроскопиялық талдаулар мен зерттеулер жүргізілді. Бұл зерттеулер қалдықты өңдеу процессінің тиімділігін бағалауға, әсіресе, магний тұздарын бөліп алу немесе қауіпті компоненттерді залалсыздандыру үшін маңызды.

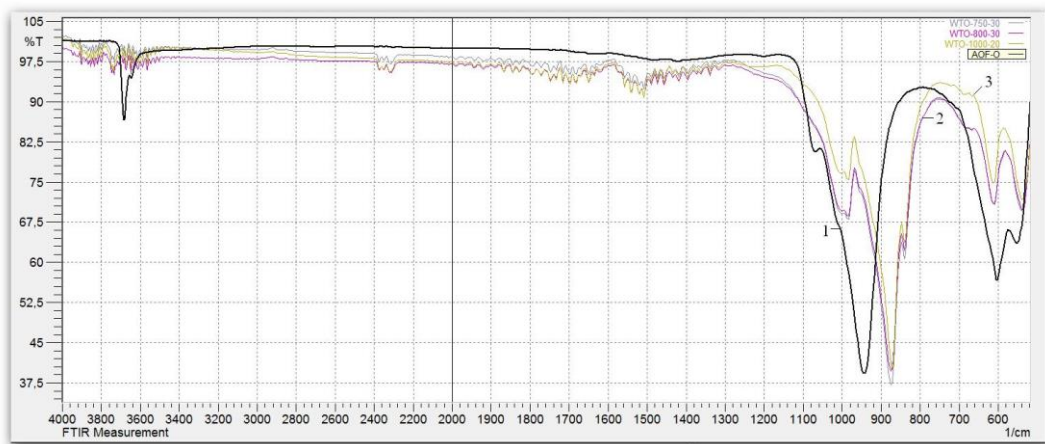
Шаң тәрізді қалдықты рентгендік фазалық талдау. 32-суретте бастапқы шаң тәрізді қалдықтың рентгенограммасы көрсетілген. Бастапқы шаң тәрізді қалдық үшін d/n рефлекстері бар: 7,18, 4,42, 3,60, 2,48, 2,11, 1,52, 1,47, серпентиндер тобының минералдарына тән.



Сурет 32 – Шаң тәрізді қалдықтың рентгенограммасы

3.3.2.1 Термо- және механикалық өндеудің шаң тәріздес қалдықтың құрылымдық өзгерісіне әсерін ИҚ-Фурье әдісімен зерттеу

Шаң тәрізді қалдықтың гидратациялық белсенділігін зерттеу мақсатында термо- және механикалық өндеудің шаң тәрізді қалдықтың құрылымдық өзгерістеріне әсері ИҚ-Фурье әдісімен зерттелді. Ол үшін, бастапқы шаң тәрізді қалдық шарлы планетарлық РМ-200 диірменде ұсақталды және муфельді пештерде қыздырылды [106,р. 5].



Сурет 33 – ИҚ-Фурье бастапқы (1), термо- (2) және механоактивті (3) шаң тәрізді қалдық спектрлері

Термо- және механоактивті шаң тәрізді қалдық үлгілерінің ИҚ спектрлерінен (сурет 33) алынған нәтижелер қалдықтағы құрылымдық өзгерістер мен минералдардың физика-химиялық қасиеттерінің өзгергенін көрсетеді. Сондай-ақ, негізгі сіңіру жолақтарының айтарлықтай өзгермеуімен қатар, ИҚ спектрлерінің кейбір аймақтарында жаңа белгілер пайда болған. Олар, $3600-3700\text{ см}^{-1}$; $2300-2400\text{ см}^{-1}$; $1300-2000\text{ см}^{-1}$ диапазондары. Термо- және механоактивті өндеуден кейін осы аймақтағы жолақтардың күшеюі немесе өзгеруі минералдың беттік құрылымындағы өзгерістерді көрсетеді.

Механоактивация кезінде хризотил-асбесттің құрылымында орын алатын өзгерістер – Mg-OH байланысының әлсіреуі, Mg-O-Si байланысының бұзылуы, бос орындардың пайда болуы және магнийдің координациясының төмендеуі минералдың физико-химиялық қасиеттерінің өзгеруіне әкеледі. Бұл өзгерістер хризотил-асбесттің құрылымдық тұрақтылығын төмендетіп, оның химиялық реакцияларға белсенділігін арттырады.

Осылайша, шаң тәрізді қалдық бетін зерттеу қалдық құрамындағы агрегаттардың нақты құрылымының қалыптасуы, сонымен қатар әртүрлілігінің классификациялық схемасы, гранулометриялық, химиялық және минералогиялық композициялары анықталды. Зерттеудің физико-химиялық әдістерінің мәліметтерін, микродисперсиялық талдау нәтижелерін және хризотил фибрилдерінің, шаң тәрізді қалдықтың беттік морфологиясын салыстыру хризотил-асбесттің конституциялық-беттік қасиеттерінің негізінде жатқан бірқатар жалпы қағидаларды тұжырымдауға мүмкіндік берді:

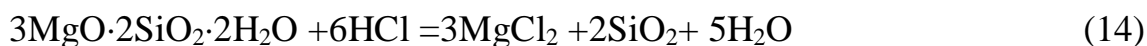
1) шаң тәрізді қалдық үшін микрогетерогенділік принципі орындалады, яғни әрбір жеке фибрилланың құрылымдық параметрлері тұтастай алғанда бүкіл үлгіге таралмайды.

2) шаң тәрізді қалдық үшін макро ұқсастық принципі орындалады, яғни, әрбір жеке қабатта (серпентиндер – көп қабатты магний силикаттары) оны құрайтын қабаттардың барлық құрылымдық және композициялық сипаттамалары жеткілікті үлкен көлемде сақталады.

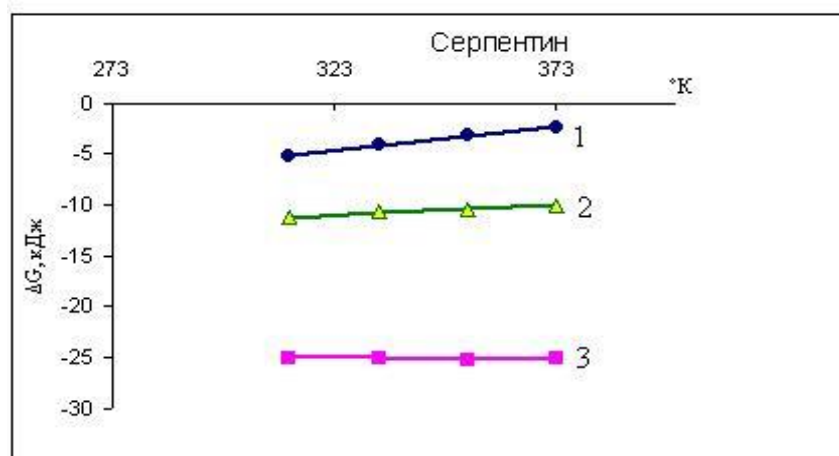
Бұл деректерді шаң тәрізді қалдықтың беткі қасиеттерін, оның ішінде биологиялық және канцерогендік белсенділікті болжау кезінде, сондай-ақ оның қоршаған ортаға ауыртпалығын азайту әдістерін таңдау кезінде ескерілді.

3.3.3 Шаң тәрізді қалдықтың құрамындағы негізгі компоненттерінің минералды қышқылдармен өзара әрекеттесулерін термодинамикалық зерттеу

«Қостанай минералдары» АҚ хризотил-асбестті байытуда түзілетін шаң тәрізді қалдықтың орташа химиялық құрамы (% салмақ үлесі): MgO = 40,15; SiO₂ = 35,20; Fe₂O₃ = 6,80; Al₂O₃ = 0,72; CaO = 0,63; минералдар түрінде (% салмақ үлесі): серпентин – 60, тальк – 18, брусит – 4, магний оксиді – 4, магнетит – 6-7 болатыны жоғарыда атап өтілген болатын. Минералды қышқылдардың әсеріне ұшырамас бұрын хризотил-асбесттің шаң тәрізді қалдығының негізгі экологиялық қауіпті компоненті ретінде ыдырау мүмкіндігі (3MgO·2SiO₂·2H₂O) келесі реакция теңдеулері бойынша 273-383К температура диапазонында «Астра» бағдарламасы бойынша термодинамикалық бағалау жүргізілді:



Хризотил-асбест минералды компонентінің қышқылдармен ыдырауының тиісті реакциялары бойынша термодинамикалық есептеулердің нәтижелері 273-373К температура аралығында 34-суретте келтірілген [108,р. 4].



1 – HCl; 2 – HNO₃; 3 – H₂SO₄

Сурет 34 – Минералды қышқылдармен хризотил-асбесттің ыдырау реакцияларының $\Delta G=f(T)$ тәуелділіктері

Термодинамикалық есептеулер мен Гиббс энергиясы температураға қатысты хризотил-асбесттің ыдырау реакцияларының теріс еркін энергиясын көрсетеді. Термодинамикалық тұрғыдан теріс Гиббс энергиясы реакцияның өздігінен жүретіндігін және ол химиялық өзгерістердің тиісті температурада жүзеге асатындығын көрсетеді. Есептеу нәтижелері серпентиниттің (хризотил-асбест) молекулалық құрылымдарының ашылуын және олардан магний иондарының шайылуын, шаң тәрізді қалдық бөлшектері бетінің физика-химиялық қасиеттерінің өзгеруінің нақты мүмкіндігін көрсетеді. Термодинамикалық мәліметтерге сәйкес қышқылдық шаймалау, алдымен күкірт қышқылымен, содан кейін тұз қышқылымен, ал үшінші орында азот қышқылымен жақсы жүретінін көрсетті.

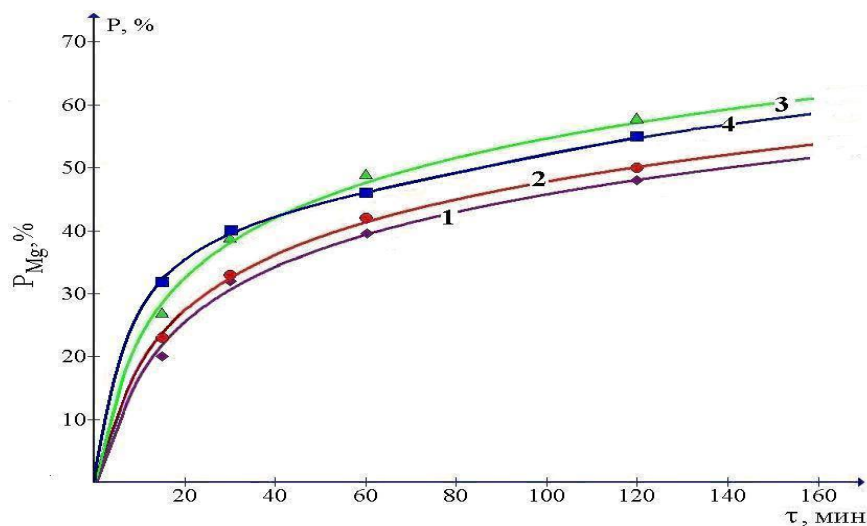
3.3.4 Шаң тәрізді қалдықтың минералды қышқылдармен өзара әрекеттесу үрдісін және магнийді бөліп алу шығымына әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу

Минералды қышқылдардың табиғатының шаң тәрізді қалдығының қышқылдық ыдырауына негізгі технологиялық параметрлердің әсері. Шаң тәрізді қалдық хризотил-асбест өндірісінің негізгі экологиялық қауіпті қалдықтарының бірі болғандықтан, тәжірибелер сол шаң тәрізді қалдықтармен жүргізілді. Шаң тәрізді қалдықтардан негізгі компоненттерді бөліп алу дәрежесіне әсер ететін негізгі факторларына – араластыру, сонымен қатар шаң тәрізді қалдықты алдын-ала термо- және механоактивациялау таңдалды. Қышқылдармен әрекеттесу процестерін зерттеу үшін қышқылдың шығыны мен

концентрациясы, процессті жүргізу температурасы, қатты/сұйық қатынасы (К/С), процесстің ұзақтығы сияқты көрсеткіштерде анықталды.

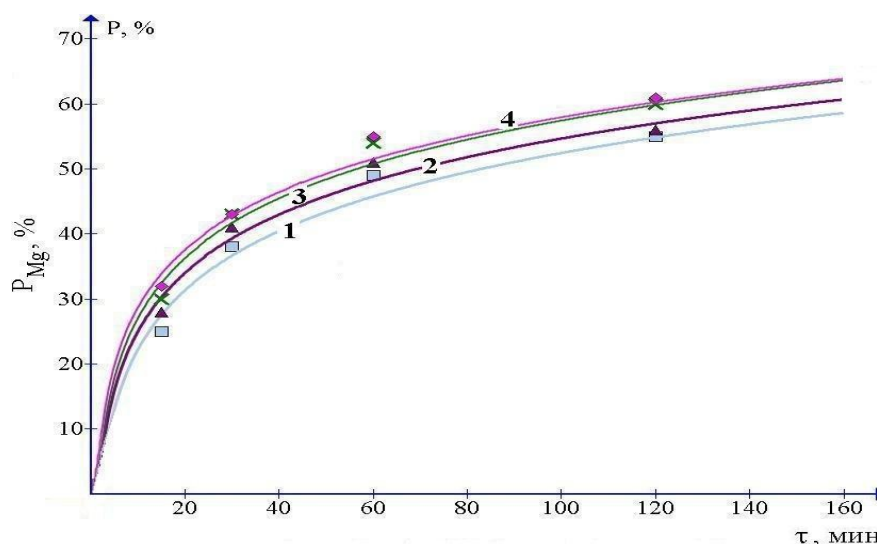
Минералды қышқыл табиғатының әсері. Тұз, күкірт және азот қышқылы концентрациясының бастапқы өңделмеген шаң тәрізді қалдықтың ыдырау дәрежесіне әсері 35-37-суреттерде көрсетілген.

Реактор колбасындағы араластырғыштың айналу жылдамдығы өзгертілген эксперименттер, шайылу жылдамдығының араластыру қарқындылығына тәуелді еместігін көрсетті. Қатты фазаны суспензия түрінде ұстап тұру жеткілікті.



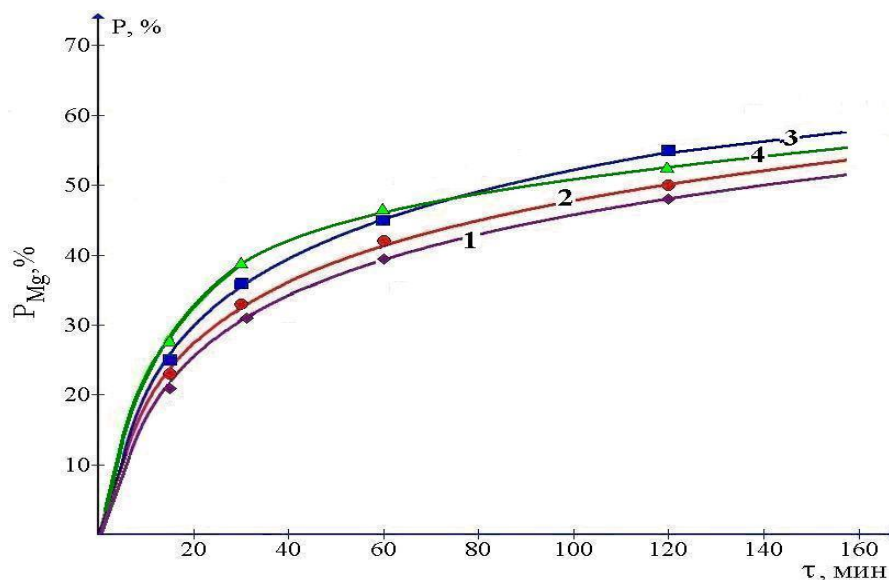
1 – 1%, 2 – 20%, 3 – 25%, 4 – 30% (К÷С = 1÷3, t = 96±2°C)

Сурет 35 – Шаң тәрізді қалдықтан Mg^{2+} иондарын экстракциялау дәрежесінің тұз қышқылының әртүрлі концентрацияларында өңдеу ұзақтығына тәуелділігі, HCl концентрациясы



1 – 20%, 2 – 30%, 3 – 40%, 4 – 50% (К÷С = 1÷3, t = 96±2°C)

Сурет 36 – Шаң тәрізді қалдықтан Mg^{2+} иондарын экстракциялау дәрежесінің, күкірт қышқылының әртүрлі концентрацияларында өңдеу ұзақтығына тәуелділігі, H_2SO_4 концентрациясы



1 – 20%, 2 – 30%, 3 – 40%, 4 – 50% ($K:C = 1:3, t = 96 \pm 2^\circ\text{C}$)

Сурет 37 – Шаң тәрізді қалдықтан Mg^{2+} иондарын экстракциялау дәрежесінің, азот қышқылының әртүрлі концентрацияларында өңдеу ұзақтығына тәуелділігі, HNO_3 концентрациясы

Алынған нәтижелерге сәйкес, зерттелген қышқыл концентрацияларында (HCl , H_2SO_4 және HNO_3) бастапқы шаң тәрізді қалдықтың ыдырауының максималды дәрежесі 63-65% құрайды. Бұл нәтижелер хризотил-асбесттің қышқылдармен өңделуі барысында оның құрылымының айтарлықтай өзгеретінін және белгілі бір қышқылдармен әрекеттесу кезінде асбесттің белгілі бір бөлігінің еріп, өңдеудің жоғары тиімділігін көрсететінін білдіреді.

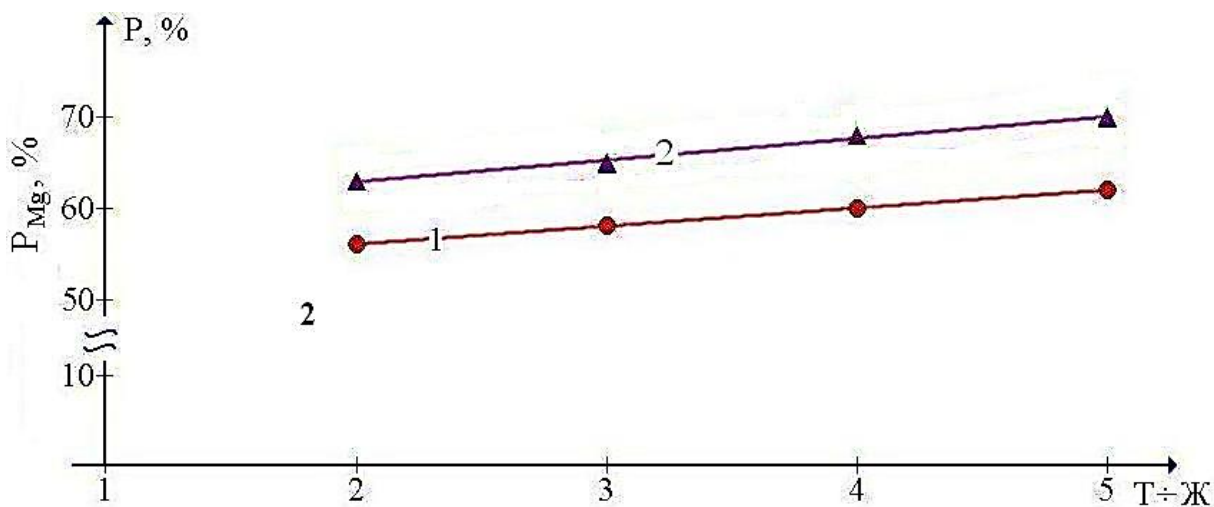
Ыдырау дәрежесінің уақыт бойынша өзгеруі зерттеудің маңызды аспектілерінің бірі болып табылады. Шаң тәрізді қалдықтың ыдырау процесі келесі кезеңдермен сипатталады: процесс басында, әсіресе алғашқы 15-30 минутта ыдырау дәрежесі жоғары болады. Уақыт өте келе, ыдырау қарқыны баяулайды, себебі диффузиялық қарсылық артады. Шаң тәрізді қалдықтың бетінде магний тұздарының және басқа да ерімейтін өнімдердің жиналуы, оларды ерітіндіге шығару процессін баяулатады. Кремний гелі сияқты ерімейтін өнімдердің жинақталуы ерітіндіге магнийдің экстракциялану жылдамдығын төмендетеді. Кремний гелі магний тұздарын қоршап, олардың ерігіштігін төмендетеді, бұл өз кезегінде ыдырау процесінің қарқынын бәсеңдетеді. Күкірт қышқылы концентрациясының 20% дан 50% -ға дейін өсуі кезінде ыдырау дәрежесі тек 3-7% ға артатынын көрсетті. Бұл көрсеткіш шамалы артқанын көрсетеді, яғни концентрацияның жоғарылауы алғашқы кезеңде ыдыраудың қарқындылығын арттырғанымен, белгілі бір деңгейден кейін оның әсері әлсірейді.

Тұз қышқылы концентрациясының 15%-дан 30%-ға дейін артуымен, бастапқы шаң тәрізді қалдықтың ыдырау дәрежесі 11-13%-ға артады, бірақ 30%

қышқыл концентрациясы кезінде 40-45 минуттан кейін магний шығымының бастапқы ұлғаюы күрт төмендейді.

Қышқыл концентрациясының жоғарылауымен магний шығымының төмендеу тенденциясы азот қышқылымен шайылу үрдісінде қайталады, қышқыл концентрациясы 50% болған кезде 60 минутқа дейін магний шығымы жоғары болады, содан кейін еріту қарқыны төмендейді. Қышқылдар концентрациясының жоғарылауы суспензияның сүзу жылдамдығын төмендетеді. Осылайша, шаймалаудың оңтайлы ұзақтығы 160 минут шамасы деп есептеуге болады, бұдан кейін, ұзақ уақыт бойы шаймалау тек суспензияның тұтқырлығын арттырып, сүзу жылдамдығын төмендетеді, бірақ магнийдің қосымша мөлшерін шаймалауға әкелмейді.

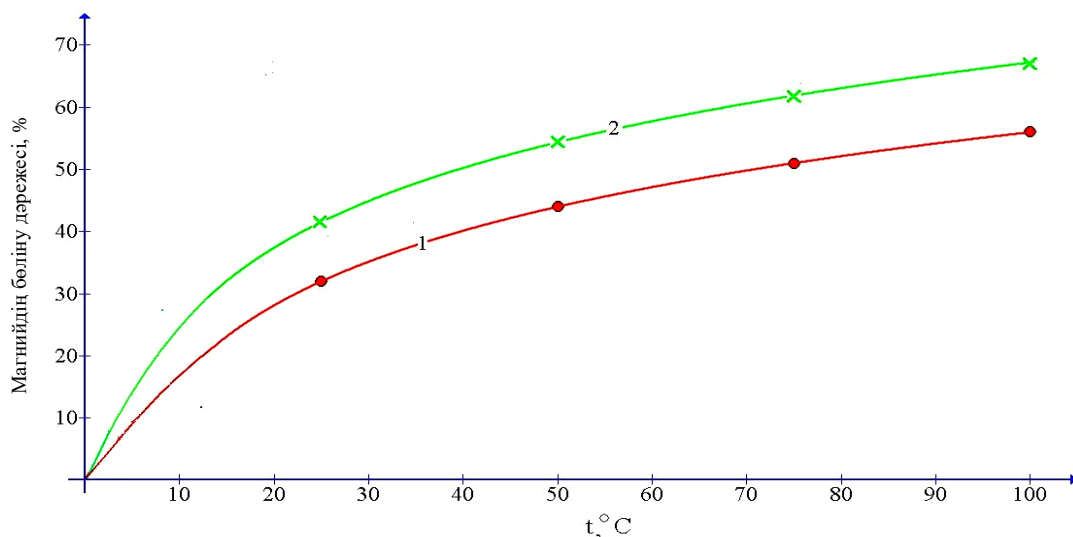
Қатты сұйықтық қатынасының әсері. Қ:С=1:2 деңгейінде суспензияның тым тұтқыр болуы байқалады. Бұл өз кезегінде сүзу және қышқылдың реакцияға түсу тиімділігіне теріс әсер етеді. Қ:С=1:5 деңгейінде, қышқылдың тым көп тұтынылуы байқалады, бұл химиялық реакция үшін қажетті қышқыл концентрациясының тиімділігін төмендетеді. Бұл факторлардың бәрі Қ:С=1:3 деңгейін ең тиімді және оңтайлы ретінде таңдауға мүмкіндік береді. Бұл деңгейде қышқылдың дұрыс концентрациясы мен қатты фазалар арасындағы өзара әрекеттесу тиімділігіне қол жеткізіледі, әрі суспензияның тұтқырлығы да проблемалар тудырмайды (сурет 38).



1 – HCl (20%), 2 – H₂SO₄ (30%) ($\tau = 160$ мин, $t = 100^\circ\text{C}$)

Сурет 38 – Шаң тәрізді қалдықтан Mg²⁺ иондарын экстракциялау дәрежесіне қатты/сұйық (Қ/С) қатынасы мәнінің әсері

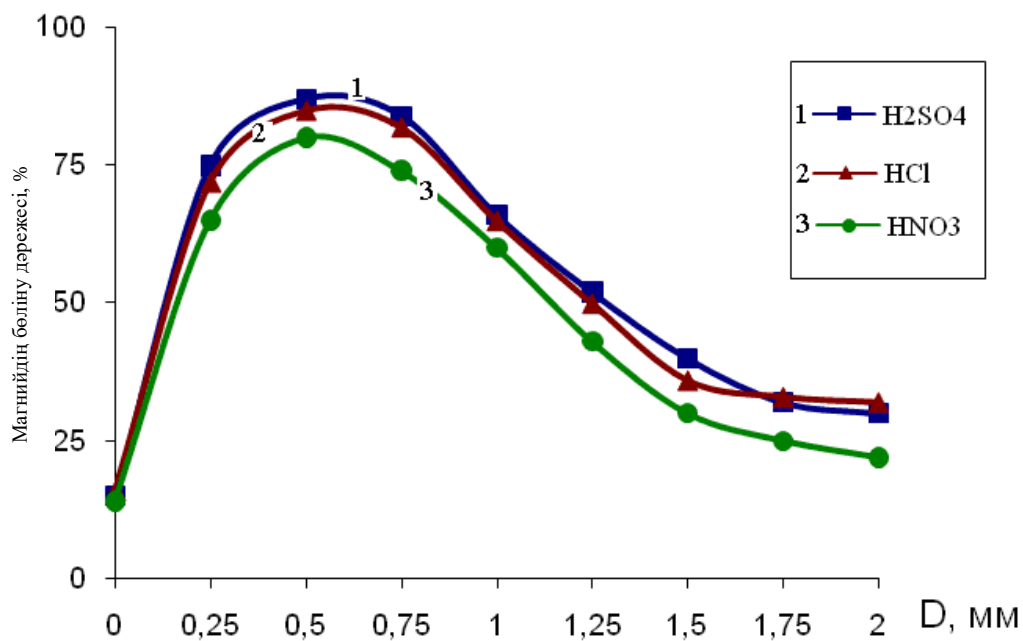
Температураның әсері. Шаң тәрізді қалдықтардың ыдырау дәрежесі мен металдардың ерітіндіге өту қабілетінің артуы температураның өсуіне байланысты. Әсіресе, магний, темір сияқты металдардың ерітіндіге өтуі артып, қышқылдардың тиімді тұтынылуы жоғарылайды (сурет 39).



1 – HCl (20%), 2 – H₂SO₄ (40%) ($\tau = 3$ сағат, $K_{\div C} = 1 \div 3$)

Сурет 39 – Шаң тәрізді қалдықтан Mg²⁺ иондарын экстракциялау дәрежесіне температураның әсері

Шаң тәрізді қалдықтың гранулометриялық құрамының әсері. Шаң тәрізді қалдықтың ыдырау дәрежесі мен олардың қышқыл ерітінділерімен өңдеуден кейінгі қатты және сұйық фазаларда сүзу коэффициенті қалдықтың гранулометриялық құрамына байланысы (сурет 40).



1 – H₂SO₄, 2 – HCl, 3 – HNO₃

Сурет 40 – Қышқылдардың ыдырау дәрежесінің қалдықтың гранулометриялық құрамына тәуелділігі

Шаң тәрізді қалдықтың гранулометриялық құрамына байланысты Mg^{2+} экстракция дәрежесі максимум арқылы өтеді. Жалпы, 0,7-0,2 мм фракциясы кемінде 60%-ы гранулометриялық құрам 0,05 мм-ден кем емес шаң тәрізді фракцияның болмауы оңтайлы болып табылады. Бұл шаң тәрізді фракцияларда бөлшектердің мөлшері қаншалықты көп болса, олардың беті кремний қышқылы гелімен лезде бітелуі себебінен процесс жылдамдығы қышқыл концентрациясына тәуелді болмай қалады.

Бұл тұста бөлме 20-25°C температурасында магний алу деңгейі мен қышқылдардың әсері туралы айтылады. 3 сағаттан кейін тұз бен күкірт қышқылының әсерінен магний алу деңгейі сәйкесінше 35 және 40%-ды құрайды.

Келесі зерттеу нәтижелері бөлме температурасында, яғни 6-20°C температура диапазонында, магний иондарының шаң тәрізді қалдықтан ерітіндіге ауысу дәрежесінің айтарлықтай жоғарылайтынын көрсетеді. Қышқыл ерітінділеріндегі магнийді шаймалау процесі қыздырусыз 6 күн ішінде 54% ға дейін жеткен. Бұл өте жақсы көрсеткіш, себебі температураның төмен болуына қарамастан, шаң тәрізді қалдықтың ыдырау процесі жоғары тиімділікпен жүріп жатқаны байқалды. Қышқыл концентрацияларының төмендеуі де маңызды нәтижелердің бірі, бұл процесс кезінде: күкірт қышқылының концентрациясы 30-дан 13%-ға дейін төмендегені, тұз бен азот қышқылдары концентрациясы да уақыт өте келе 20-25%-дан 9-11%-ға дейін төмендегені де байқалды. Қышқылдардың концентрациясын оңтайлы таңдау кезінде тек олардың ерітіндіге шайылатын компоненттердің мөлшеріне әсерін ғана емес, сондай-ақ қышқылдардың жоғары концентрациясының басқа процесстерге, әсіресе суспензияны сүзу үрдісіне ықпалын да ескерген жөн (кесте 7). Жоғарыда аталған барлық оң және теріс жақтарды талдау, шаң тәрізді қалдықты қышқылдармен шаймалаудың келесі жағдайларын оңтайлы деп тануға мүмкіндік береді.

Кесте 7 – Қышқылдармен шаң тәрізді қалдықтарды өңдеудің ең қолайлы жағдайлары

| Қышқылдар | Ең қолайлы | | | |
|--------------------------------|---------------|-----------------|---------------|-----|
| | концентрация, | температура, °C | ұзақтығы, сағ | Қ:С |
| HCl | 20 | 95-100 | 3 | 1/3 |
| HNO ₃ | 30 | 95-100 | 3 | 1/3 |
| H ₂ SO ₄ | 30 | 95-100 | 3 | 1/3 |

Бұл зерттеу нәтижелері көрсеткендей, 98°C температурада тұз, азот және күкірт қышқылымен өңдеу кезінде шаң тәрізді қалдықтың толық ыдырауына қол жеткізу мүмкін емес, бірақ әртүрлі нәтижелер көрсетеді. Әрбір қышқылдың тиімділігі олардың қасиеттеріне және қалдықтармен реакция жасау қабілетіне байланысты өзгереді. Негізгі нәтижелер: азот қышқылы (15-30%) қолданылғанда, магний иондарының ерітіндіге өту деңгейі 24,4% құрады; тұз қышқылы (15-30%) болса 65%-ға дейін тиімділікті көрсетеді. Бұл тұз

қышқылының қалдықтарды ыдыратуда жоғары деңгейде тиімді екендігін білдіреді; күкірт қышқылы (20-50%) ең жоғары тиімділікке ие – 67% құрайды. Бұл қышқылдың магний иондарының ерітіндіге өтуін жақсы қамтамасыз ететінін және оның шаң қалдықтарымен әрекеттесу қабілеті жоғары екенін көрсетеді.

Сонымен қатар, шаң тәрізді қалдықтың толық ыдырауына қол жеткізілген оңтайлы технологиялық шарттарды атап өтуге болады. Олар, тұз қышқылы концентрациясы 20%; азот қышқылы – 20%; күкірт қышқылы – 30%; стехиометриялық қажетті мөлшері – 1:3; температура – 95-100°C; процесс ұзақтығы – 3 сағат. Бұл шарттарда, қышқыл концентрациялары шаң тәрізді қалдықтың толық ыдырауы үшін қолданылатын қышқылдардың стехиометриялық қажетті концентрацияларына өте жақын болып табылады.

Зерттеу нәтижелері бойынша шаң тәрізді қалдықтың қышқылдық ыдырату процесстеріне келесі қорытындылар жасауға болады:

1) Шаң тәрізді қалдықтың орташа химиялық құрамы, % салмақ үлесі: MgO – 40.15%; SiO₂ – 35.2%; Fe₂O₃ – 6.8%; Al₂O₃ – 0.72%; CaO – 0.63%, сонымен қатар шамалы мөлшерде Mn, NiO, Cr₂O₃. Минералдық құрамына серпентинит, тальк, гематит және магнетит жатады.

2) Физика-химиялық зерттеу (РФ, термиялық) әдістермен шаң тәрізді қалдықтың негізгі d/n рефлекстері (7,18, 4,42, 3,60, 2,48, 2,11, 1,52, 1,47) анықталды. Дериватографиялық талдау негізінде оларды термиялық өңдеу кезінде негізгі гидротермиялық үрдістер анықталды. Оларға (20-220°C) – байланысқан судың бөлінуі (эндотермиялық үрдіс), (320-475°C) – брусит дегидратациясы (эндотермиялық), (590-785°C) – серпентин дегидратациясы жатады.

3) Шаң тәрізді қалдықты термо- және механоактивтендіру барысындағы өзгерістер ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттелді. Нәтижесінде, үрдіс барысында хризотил-серпентин кристаллдық торындағы брусит және тетраэдрлік қабаттарының құрылымдық бұзылуға ұшырайтыны анықталды. Механоактивтендіру процесі кезінде Mg-ОН байланысының әлсіреуі мен үзілуі, сондай-ақ Mg-O-Si байланысының бұзылуы, осы материалдардың құрылымындағы өзгерістерге әкеледі. Бұл процесстің нәтижесінде, белгілі бір ОН топтарының жойылуы орын алды.

4) Физика-химиялық зерттеу мәліметтері бойынша хризотил-асбесттің конституциялық-беттік қасиеттерінің негізінде жатқан бірқатар жалпы қағидалар тұжырымдалды, шаң тәрізді қалдықтың беттік қасиеттерінің биологиялық белсенділігіне болжау жасалды.

5) термодинамикалық есептеулер бойынша (273-383°K) температуралар аралығындағы шаң тәрізді қалдықтың тұз, күкірт және азот қышқылдарымен өзара әрекеттесу реакциялары Гиббс энергиясы өзгеруінің теріс мәндеріне ие (ΔG°), бұл HCl, H₂SO₄, HNO₃ қышқылдарымен шаң тәрізді қалдықтың ыдырауының нақты мүмкіндігін көрсетеді. Термодинамикалық мәліметтерге сәйкес шаң тәрізді қалдықтың ыдырауы алдымен күкірт қышқылымен, содан кейін тұз қышқылымен, ал үшінші кезекте азот қышқылымен жақсы жүреді.

6) Шаң тәрізді қалдықтың суспензиясын араластыру қарқындылығы шаң тәрізді қалдықтың ыдырау жылдамдығына әсер етпейді, араластыру жылдамдығын бірқалыпты, суспензия тұнбаланбау күйде болатындай ұстап тұру жеткілікті.

7) Шаң тәрізді қалдықтың қышқылдармен ыдырау процессінде температураның жоғарылауы, әсіресе 20°C-тан 96°C-қа дейін, оның магнийді тиімдірек ерітуге мүмкіндік береді. Бұл көрсеткіштің артуы, әсіресе магний катиондарының ерітіндіге шығу деңгейінің 65%-ға жетуі, магнийді қалдықтан тиімді алу үшін температураның маңызды рөл атқарғанын көрсетеді.

8) Қышқылдардың концентрациясы мен қышқыл: қалдық қатынас - 1:2,5 немесе 1:3; жоғары температурада – 95-96°C; белгілі бір уақыт 180-200 минут аралығында өңдеу магнийдің ерітіндіге өтуін едәуір арттырып, қалдықтың толық ыдырауына жеткізеді. Бұл көрсеткіштер қышқылдық өңдеу әдісін оптимизациялауға және магнийдің тиімді алынып, қалдықтың толық өңделуіне ықпал етеді.

9) Шаң тәрізді қалдықтың ыдырау дәрежесі мен сүзу коэффициенті (қатты және сұйық фазаларды бөлу) қалдықтың гранулометриялық құрамына қатты тәуелді, жалпы масса фракциясының гранулометриялық құрамы кемінде 60%-ы 0,7-0,2 мм және 0,05 мм-ден кем емес шаң тәрізді фракцияның болмауы оңтайлы болып табылады.

10) Рентгенофазалық, дериватографиялық, ИҚ-спектроскопия және химиялық талдау деректері өзара бір-бірін толықтырады. Бастапқы және термиялық өңделген шаң тәрізді қалдықтың күкірт қышқылымен өндегенде, алынған ыдырау өнімдерін зерттеу кезінде, қышқыл ерітіндісінде ыдырамайтын шаң тәрізді қалдықтың беткі қабаты аморфты кремнезем немесе қоспалары бар аморфты поликремний қышқылдарынан тұратыны анықталды.

3.4 Шаң тәрізді қалдықтардан магний тұздарын өндіру және сапалық көрсеткіштерін талдау

3.4.1 Шаң қалдықтарынан магний тұздарын өндіру әдістерін зерттеу нәтижелері

Магнийді шаң тәрізді қалдықтан магний тұздары түрінде бөліп алу процессі тұз қышқылы, күкірт қышқылы және азот қышқылымен жүзеге асырылды. Бұл процесс үшін нейтрализация негізі ретінде 750°C температурада алдын ала термоөндеуден өткен шаң тәрізді қалдық пайдаланылды.

Шаң тәрізді қалдықты қышқылмен өңдеу, қалдықтағы магний мөлшеріне қатысты есептелген қышқылдың стехиометриялық мөлшерінің тек 30% бар ерітіндісімен жүргізіледі. Бұл қышқыл мөлшері серпентин құрылымындағы бруситтік қабаттағы магний мен онда қоспа түрінде аздап болатын MgO мен Mg(OH)₂-нен шақталып есептелген. Бруситтік магний, магний оксиді және гидроксидтері күкірт қышқылымен өзара қышқылдық-негіздік өзара әрекеттесулері жылдам өтеді. Өткізілген тәжірибелік жұмыстар, қышқылдың стехиометриялық қажетті мөлшерінен артық болған жағдайда реакция

жылдамдығы өздігінен тежелетіндігі байқалды. Бұл жағдай, жүйеде кремний қышқылынан түзілетін гелдік түзілімдерден болатыны алдыңғы тарауларда айтылған болатын.

Алайда, осы 30%-ық қышқыл ерітіндісін қолданғанның өзі, ерітіндіге қалдық құрамындағы өзге металдардың ерітіндіге өтуін едәуір азайтады. Дегенмен, алынатын магний тұздарының тазалығын жоғарылату мақсатында бөліп алынатын фильтратты нейтралдауды қажет етеді.

Осыған орай, нейтралдау реагенті ретінде алдын ала термоөңдеуден өткен шаң тәрізді қалдықтың өзін пайдалану мүмкіндігі тексерілді. Алдын ала термоөңдеуден (750°C) өткен шаң тәрізді қалдықтың беттік қабатының құрылымы үлкен өзгеріске ұшырайды. Себебі, беттік қабаттың негізін құраушылардың бірі бруситтік қабат дегидратациялық өзгерістерден негізділігі жоғары магний оксидіне айналады, шаң тәрізді қалдықтың негіздік қасиеті артады. Термоөңдеуден өткен шаң тәрізді қалдықты сілтілік реагент ретінде қолдану қоспалық металдарды тұнбаға түсіру арқылы шаймалау ерітіндісі тазаланады. Бұл әдістің немесе осы реагентпен нейтралдау үрдісін жүргізудің басқа әдістерден артықшылығы, ол ерітіндіні басқа металдардың иондарымен ластанудан сақтайды, шаң тәрізді қалдықтан магнийді бөліп алу технологиясын көп арзандатуға мүмкіндік береді.

Магнийді шаң тәрізді қалдықтан бөліп алу үрдісін және ластаушы металл иондарын гидроксидтер түрінде тұнбаландыруды бір реактор көлемінде жүргізуге болады. Магний тұздарының ерітіндісін тазалауға қажетті қосымша қондырғылар мен реагенттер керек болмайды, яғни материалдық шығындар азаяды. Жалпы, қолданылатын технологиялық сатылар қысқарады, өндірістің экономикалық тиімділігі жоғарылайды.

Ұсынылған әдісте шаң тәрізді қалдықтан магнийді бөліп алу дәрежесін $43\pm 3\%$ -ға жеткізуге болады. Қалған, 55-57% магний бар қолданған қышқыл ерітінділерінде ерімейтін экологиялық залалсыздандырылған қалдықты, әрі қарай іске жарату жолдары қазіргі кездегі зерттеу жұмыстарында жалғастырылуда. Негізгі бағыттары – магний-фосфатты тыңайтқыштар және әртүрлі мақсаттағы адсорбенттер алу жолдары.

Осы әдісті қолдана отырып, қажетті сападағы магний тұздарын шаң тәрізді қалдықтан алу мүмкіндіктері зерттеліп, оның технологиялық және экономикалық тиімділігі бойынша, басқа ұсынылған әдістерден артықшылықтары бар екендігі анықталды.

Көптонналы және экологиялық қауіпті деп саналатын шаңтәрізді қалдықтарды залалсыздандыру мен оларды іске жаратудың тиімді жолы ретінде оларды қышқылдармен өңдеу әдістерін қолдануға болатынын көрсетеді. Бұл жағдайда оларды залалсыздандырумен қатар, олардан өнеркәсіптік маңызы жоғары тауарлы магний тұздарын алу мүмкіндігі туады. Магнийдің $MgCl_2$, $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ тұздары магнийлі тыңайтқыштар ретінде және өндірістің көп салаларында көптеп қолданылатын реагенттерге жататыны белгілі:

Магний сульфаты және оның қолданылуы (<https://pcgroup.ru>)

Магний сульфаты – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, үш кристалды, ақ түсті зат. Суда өте жақсы, этил спиртінде, диэтилде және глицеринде жақсы ериді.

Магний сульфатын өндірістік алу жолдары:

- теңіз суынан бөліп алу;

- магний құрамдас шикізаттарды (кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$, карналит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, магнезит $MgCO_3$) өңдеумен;

Қолданылуы: Магний сульфатының қолдану аумағы өте кең және көптеген әртүрлі салаларды қамтиды. Жылына жүздеген тоннасы шығарылады.

Қолданылатын салалары:

- медицинада – өт, несеп айдаушы, спазмолитик, қан қысымын түсіруші препарат, флоатингтерапия және т.б.;

- құрылыста – магнезиалды цемент алуда, жол, аэродром құрылысында және т.б.;

- целюллоза қағаз өндірісінде;

- материалдарды өртке қарсы өңдеуде;

- химия өндірісінде минералдық тыңайтқыштар, жуғыш заттар алуда;

- текстиль өндірісінде жібек, мақта өнімдерінің сапасын арттыруда;

- тамақ өнеркәсібінде – E518 қоспа, эмульгатор, консервант және т.б.;

- тері өңдеуде, жарылғыш заттар, кеуірт өндірісінде;

- мұнайды қайта өңдеуде;

- металлургияда.

Магний хлориді және оның қолданылуы (<https://ru.m.wikipedia.org>)

Магний хлориді $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бишофит), кристалды ақ түсті ұнтақ, суда өте жақсы, спиртте жақсы ериді. Өндірісте негізінен теңіз суларын буландыру арқылы және табиғи бишофит кендерінен өндіріледі.

Қолданылуы: Қолдану ауқымы өте кең:

- химия өндірісінде – магний қосылыстарын синтездеуде;

- құрылыс саласында – магнезиалды цемент өндірісінде, әртүрлі құрылыс қоспаларын, газды және пенобетон, өртке қарсы және отқа төзімді материалдар, магнийлі шынылар мен ксилолиттік плиталар алуда және т.б.;

- шаңбасқыш, суық тартқыш агент, мұз еріткіш және т.б.;

- өрт сөндіруші қоспаларды дайындауда;

- ағаш өнімдеріне бактерияға және өртке қарсы өңдеуде;

- ауылшаруашылығында – магний құрамдас тыңайтқыштар ретінде;

- мұнай өндірісінде, металлургияда, текстиль өндірісінде және т.б.;

Химиялық таза реактив ретінде:

- тамақ өндірісінде – E511 қоспасы, тұрақтандырғыш, эмульгатор, катыртқыш, қоюландырғыш және т.с.с.;

- медицинада – тері, гинекологиялық, жүйкелік, буын, жүрек, офтольмология, стоматология және т.б. ауруларды емдеуде;

- косметологияда – целлюлит, безеу, әжімдерді кетіру және т.б. кетіруде қолданылады.

Магний нитраты және оның қолданылуы (<https://ru.m.wikipedia.org>)

Магний нитраты $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (магний селитрасы) – суда өте жақсы ериді, кристалдары ақ түсті ұнтақ.

Қолданылуы: Ең көп қолданыс тапқан саласы – агроөндірісінде. Өсімдіктер үшін аса қажетті қоректік элементтері азот және магний болғандықтан барлық өсімдіктер мен дақылдардың өнімділігін арттыру мақсатында қолданылады:

- мұнай химия саласында;
- жарылғыш заттар алу технологиясында;
- химия өндірісінің көптеген салаларында қолданылады.

Осыған байланысты, шаң тәрізді қалдықтан магний тұздарын алу мүмкіндігін тереңірек зерттеу қажеттілігі туындады. Нәтижесінде, «Серпентинитті қайта өңдеу» атты пайдалы моделіне ҚР-ның патенті [109,р. 4] алынды. Бұл пайдалы моделдің алдына қойылған негізгі мәселесі серпентинитті қалдықтарды қайта өңдеу барысында ауылшаруашылығында тамшылатып суғаруға жарамды магний тыңайтқыштарын алу болды. Ол үшін шаң тәрізді қалдықтың судағы суспензиясын тұз қышқылы, не күкірт қышқылы, не азот қышқылының ерітінділерімен өңдейді. Қышқылдық өңдеу қалдық құрамындағы магний мөлшеріне қатысты есептелген, қышқылдың стехиометриялық қажетті мөлшерінің (СҚМ) 30%-ын құрайтын ерітіндісімен жүргізіледі. Бұл әдістің басқа белгілі әдістерден ерекшелігі, қышқылдық өңдеуден кейінгі ерітіндіні бейтараптандыру, алдын ала термоөңдеуден өткен (740-750°C) шаң тәрізді қалдықтың өзімен орындалады. Бейтараптандыру үрдісі 1 сағат шамасында, ортаның рН=7-7,5 жетумен аяқталады. Есептеліп алынған қышқылдың мөлшері (30% СҚМ) серпентинит құрамындағы бруситтік қабатты бұзуға және ондағы магнийді ерітіндіге өткізуге жұмсалады. Үрдіс сутек иондары мен бруситтік қабаттың гидроксиль иондарының өзара қышқылдық-негіздік әрекеттесулері негізінде жүретіндіктен реакция жылдам жүреді.

Тәжірибелік жұмыстар, қышқылдың мөлшері 30% СҚМ-ден артық болған жағдайда серпентиниттің еруі өздігінен тежелетінін көрсетеді. Негізгі себеп, гель тәріздес кремний қышқылының түзілуі. Гельдің түзілуі қатты фазаның реакциялық беттерін бөгеттеп, серпентиниттің келесі қабаттарына сутек иондарының өтуіне кедергілер келтіреді. Сондықтан қышқыл концентрациясын жоғарылату магнийдің ерітіндіге шығымын көп арттырмайды, бірақ магнийді ерітіндіге шаймалау үрдісінің ұзақтығы созылады. Сонымен қатар, бұл жағдай әдісті өндіріске енгізу барысында технологиялық қиындықтар туғызуы мүмкін. Осы әдісте қышқылдардың 30% СҚМ қолданудың тағы бір пайдалы ерекшелігі, ол ерітіндіге серпентинит құрамындағы ластаушы элементтердің ерітіндіге өтетін мөлшерінің аз болатындығы, ал термоөңдеуден өткен қалдықтың сілтілік реагент ретінде қолданылуы қоспалы металдардың гидроксидтері түрінде тұнбалануына әсер етіп, магний тұздары ерітінділерінің қайта ластануына мүмкіндік бермеуімен байланысты болады. Нәтижеде серпентиниттен магнийді бөліп алу мен қалған қалдықтың залалсыздандыру технологиясын ықшамдатуға қол жеткізіледі. Магнийді бөліп алу мен қоспа металдарды тұнбалау

термоөңдеуден өткен қалдықпен бейтараптандыру үрдістерін бір реакторда жүргізу мүмкін болғандықтан қосымша қондырғылар мен реагенттерді қажет етпейді. Бұл жағдай, технологияның материалдық шығындарын едәуір азайтып, тиімділігін арттырады.

Осы әдісте анықталған технологиялық өлшемдерде жүргізіліп, алынған магний тұздарының ерітінділеріндегі басқа элементтердің мөлшері 0,5%-дан аспады.

3.4.2 Магний тұздарын алу әдісі

Тұз қышқылымен өңдеу және магний хлоридін алу әдістемесі. Тұз қышқылымен өңдеу әдісі. Дөңгелек түбі бар колбадағы 400 г мөлшеріндегі шаң тәрізді қалдық басында 0,4 л сумен өңделеді, содан кейін араластырғыштың қозғалу кезінде 30-40 мл HCl еріткітіндісі воронка көмегімен қосылады, реакция қоспасы 80-85°C дейін қызады, бұл температура термостаттау арқылы 1,0-1,5 сағат сақталады. Сұйық/қатты қатынасы, К/С=3,14. Реакция қоспасы – қызыл-сары түсті қалың суспензия. 0,5 сағаттан кейін суспензияға 2,0-2,5 л су қосылады, ортаның қышқылдығы рН=1,1-1,2. Содан кейін бейтараптандыру үшін қажетті агент мөлшері рН=8 деңгейіне жеткенше қосылады. Бұл ретте қышқыл мен қалдықтың қатынасы (К/С=3,25) құрайды. Тұндырғаннан кейін суспензия сүзіледі. Сүзілген сұйықтың сипаттамасы (тұз ерітіндісі – магний хлориді): түссіз, мөлдір, массасы 2800-3105 г, тығыздығы $d=1,14$ г/см³, рН=7,8-8,0.

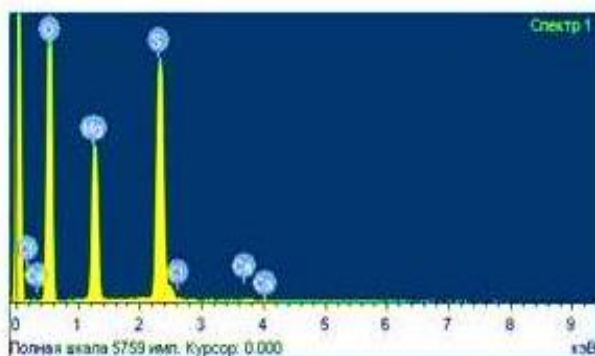
Күкірт қышқылының әсерімен магний сульфатын өндіру тәсілдері. Басқа қышқылдармен салыстырғанда, күкірт қышқылымен өңдеу кезінде реакция қоспасы 100°C дейін қызады, сондықтан шаймалау процессінде қосымша жылу қажет емес. Реакциялық қоспа көк-сұр түсті қалың суспензия болып табылады, қышқыл мен қалдықтың қатынасы (К/С=3,41). Бейтараптандыру мен сүзгіден өткеннен кейін ерітінді түссіз және сұйық болады, рН мәні 8,0, сүзгіден өткен ерітіндідегі магний сульфатының концентрациясы 175 г/л, тығыздығы $d=1,12$ г/см³, ал магнийдің сілтілену дәрежесі 40-45% ды құрайды.

Азот қышқылының әсерімен магний нитратын өндіру тәсілдері. Өңдеу әдісі тұз және күкірт қышқылдарымен ұқсас, бірақ айырмашылығы өңдеу (синтез) 45-55°C температурада, К/С=3,2 қатынасында жүргізіледі. Алғашқы реакциялық қоспа көк-жасыл түсті, қою суспензия болып табылады. Суды және бейтараптандыратын реагентті қосқаннан кейін шаймалау ерітіндісі сәл сарғыш түске айналып, рН=8,0, тығыздығы, $d=1,11$ г/см³ болады, ал магнийдің шаймалау дәрежесі 40-45% ға жетеді.

3.4.3 Магний тұздарын алу үшін құрамында магний бар ерітінділерді өңдеу және олардың химиялық параметрлерін анықтау

Магний сульфатын алу (MgSO₄) және оның химиялық параметрлері. Шаймалаудың бастапқы ерітіндісінің сипаттамасы (H₂SO₄): тығыздығы $d=1,12$ г/см³, рН=8,0, концентрациясы – 175 г/л.

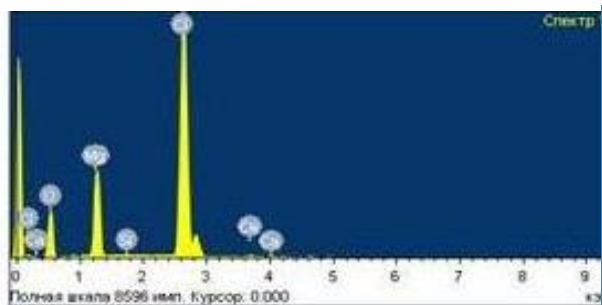
Құрғақ тұздар: $MgCl_2$, $MgSO_4$ және $Mg(NO_3)_2$ тұз ерітінділерді (сәйкес қышқылдармен) су моншасында ($90^\circ C$) буландыру және кептіру ($100^\circ C$ температурада) арқылы алынды (суреттер 41-43).



| Элемент | Салмақ үлесі % |
|---------|----------------|
| O | 60.89 |
| Mg | 15.69 |
| Si | 22.95 |
| Cl | 0.25 |
| Ca | 0.21 |

Сурет 41 – Алынған магний сульфатының химиялық параметрлері (химиялық талдау), мөлшері – 1,0 кг

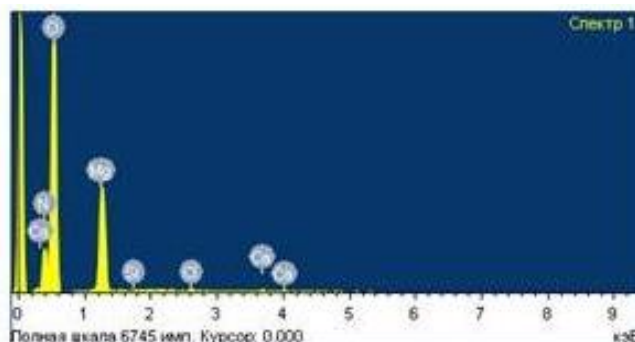
Магний хлоридін алу ($MgCl_2$) және оның химиялық параметрлері. Шаймалаудың бастапқы ерітіндісінің сипаттамасы (HCl): тығыздығы $d=1,11$ г/см³, рН=8,0, концентрациясы – 150 г/л.



| Элемент | Салмақ үлесі % |
|---------|----------------|
| O | 36.11 |
| Mg | 14.91 |
| Si | 0.00 |
| Cl | 48.54 |
| Ca | 0.44 |

Сурет 42 – Алынған магний хлоридінің химиялық параметрлері (химиялық талдау), мөлшері – 1,0 кг

Магний нитратын алу ($Mg(NO_3)_2$) және оның химиялық параметрлері. Шаймалаудың бастапқы ерітіндісінің сипаттамасы (HNO_3): тығыздығы $d=1,11$ г/см³, рН=8,0, концентрациясы – 157 г/л.



| Элемент | Салмақ үлесі % |
|---------|----------------|
| O | 70.20 |
| Mg | 14.75 |
| Si | 0.00 |
| Cl | 0.15 |
| Ca | 0.31 |
| N | 14.59 |

Сурет 43 – Алынған магний нитратының химиялық параметрлері (химиялық талдау), мөлшері – 1,0 кг

1) Жоғарыда көрсетілген шаң тәрізді қалдықты күкірт, тұз және азот қышқылдарымен өңдеу әдістеріне сәйкес, тәжірибе үшін магний тұздарының партиялары дайындалды: $MgSO_4$, $MgCl$ және $(MgNO_3)$, әрқайсысының салмағы 1,0 кг.

2) Алынған тұздарды химиялық талдау нәтижелерін өңдеу (41,42 және 43-суреттер) алынған тұздардың құрамында кальцийден басқа (0,29÷0,62%) қоспалық элементтер (Fe, Ni, Cr, Si, Al, Mn және т.б.) жоқ екенін көрсетті.

- Магний сульфаты $MgSO_4 \cdot 1,8H_2O$ – 99,29% түрінде негізгі затты қамтиды, қоспа $CaSO_4$ – 0,71% (Қосымша Ә).

- Магний хлориді құрамында $MgCl_2 \cdot 3,5H_2O$ – 98,77% түрінде негізгі зат бар және $CaCl_2$ – 1,23% (Қосымша Б).

- Магний нитраты құрамында $Mg(NO_3)_2 \cdot 1,3H_2O$ – 98,73% түріндегі негізгі зат бар және қоспа түрінде $Ca(NO_3)_2$ – 1,27% (Қосымша В).

3.4.4 Шаң тәрізді қалдықты қайта өңдеу үшін жасалған сұлба бойынша алынған магний тұздарының сапа көрсеткіштерін бағалау және сынау

Тұздардың сапасы, ең алдымен, тазалықпен, яғни олардың құрамындағы қоспалық элементтердің құрамымен анықталады. Тиісті қышқылдармен өңдеу арқылы алынған $MgCl_2$, $MgSO_4$ және $Mg(NO_3)_2$ магний тұздарын химиялық талдау: HCl , H_2SO_4 және HNO_3 тәжірибелік белгіленген жағдайлар мен режимдерде JSM-6490LV құрылғысында жүргізілді. 8-кестеден көріп отырғанымыздай, қоспалар бойынша сапалық көрсеткіштері жоғары.

М. Әуезов атындағы ОҚУ «Сапа» сынақ орталығының аккредиттелген зертханасының мамандары жүргізген зерттеу нәтижелеріне сәйкес, физикалық-химиялық көрсеткіштері бойынша жоғарыда келтірілген жағдайларда шаң тәрізді қалдықтан алынған магний сульфаты тұзы негізгі көрсеткіштер бойынша қолданыстағы магний сульфаты үшін жасалған нормативтік құжаттарда көрсетілген көрсеткіштерден кем түспейді (ТУ 2141-016-32496445-00, ТУ 400069905.043-2012) (қосымша Ә).

Кесте 8 – Магний сульфатының тәжірибелік партиясына қатысты салыстырмалы мәліметтер

| Көрсеткіштердің атаулары | ТУ 2141-016-32496445-00 | ТУ 400069905.043-2012 | Эксперименттік партия |
|--|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Сыртқы түрі | Кристалданған ұнтақ | Ақ түсті кристаллды ұнтақ | Ақ түсті кристаллды ұнтақ |
| магний сульфатының салмақтық үлесі ($MgSO_4$), % | 48,3 - тен төмен емес | 48,3 - тен төмен емес | 48,3 |
| суда ерімейтін қалдықтың салмақтық үлесі, % | 0,4 тен көп емес | 0,4 артық емес | 0,35 |
| темірдің салмақтық қатынасы (Fe), % | 0,01 ден көп емес | - | 0,0075 |

8 - кестенің жалғасы

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-------------------|---|-------|
| Хлоридтің салмақтық қатынасы (Cl), % | 0,2 ден көп емес | - | 0,13 |
| Натрий оксидіндегі натрийдің салмақтық үлесі (Na ₂ O), % | 0,1 ден көп емес | - | 0,08 |
| Марганецтің салмақтық қатынасы (Mn), % | 0,01 ден көп емес | - | 0,01 |
| Кальций оксидінің салмақтық қатынасы (CaO), % | - | - | 0,069 |
| pH 1% ерітіндісі | - | - | 6,5 |
| Ескерту – Дереккөз [111] | | | |

Зерттеу нәтижелері шаң тәрізді қалдықты магний сульфатына өндеудің тиімді әдісін өнеркәсіптік деңгейде іске асыру мүмкіндігін растайды. Алынған магний сульфаттары әртүрлі мақсаттарда, оның ішінде тамшылатып суару үшін (тыңайтқыш ретінде қолдануға болатын магний сульфаты) пайдалану үшін, сапасы бойынша нормативтік құжаттардың талаптарына сәйкес келеді және негізгі көрсеткіштер бойынша шетелдік аналогтармен бәсекеге қабілетті.

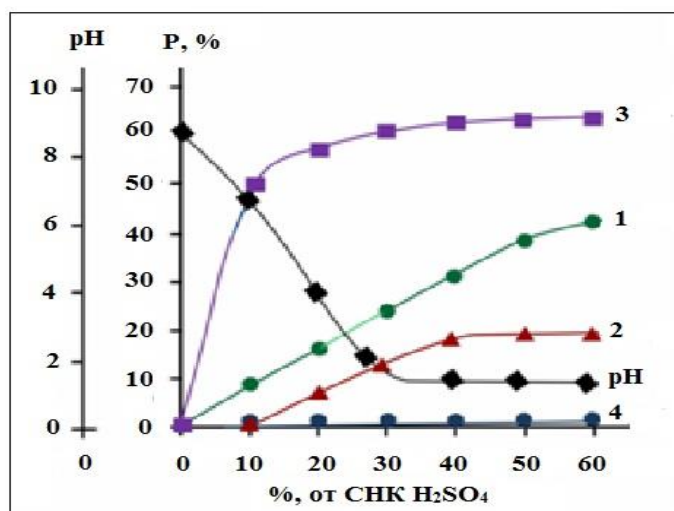
3.5 «Қостанай минералдары» АҚ-ның құрамында асбесті бар шаң тәрізді қалдықты магний тұздарына қайта өңдеу мен залалсыздандырудың экологиялық-экономикалық тиімділігін бағалау

3.5.1 Құрамында хризотил-асбесті бар қалдықтардың қоршаған ортаға әсері

Асбестті өндіру мен байыту орындарындағы атмосфералық ауа әртүрлі көздердің ұйымдастырылған және ұйымдастырылмаған шаң шығарындыларымен ластанады. Ұйымдастырылмаған топқа ашық қазбалардың, үйінділердің, қоймалардың бұзылған учаскелерінің жел эрозиясымен анықталатын шығарындылары, тау-кен өндірісінің барлық технологиялық тізбегі бойынша шаңның бөлінуі жатады. Үйінділердің бетінен ағатын жауын-шашын түрлері тау жыныстарының массасы арқылы сүзіледі, ең алдымен жер үсті су айдындары мен су ағындарын ластайды. Биосфераның осы элементтеріне кешенді әсер ету нәтижесінде өсімдіктердің, жануарлар мен адамдардың тіршілік ету ортасына едәуір экологиялық ауыртпалық түсіреді.

3.5.2 Асбестқұрамдас шаң тәрізді қалдықты төменгі концентрациялы қышқылмен өңдеу және залалсыздандыру артықшылықтары

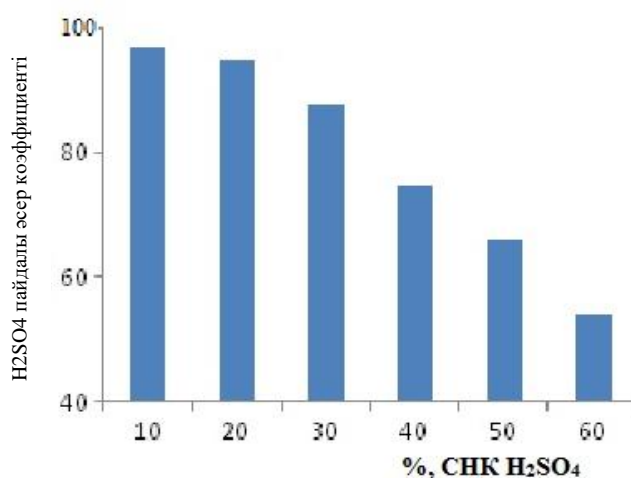
Құрамында серпентиниті бар магнийдің мольдік мөлшерін толық (100%) еріту үшін H₂SO₄ стехиометриялық қажетті мөлшерден H₂SO₄ 10%, 20%, 30%, 40%, 50% және 60% қамтитын күкірт қышқылы ерітінділері қолданылды. 44 суретте СКМ H₂SO₄ концентрациясынан (Fe, Ca, Si) басқа элементтер мен магнийді бөліп алу дәрежесінің тәуелділігі келтірілген, мұнда қолданыстағы қышқыл концентрациясының өзгеруі кезіндегі ортаның pH көрсетілген.



Сурет 44 - Қалдықтан 1 – Mg; 2 – Fe; 3 – Ca; 4 - Si pH ортадан және (Fe, Ca, Si) басқа элементтер мен магнийдің ерітіндіге шаймалау дәрежесінің СҚМ H₂SO₄ тәуелділігі

Қалдық құрылымындағы магнийі бар фрагменттердің және H₃O⁺ арасындағы қышқылдық-негіздік әрекеттесу жылдамдығының баяулауы, өзара әрекеттесу үшін жүйеге енгізілген қышқыл (СҚМ H₂SO₄) мөлшерінің толық жұмсалмауына әкеледі. Әлбетте, бұл, ең алдымен, реакция қабаттарында салыстырмалы түрде жоғары тұтқырлығы бар коллоидты кремнезем беттік қабатында бөлшектердің пайда болуымен байланысты болуы мүмкін[110,б. 6].

Алынған эксперименттік нәтижелер СҚМ H₂SO₄ 30% дейін ерітіндіні қолданған кезде магнийдің шаймалану (оның қалдықтағы жалпы мөлшерінен) дәрежесі практика жүзінде алынған СҚМ H₂SO₄ эквивалентті санына сәйкес келетіндігін көрсетеді, сәйкесінше қышқылдың артық мөлшерін қолданғанда бұл заңдылық бұзылады, яғни магнийдің шаймалану дәрежесі төмендейді. Бұл жағдай, өз кезегінде, қалдықтан магнийді алу процесінде күкірт қышқылын пайдалану коэффициентіне тікелей әсер етеді (сурет 45).



Сурет 45 – (10-60)% СҚМ H₂SO₄ қолдану кезіндегі H₂SO₄ пайдалану коэффициенті

Нәтижелерді өңдеу кезінде біз басқа элементтердің сипаттамаларына аса назар аудармадық, себебі оларды екінші дәрежелі деп есептедік.

Дегенмен, СҚМ H_2SO_4 60%-ға дейінгі ерітінділерді пайдаланған кезде темірдің қалдықтан шаймалану дәрежесі оның бастапқы үлгідегі жалпы мөлшерінің $P=20\%$, кальций - 68% және кремний - $2,8\%$ дейін жоғарылайтынын ескереміз. Басқа бақылаулардан 50% СҚМ H_2SO_4 бар ерітіндіні қолданғанда сүзу жылдамдығы (бірдей жағдайларда) айтарлықтай баяу болатынын атап өтуге болады. Сондай-ақ назар аударарлық жайт, СҚМ H_2SO_4 30% дейін ортаның рН өзгеруі (сурет 44) сызықты сипатқа ие болады, содан кейін оның төмендеуі аз байқалады. Қалдықтан пайдалы компоненттерді, әсіресе магнийді алу көбінесе қалдықты шаймалаудың бастапқы кезеңінде гидрометаллургиялық процесс мәселелерінің технологиялық және экономикалық аспектілерімен байланысты [110,р. 9]. Жүргізілген эксперименттік зерттеулер 9-кестеде көрсетілген қалдықтан магний алу технологиясында төмен концентрациялы күкірт қышқылы ерітінділерін қолданудың бірқатар артықшылықтарын анықтады.

Кесте 9 – Қалдықтардан магний алу әдістерінде төмен концентрациялы күкірт қышқылы ерітінділерін пайдаланудың тиімді жақтары

| № | Шаймалау тиімділігі |
|---|--|
| 1 | СҚМ H_2SO_4 $30-40\%$ концентрациясын пайдалану коллоидты кремнеземдік бөлшектердің түзілуіне байланысты технологиялық қиындықтарсыз, күкірт қышқылын кәдеге жарату коэффициенті $88-90\%$ болатын қалдықтан орта есеппен $85-90\%$ магнийді бөліп алуға мүмкіндік береді. |
| 2 | Әрі қарай, бұл жағдай гидрометаллургиялық процестің кейінгі операцияларын жүзеге асыру үшін ортаны бейтараптандыруды жүргізу үшін жұмсалатын бейтараптандырушы агенттің (NaOH, NH_4OH және т.б.) аз шығынын қамтамасыз етеді. |
| 3 | Жалпы гидрометаллургиялық процессте қалдықты шаймалау кезеңінде қолданылатын реагенттердің мөлшерін (H_2SO_4 және бейтараптандырғыш) азайту экономикалық тұрғыдан тиімді тепе теңдікке жетуге көмектеседі. |
| 4 | Төмен концентрациялы ерітінділер агрессивтілігі төмен, сондықтан жабдықтар мен қызметкер үшін қауіпсіздігі жоғары, бұл жазатайым оқиғалар мен апаттардың ықтималдығын азайтады, ал шығарындылар қоршаған ортаға зиянды әсер етпейді. |
| 5 | Жоғары коэффициентті, арзан және төмен концентрациялы ерітінділерді пайдалану, әсіресе қалдықтан магнийді бөлу процессін оңайлатып, үлкен көлемдегі материалдарды өндегенде экономикалық тұрғыдан тиімді болуы мүмкін. |

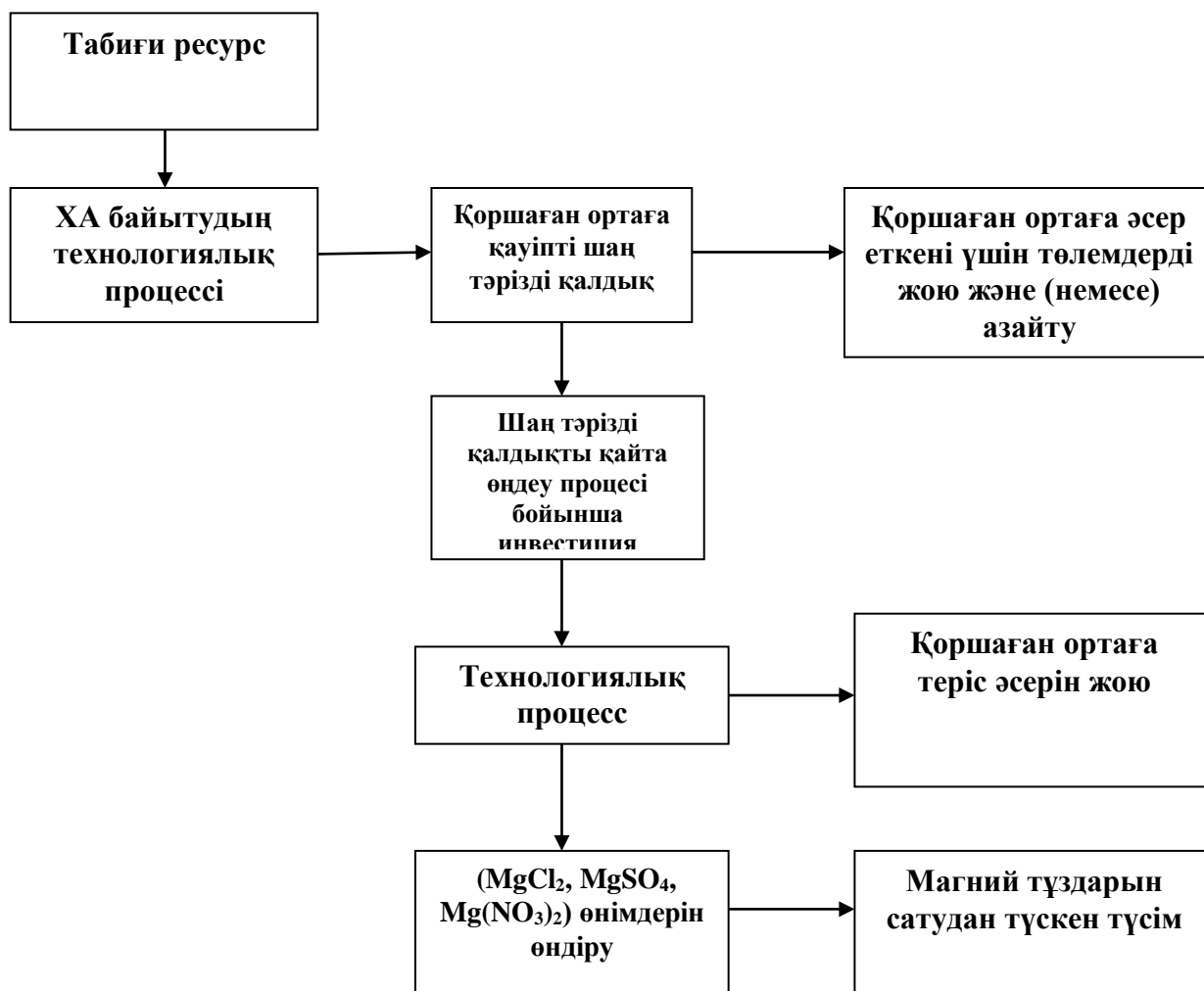
Әлемде минералды рудалар мен хризотилді өндіру мен байыту қалдықтары ретінде серпентинитті қалдықтар көп кездеседі. Әдетте олардың құрамында 35% – дан 43% - ға дейін магний оксиді болады, бұл магний мен оның қосылыстарын өндіру үшін өнеркәсіптік пайдалану тұрғысынан жеткілікті қолайлы мөлшерді құрайды. Төмен концентрациядағы ерітінділерді пайдалану қалдықтың H_2SO_4 жоғары концентрациясына қарағанда төмен активтену энергиясымен шаймалауға мүмкіндік береді, мұнда жоғары активтену энергиясы интенсивті гелдену нәтижесінде өзара әрекеттесу жылдамдығының төмендеуімен байланысты болады. Сондықтан, серпентиниттік қалдықтан

магнийді оның серпентиниттегі бастапқы құрамының 30-40% мөлшерінде бөліп алуда төмен концентрациядағы күкірт қышқылының ерітінділерін қолдану (40-50% от СКМ H_2SO_4), қалдықтан магнийді алудың балама тиімді жолдарының бірі ретінде қарастырылуы мүмкін.

3.5.3 Шаң тәрізді қалдықты магний тұздарына қайта өңдеу мен оны залалсыздандырудың өндірістік схемасы

Шаң тәрізді қалдықтың канцерогендік қасиетін төмендету немесе жоюдың және бір мезгілде олардан магний тұздарын алудың ұсынылып отырған өндірістік схемасы – шаң тәрізді қалдықты қышқылдық өңдеу барысында шаң тәрізді қалдық пен минералды қышқылдардың өзара әрекеттесулерінің химиялық заңдылықтары мен талшықтардың беткі қабатында орын алатын физико-химиялық өзгерістерді зерттеу негізінде жасалды.

Әзірленген схема бойынша шаң тәрізді қалдықты өңдеу (сурет 46) тұрақты бәсекеге қабілетті қасиеттері бар (сапасы мен құны бойынша) келесі МЕМЛІСТ талаптарына сай магний тұздарын алуға мүмкіндік береді: магний сульфаты, магний нитраты, магний хлориді.



Сурет 46 – Шаң тәрізді қалдықтың қоршаған ортаға теріс әсерін бейтараптандыру және оны магний тұздарына қайта өңдеудің принципіалды схемасы

Шаң тәрізді қалдықтың бетінің физико-химиялық қасиеттері қышқылмен өңдеуден және сумен жуудан кейін, негізінен $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ тұратын аморфталған қабаттың қасиеттерімен сипатталады, қоршаған ортаға экологиялық қауіп төндірмейді, өйткені олардың бастапқы қасиеттері, соның ішінде биологиялық және канцерогендік белсенділігінің төмендеуіне немесе толығымен өзгеруіне әкеледі [111, р. 990].

Шаң тәрізді қалдықтарды өңдеу схемасы бойынша алынған магний тұздары – MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ және MgCl_2 , өнеркәсіптік қосылыстар ретінде магний оксиді, магний гидроксиді, магний тыңайтқыштары мен металл магнийін өндіруге арналған бастапқы шикізат болып табылады.

Бұл магний бар қосылыстарды тұтыну қазіргі химиялық өндірістің ажырамас бөлігі болып табылады. Қазіргі уақытта Қазақстанда магний мен құрамында магний бар өнеркәсіптік маңызы зор қосылыстардың және тыңайтқыштардың өндірісі жоқ. Сондықтан, құрамында 40-45% MgO бар осы көп тонналы қоршаған ортаға қауіпті техногендік шикізатты қайта өңдеу арқылы қоршаған ортаға тигізетін ауыртпалығын азайтумен қатар, шаң тәрізді қалдықты кәдеге жаратудың ұсынылған схемасы кәсіпорын аумағындағы қоршаған орта сапасын жақсарту проблемаларын шешу тұрғысынан да, сонымен қатар, экономикалық жағынан да тиімді. Қазақстанның әртүрлі өнеркәсіп салаларының құрамында магний бар өнімдерге деген қажеттілігін қамтамасыз етуде, яғни басқа да өндірістерді дамыту тұрғысында орынды болып табылады.

Шаң тәрізді қалдықтың қоршаған ортаға теріс әсерін жоюдың ұсынылған схемасы экологиялық және экономикалық тиімділігі жағынан басқа белгілі тәсілдерден жақсы ерекшеленеді, бұл оның инвестициялық тартымдылығын арттырады.

3.5.4 Шаң тәрізді қалдықты магний тұздарына қайта өңдеу мен оны залалсыздандыру әдісінің экологиялық-экономикалық тиімділігін есептеу

Экологиялық және экономикалық тиімділігін есептеу үшін төмендегі бастапқы мәліметтер алынды:

1. «Қостанай минералдары» АҚ деректері бойынша шаң тәрізді қалдықтың түзілуі мен орналасуының орташа жылдық көлемі (құрамында асбест 1%-ға дейін) жылына шамамен 3000 т құрайды;

2. Күкірт қышқылының бағасы (93%, 1-сорт, МЕМСТ 2184-213) – 16150 теңге/тонна (ҚҚС-мен) (transchemical.ru);

3. Шаң тәрізді қалдық (40% MgO) - қоршаған ортаға теріс әсер ететін қалдықтар;

4. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (МЕМСТ 4523-77) түріндегі магний сульфатының бағасы 190.000-280.000 теңге/тонна аралығында (<https://satu.kz>, <https://industrial.kz>).»

1) Экологиялық тиімділік (қоршаған ортаға әсер еткені үшін төлемдерді азайту бойынша).

Құрамында асбест бар шаң тәрізді қалдық байытудың технологиялық процестері кезінде (байыту цехы – ЦО) 3 сатылы ұсақтау барысында (ірі,

орташа, ұсақ) түзіледі. Ұсақтау сатысында ұстап алу үшін циклондар мен аспирациялық жүйелер фильтрлермен жабдықталған, онда шаң тәрізді қалдықтың негізгі бөлігі ұсталады.

Шаң тәрізді қалдық – ҚР Экологиялық Кодексінің 283, 288, 289, 293, 296 баптарына (09.01.2017 ж., №212-III) сәйкес қалдықтармен жұмыс істеу бөлігінде құрамында асбест бар және облыстық экология департаменті тарапынан қатаң бақыланатын негізгі қалдық болып табылады. Аршылған жыныстар мен басқа да өндіру және байыту қалдықтарының қауіптілігі туралы Кодекстің 286-бабының 2-тармағына сәйкес, өндіріс және тұныту қалдықтарымен жұмыс істегенде экологиялық талаптар техногендік минералдық түзілімдерге (ТМТ) қолданылмайды. Осыған байланысты, ұсынылған өндірістік сұлбаның экологиялық тиімділігін бағалаған кезде, «Қоршаған ортаға әсер ету үшін төлемдерді азайту» бөлігінде шаң тәрізді қалдықтардың шығарындылары ескеріледі.

«Қостанай минералдары» АҚ деректері бойынша шаң тәрізді қалдықтың түзілуі мен орналасуының орташа жылдық көлемі (құрамында асбест 1%-ға дейін) шамамен – 3000 т/жыл құрайды.

Салық кодексінің 576-бабының 6-тармағына сәйкес 1 т, АЕК (2020ж.) үшін мөлшерлемелер 10-кестеде келтірілген.

Кесте 10 – Тау-кен өндіру өнеркәсібінің және карьерлерді қазу қалдықтарының 1 т сәйкес АЕК (мұнай және табиғи газ өндіруден басқа)

| 1.3.1 | Тау-кен өндіру өнеркәсібінің және карьерлерді қазу қалдықтары (мұнай және табиғи газ өндіруден басқа) | Айлық есептік көрсеткіш (АЕК) |
|---------|---|-------------------------------|
| 1.3.1.1 | аршылған жыныстар | 0,002 |
| 1.3.1.3 | байыту қалдықтары | 0,01 |
| 1.3.1.4 | шлактар, шламдар | 0,019 |

Облыстық мәслихат ставкаларды 2 есеге дейін көтеруге құқылы. 2020 жылға 1,0 тонна мөлшерлемесі, теңге:

- қалдықтарды байыту: $0,019 \times 2 \times 2651 = 100,738$ теңге (байыту шламы);

- орналастыру көлемі (2019-2020 жж.) – 3000 тонна.

Төлем мөлшері (қоршаған ортаға әсер ету үшін, тек шаң тәрізді қалдық):

$3000 \text{ тонна} \times 100,738 \text{ теңге} / \text{тонна} = 302\,214$ теңге.

2) Магний тұздарын алу арқылы шаң тәрізді қалдықты өңдеудің экономикалық тиімділігін есептеу (мысалы, магний сульфаты)

11-кестеде шикізат пен материалдар қажеттілігінің есебі келтірілген (1,0 тонна $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ арналған шығындар).

Кесте 11 – Шикізат пен материалдардың қажеттілігін есептеу

| Шикізат пен материалдардың атауы | Өлшем бірліктері | Өлшем бірлігі үшін баға, теңге | 1 тонна шығыны $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | |
|---|------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------|
| | | | Шығын мөлшері, тонна | Барлығы, теңге |
| Техногенді қалдық (шаң тәрізді қалдықтың, 40% MgO) | тонна | 5000 | 0,815 | 4075 |
| Күкірт қышқылы (93%) | тонна | 16150 | 0,428 | 6912,2 |

1,0 тонна $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ алу – 0,815 тонна шаң тәрізді қалдық үшін қайта өңдеу қажет, сондықтан 3000 тонна шаң тәрізді қалдықты өңдеу кезінде алуға болады:

$$3000/0,815=3680 \text{ тонна } MgSO_4 \cdot 7H_2O$$

Ең төменгі нарықтық баға $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 190000 теңге/тонна.

Сонда, 3000 тонна шаң тәрізді қалдықтың орташа жылдық көлемін күкірт қышқылымен қайта өңдеу кезінде алуға болатын өнім (магний сульфаты $MgSO_4 \cdot 7H_2O$):

$$3680 \text{ тонн} \times 190000 \text{ теңге/тонна} = 699200000 \text{ теңге}$$

Шығындар (материалдық баланс бойынша) құрайды:

1) Шаң тәрізді қалдық бойынша:

$$0,815 \times 4075 \times 3000 = 9963375 \text{ теңге}$$

2) күкірт қышқылы бойынша:

$$16150 \times 0,428 \times 3000 = 20736600 \text{ теңге}$$

Барлығы, материалдық баланс бойынша кіріс:

$$699200000 - (9963375 + 20736600) = 668500025 \text{ теңге}$$

Өндірістік шығындарды ескере отырып (энергия шығыны, су, жалақы және амортизация), $K = 60\%$ мөлшерінде таза кіріс құрайды:

$$668500025 \times 0,4 = 267400030 \text{ теңге} \approx 267,4 \text{ млн. теңге/жыл}$$

Тұжырым

1) Тұз, күкірт және азот қышқылдарымен шаң тәрізді қалдықты өңдеу әдістері, сондай-ақ магний хлориді, магний сульфаты және магний нитратын алу тәсілдері әзірленіп, құрамында магний бар ерітінділерді өндеудің және алынған тұздардың негізгі химиялық сипаттамалары анықталды.

2) Алынған тұздарға сапалық химиялық талдау жасалды, магний сульфатының тазалығы (негізгі зат бойынша) – 99,29%, магний хлориді – 98,77%, магний нитраты – 98,73% тазалықпен алуға болатыны көрсетілді.

3) Магний сульфатының негізгі көрсеткіштері қолданыстағы магний сульфатына арналған нормативтік құжаттарда көрсетілген сапалық көрсеткіштерден (ТУ 2141-016-32496445-00) төмен емес екені салыстырмалық талдаумен анықталды.

4) Шаң тәрізді қалдықты магний тұздарына қайта өңдеу мен оны залалсыздандырудың өндірістік схемасы жасалды. Ұсынылған схеманың экономикалық және экологиялық тиімділіктері мен инвестициялық тартымдылықтары көрсетілді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Бүгінде «Қостанай минералдары» АҚ-ы хризотил-асбест өндіруде дүние жүзінде төртінші орын алады, ал Еуразиялық кеңістікте хризотил өндіруші ірі комбинаттардың үштігіне енеді. Өндіріс көлемі мен компанияның өсуі, мекеме үшін өндіріс орнының қоршаған ортаға әсерін мейлінше азайту басты тақырыптардың біріне айналуына себеп болып отыр. Компания 2020ж. Жітіқара қаласының қала экологиясы мен экологиялық дамудың 2020-2025 ж.ж. арналған «KM-Green-ECOSYSTEM» стратегиясын бекітті. Бұл құжат компанияның ауа бассейнің, су ресурстарын қорғау, жалпы қалдықтарды минимизациялау және қаланың экологиясын қорғауға бағытталды. Табиғатты қорғау бағдарламаларына бөлінетін инвестициялар көлемі де артып келеді. Компания қазіргі таңда өндіріс орындарының қоршаған ортаға әсерін азайту, табиғи ресурстарды ұтымды пайдалану және экологиялық қауіпсіздікті күшейту бағытында көптеген шараларды жүзеге асыруда. Компания қоршаған ортаны қорғаудың ғылыми негізделген тәсілдеріне сүйене отырып, өндірістің қоршаған ортаға теріс әсерін барынша төмендетуге қабілетті технологияларды қолдануға толық сенімді.

Осы ретте, диссертациялық жұмыста «Қостанай минералдары» АҚ-ның хризотилді байыту барысында түзілетін қалдықтарды қоршаған ортаға әсерін азайтудың жолдары экологиялық-экономикалық және ресурстарды тиімді пайдалану тұрғысынан зерттелді.

«Қостанай минералдары» АҚ үшін өнеркәсіптік қалдықтардың құрамында асбест бар уытты қалдықтар қоршаған орта мен өмір тіршілік қауіпсіздігіне қауіп төндіру деңгейі бойынша ерекше алаңдаушылық туғызады. Бұл қалдықтар «Қостанай минералдары» АҚ аумағында қауіпті және аралас қалдықтардан тұратын күрделі қоспалармен бірге полигондарда жинақталып сақталады. Қалдықтардың көп бөлігі ашық түрде сақталатындықтан, олардың көлемі жыл сайын артып, биосфераның экологиялық тепе теңдігінің елеулі бұзылуына алып келеді. Нәтижесінде, қалдықтардағы зиянды заттардың адам денсаулығына әсері айтарлықтай артуда.

Бұл техногендік кен орындарын зерттеуге, оларды кәдеге жарату мақсатында оны қайта өңдеуге кешенді тәсілдің қажеттілігін айқындайды. Шығарындыларды азайтуға байланысты мәселелерден басқа, өндірілетін пайдалы қазбаларды пайдаланудың толықтығы мен кешенділігі және үйінділерде жиналатын қалдықтарды кәдеге жарату проблемасы да күн тәртібінен түспей жүрген мәселеге жатады.

«Қостанай минералдары» АҚ-да экологиялық-экономикалық әсерлерді қамтитын табиғатты ұтымды пайдалану жүйесіне көшу жолдарын әзірлеуде. Қоймалар мен үйінділерде жиналатын шаң тәрізді қалдықтың орасан зор теріс экологиялық әсерін жұмсарту, ал кейбір жағдайларда жою бүгінгі күні өткір өзектілікке ие болды. Сонымен қатар жұмысты орындау барысында ұсынылған технологиялардың негізгі кемшілігі - пайдалы компоненттердің, әсіресе қалдықтардағы магнийдің жоғары құрамын бір пайдалы магний

қосылыстарына айналдыра алмайтындығы анықталды. Сондықтан, экологиялық және экономикалық тиімділігі бар шаң тәрізді қалдықты кәдеге жарату бойынша ізденістер мен ұсыныстар әзірлеу қажет болды.

Шаң тәрізді қалдықты қайта өңдеу проблемасының маңыздылығы, сонымен қатар, шаң тәрізді қалдық құрамындағы таза магний мөлшері 22-25%-ға жететіндігімен байланысты. Жітіқара кен орнында мұндай қалдықтардың жинақталуының негізгі себептерінің бірі: технологияларды әзірлеу, табиғи шикізатты ұтымды пайдалану, қайта өңдеу технологиялары, сондай-ақ тірі организмдер мен экологияның тіршілік ету қауіпсіздігі бойынша кешенді зерттеулердің жеткіліксіздігі салдары деуге болады. Қоршаған орта қауіпсіздігіне қатысты іс-шараларды ескере отырып жасалынған, қайта өңдеудің қолайлы технологияларының болмауы себеп болған. Шаң тәрізді қалдықты қайта өңдеудің жана инновациялық технологияларын әзірлеу, тіршілік ортасының қауіпсіздігіне әсерін төмендету тұрғысынан ғана емес, сонымен қатар, Қазақстанның инновациялық-өнеркәсіптік дамуы үшін және ресурстарды тиімді пайдалану тұрғысынан да аса маңызды.

Жұмыста «Қостанай минералдары» АҚ-ғы қоршаған ортаға ең қауіпті болып табылатын шаң тәрізді қалдықтың теріс әсерін жоюмен қатар, оны өнеркәсіптік маңызы бар магний тұздарын алу үшін кәдеге жарату мәселелері қойылып, шешу жолдары ұсынылды.

«Қостанай минералдары» АҚ-ның хризотил-асбестті байыту процессінде пайда болатын шаң тәрізді және басқа да қалдықтары техногендік қалдықтар қатарына жатады. Әдетте, егер ол қалдықтарда басқа да пайдалы компоненттер болса, оларды техногендік шикізат деп атайды. Зерттеу нысаны болып отырған шаң тәрізді қалдық экологиялық қауіпті болып қана қоймай, әрі оны техногендік шикізат қатарына жатқызуға болады. Себебі оның құрамында 40-45% MgO бар. Сондықтан, мәселе экологиялық-экономикалық тұрғыдан қарастырылып, шешу жолдары іздестірілді.

Экономикалық тұрғыдан тиімділігі сол – техногенді шикізатты мақсатты пайдалану, жаңа шикізат іздестіруге, тау-кен қазу жұмыстарына кететін қосымша қаражатты қажет етпейді. Әдетте, ашық әдіспен өндіру барысы өндірілетін өнімнің өзіндік құнының 60-65% құрайды. Әрине, техногенді шикізатты қайта өңдеуге жаңа технологиялар керек, бірақ оларға кететін шығын 15-20% төңірегінде болады.

Экологиялық тұрғыдан тиімділігін дәл бағалау әдетте қиын дүние. Дегенмен, мәселенің экологиялық аспектілері шешім қабылдауда, көп жағдайда басымдылыққа ие болады. Техногенді қалдықты жинақтауға үлкен жер аудандары бөлінеді, ол қалдықтардан зиянды компоненттері бар шаң көтеріледі, топырақ, су көздері, яғни қоршаған орта ластанады. Сондықтан да қойылған мәселені экологиялық-экономикалық тұрғыдан шешу мүмкіндігі бар болған жағдайда, техногендік қалдықты қайта өңдеудің инвестициялық жағымдылығы кәсіпорын үшін жоғары болады.

Осы жұмыста жүргізілген кешенді ғылыми-зерттеу жұмыстары хризотил-асбест өндірісінің экологиялық қауіпті саналатын шаң тәрізді қалдықты қайта

өңдеудің экологиялық-экономикалық тиімді схемасын ұсынуға мүмкіндік берді.

Жұмыста кешенді түрде жүргізілген ғылыми және технологиялық зерттеу нәтижелері төмендегі қорытындылармен тұжырымдалды.

Қорытынды тұжырымдар:

1. Концерогендік әсері бар, қалдық құрамындағы хризотил-асбест құрылымын 650-750С температурада термиялық өңдеу арқылы ыдыратуға және бұзуға болатыны рентгенографиялық зерттеулермен расталды.

2. Хризотил-асбест пен күкірт қышқылының өзара әрекеттесуінің сандық және сапалық сипаттамаларын зерттеу нәтижесінде шаң тәрізді қалдық құрамындағы магнийдің бастапқы мөлшерінің 40-50%-ын қышқылдық өңдеу арқылы алуға болатыны анықталды.

3. Рентгенографиялық талдау көрсеткендей, қышқылдық өңдеуден кейінгі шаң тәрізді қалдық бөлшектерінің беткі қабаты аморфты ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) заттардан тұрады, зиянды қасиеттер көрсету факторлары болуы мүмкін ерекше молекулалық-құрылымдық құрылысы бұзылып, ондағы магний мөлшерінің едәуір азаюы салдарынан, оның физика-химиялық қасиеттері, соның ішінде биологиялық және канцерогендік белсенділігі өзгеріп, қалдықтың экологиялық қауіпсіздігі едәуір жоғарылайды.

4. Шаң тәрізді қалдықты минералды қышқылдармен өңдеудің және магний тұздарын – MgSO_4 , MgCl_2 және $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ алудың оңтайлы технологиялық шарттары мен параметрлері белгіленді. Өңдеу технологиясына ҚР патенті (пайдалы модель) алынды.

5. Шаң тәрізді қалдықты қышқылдардың сәйкес түрлерімен (H_2SO_4 , HCl және HNO_3) қышқылдық өңдеу арқылы алынған магний тұздарының сапалық көрсеткіштері бойынша жүргізілген сынақтар, қоспалық элементтердің құрамы бойынша нормативтік құжаттардың талаптарына (МЕМСТ және т.б) сәйкес келетінін көрсетті.

6. Қойылған мәселелерді шешу аясында жүргізілген зерттеу нәтижесінде шаң тәрізді қалдықтың қоршаған ортаға зиянды қасиеттерін төмендетіп, оны уытты емес заттар санатына аударумен қатар, бір мезгілде жоғары сапалы магний тұздарын (MgSO_4 , MgCl_2 және $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) алуға мүмкіндік беретін шаң тәрізді қалдықты қышқылдық өңдеу технологиясының схемасы әзірленді. Бұл өндірістік схема екі негізгі мақсатқа жетуді қамтамасыз етеді: 1) Шаң тәрізді қалдықтың биологиялық және канцерогендік қасиеттерін төмендету арқылы оны уытты емес заттар санатына ауыстырады; 2) залалсыздандыру үрдісін оңтайлы жағдайларда жүргізу (шаң тәрізді қалдықты қышқылдармен шаймалаудың) арқылы бір мезгілде магнийдің өнеркәсіптік маңызды қосылыстарын – MgSO_4 , MgCl_2 және $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ алуды.

7. магний тұздарын алу арқылы шаң тәрізді қалдықты өңдеудің ұсынылған технологиясы, басқа ұсынылған өңдеу схемаларынан, әсіресе экологиялық және экономикалық тиімділік тұрғысынан жақсы ерекшеленеді. Экологиялық пайда жылына – 302214 теңгені құрайды, ал магний сульфатын (қосымша тауарлы

өнім) алуды қоса есептегенде, жалпы экономикалық тиімділік жылына – 267,4 млн теңгені құрайды.

8. Зерттеу барысындағы алынған нәтижелердің маңызды қорытындылары мен шаң тәрізді қалдықты залалсыздандырумен қатар магнийдің маңызды қосылыстарын алуды қамтитын өндірістік схемасының экологиялық-экономикалық негіздемесінің жобасы ұсынылды.

Осыған байланысты, жұмыстың келесі бөлігінде шаң тәрізді қалдықты минералды қышқылдармен (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) өңдеу кезінде, қолданылған қышқылдардың магнийлі тұздары түрінде бөліп алудың физико-химиялық негіздерін анықтау қарастырылды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Пуненков С.Е., Козлов Ю.С. Хризотил-асбест и ресурсосбережение в хризотилевой отрасли // Горный журнал Казахстана. – 2022. – №3. – С. 17-22.
- 2 Шелконогов А.А., Гускин А.И. Магний из отходов асбеста // Metallurgia легких и тугоплавких металлов. – 2000. – №4. – С. 177-181.
- 3 Бурдин Н.В., Лебедев В.И. Проблемы экологии при обогащении асбестовых руд // Успехи современного естествознания. – 2011. – №4. – С. 66-73.
- 4 Даулетқалиева Ж.А. Хризотил-асбест шаңының гигиеналық аспектілері <https://cyberleninka.ru/article/ek> 12.06.2023.
- 5 Раздел охраны окружающей среды к проекту «План горных работ Джетигаринского месторождения хризотил-асбеста на 2021-2039 г.г. АО «Костанайские минералы». - Костанай, 2021. – 196 с.
- 6 Гольм А., Хазбиев А., Оганесян Т. Страсти по асбесту // Эксперт. – 2012. – №493. – С. 68-72.
- 7 Ауешов А.П., Арынов К.Т., Ескибаева Ч.З. Реагентные технологии переработки отходов производства асбеста. – Sarbrucken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. – 118 с.
- 8 Пуненков С.Е., Козлов Ю.С. Хризотил-асбест и ресурсосбережение в хризотилевой отрасли // Горный журнал Казахстана. – 2022. – №4. – С. 28-33.
- 9 Асбест: свойства, применение, вред и характеристики минерала <https://ubr.ua/market/industrial> 03.05.2023.
- 10 Сбор, транспортирование, захоронение асбестосодержащих отходов: методические указания. - М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 160 с.
- 11 Сатимбекова А.Б., Бекаулова А.А., Ивахнюк Г.К. Environmental conditions of life and health of the population of Zhitikara and employees of Kostanay minerals JSC // Интернаука. Proceedings of the LXI International Multidisciplinary Conference «Recent Scientific Investigation». – Алматы, 2024. – С. 88-93.
- 12 Пуненков С.С., Козлов Ю.С. Хризотил-асбест и ресурсосбережение в хризотилевой отрасли // Горный журнал Казахстана. – 2022. – №2. – С. 11-16.
- 13 Житикаринский асбестовый горно-обогатительный комбинат. – [wikiwand.com](https://www.wikiwand.com) <https://www.wikiwand.com/Житикара> 13.06.2023.
- 14 Измеров Н.Ф. Хризотилевый асбест и здоровье // Материалы междунар. конф. – М.: Асбест; НО «Хризотилевая ассоциация», 2007. – С. 7-17.
- 15 Asbestos – IARC, 1973. – Vol. 2. – 120 p.
- 16 Asbestos – IARC, 1977. – Vol. 14. – 111 p.
- 17 Сведения о службе статистики Украины. - 2008.
- 18 Нерудные полезные ископаемые // Информационный портал «Welcome.kg» <http://www.welcome.kg/ru/kyrgyzstan/nature/pl2/161.html> 11.06.2023.

- 19 Fiiirila R., Lingvist M., Huuskonen O. et al. Impairment of lung functionen asbestos-exposed workers relation to high-resolution computed tomography // Scand. J. Work. Environ and Health. – 2005. – Vol. 31, №1. – P. 44-51.
- 20 Акционерное общество открытого типа «Кантский цементно-шиферный комбинат» <http://slateplant.narod.ru/about1.htm> 11.06.2023.
- 21 Койгельдинова Ш.С., Ибраев С.А., Отаров Е.Ж. и др. Оценка профессионального риска у работающих на хризотил-асбестовом производстве // Гигиена труда и мед. экология. – 2007. – №4(17). – С. 79-85.
- 22 Канцерогенез / ред. Д.Г.Заридзе. – М., 2005. – 146 с.
- 23 Asbestos and others natural mineral fibres. – Geneva: WHO, 1986. – 120 p.
- 24 Рекомендации по качеству воздуха в Европе. - Второе изд. – М.: ВОЗ, 2004. – 101 с.
- 25 Мониторинг качества атмосферного воздуха для оценки воздействия на здоровье человека. Региональные публикации ВОЗ // Европейская серия ВОЗ. - 2001. - №85. – С. 10-15.
- 26 Воронов И.Е., Гурьев С.А., Коган Ф.М. и др. Определение содержания хризотила в пыли асбестовых предприятий и его гигиеническое значение // Гигиена и санитария. – 2003. – №4. – С. 44-16.
- 27 Ибраев С.А., Койгельдинова Ш.С., Казмирова О.В. и др. Клинико-функциональная характеристика состояния бронхолегочной системы при воздействии пыли хризотил-асбеста // Медицина труда и пром. экология. - 2008. – №2. – С. 30-33.
- 28 Гринберг Л.М., Кашанский С.В., Бердников Р.Б. и др. Эпидемиология мезотелиомы в Свердловской области // Матер. Рос. науч.-прак. конф. онкологов с междун. участием. – Барнаул, 2006. – С. 269-270.
- 29 Штейнцанг А.И. О мезотелиоме плевры и ее сочетании с туберкулезом // Вопр. онкологии. – 1972. – Т. 18, №2. – С. 73-77.
- 30 Богуш Л.К., Жаркович И.А., Кубрик Н.Е. и др. О мезотелиомах плевры // Вопр. онкологии. – 1975. – Т. 21, №7. – С. 3-8.
- 31 Хейтова Л.К. Еще раз о мезотелиомах // Архив патологии. – 1989. – Т. 51, №8. – С. 62-65.
- 32 Ильичева С.А. Эпидемиология злокачественных опухолей в полиграфической промышленности: дис. ... канд. мед. наук. – М., 1998. – 143 с.
- 33 Ландашев Ю.С., Сивякова О.Н., Григоренко А.А. Первичные злокачественные опухоли сердца // Дальневосточный мед. журнал. – 1999. - №1. – С. 18-20.
- 34 Терентьева Н.А., Новикова М.Ю., Гурджи М.Я. и др. Трудности диагностики злокачественной мезотелиомы плевры // Нижегородский мед. журнал. – 2001. – №4. – С. 42-49.
- 35 Parkin D.M., Whelan S.L., Ferlay J. et al. Cancer Incidence in Five Continents. – Lyon: IARC Press, 2002. – Vol. 8. – P. 456-468.
- 36 Бычков М.Б., Шамилов А.К., Иванова Ф.Г. и др. Мезотелиома плевры и брюшины // Рос. онкол. журнал. – 1997. – №4. – С. 48-51.

- 37 Васильева Л.А., Пылев Л.Н., Пивоварова Л.Н. и др. Консервативное лечение больных мезотелиомой плевры и брюшины: дис. ... канд. мед. наук. – М., 1997. – 136 с.
- 38 Aisner J., Wiernik P.N. Malignant mesothelioma current status and future prospects // *Chest.* – 1978. – Vol. 74. – P. 438-444.
- 39 Непомнящая Е.М., Босенко С.Ж. Злокачественные мезотелиомы плевры // *Пульмонология.* – 2001. – №4. – С.48-53.
- 40 Кашанский С.В. Мезотелиома в России: системный обзор 3576 опубликованных случаев с позиций медицины труда. – Екатеринбург: ФГУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора, 2000. – 120 с.
- 41 Кулкыбаев Г.А., Ибраев С.А. Анализ заболеваний органов дыхания у больных АО «Костанайские минералы» // Региональный междунар. семинар. – Ташкент, 2004. – С. 70-72.
- 42 Соболев Н.Д. Введение в асбестоведение. – М.: Недра, 1971. – 280 с.
- 43 Rotterdam Convention Home Page <http://www.pic.int> 13.05.2023.
- 44 Convention on Environmental Impact Assessment (EIA) in a Transboundary Context <http://www.unesco.org/env/eia/> 18.04.2023.
- 45 Конвенция №162 Международной организации труда «Об охране труда при использовании асбеста» (Принята в г. Женеве 24.06.1986 на 72-ой сессии Генеральной конференции МОТ) <http://docs.cntd.ru/document/1900818> 11.09.2023.
- 46 Конвенция 167 о безопасности и гигиене труда в строительстве <http://abro.lawmix.ru/index.php?id=10856>.
- 47 Технический регламент Республики Казахстан <http://gosnadzor.memst.kz/files/himprod.htm> 02.05.2023.
- 48 Пат. 2286965 РФ. Способ получения магниезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных; опубл. 10.11.06, Бюл. №31. – 5 с.
- 49 Нажарова Л.Н. Солянокислотная переработка серпентинита: автореф. ... канд. техн. наук. – Казань, 1999. – 16 с.
- 50 Каменева Е.Е., Лебедева Г.А., Соколов В.И. и др. Исследование вещественного состава и технологических свойств серпентинитов Карелии. Современные методы минералого-геохимического исследования как основа выявления новых типов руд и технологий их комплексного освоения. Материалы годовичного собрания Российского минералогического общества. – СПб., 2006. – С. 22-24.
- 51 Уткин В.И., Чеботина М.Я., Евстигнеев А.В. и др. Радиоактивные беды Урала. – Екатеринбург: УрОРАН, 2000. – 94 с.
- 52 Егорова Ю.А. Серпентинит в защите атомных реакторов / под ред. Ю.А. Егоровой. – М., 1973. – 243 с.
- 53 Olszewski W., Rozewicz I. Azoton magnezowy z odpadaw magnezytowych z Kopalni «Groc- how» // *Przem. chem.* – 1990. – Vol. 69, №3. – P. 134-136.

- 54 Ахметгераев С. Переработка отходов обогатительной фабрики Киембаевское месторождения хризотил-асбеста // ОАО «Оренбургские минералы». – 2012. - №1. – С. 44.
- 55 Ахметов Т.Г., Бусыгин В.М., Гайсин Л.Г. и др. Химическая технология неорганических веществ. – М.: Химия, 1998. – 488 с.
- 56 Yildirim M., Akarsu H. Preparation of magnesium oxide (MgO) from dolomite by leach-precipitation-pyrohydrolysis process // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2010. – №44. – P. 257-272.
- 57 Хуснутдинов В.А., Минько О.Е., Ахметов Т.Г., Нажарова Л.Н. Кислотная переработка серпентинитов // Перспективы химической технологии и материалов: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. – Пермь, 1997. – С. 40.
- 58 Минько О.Е., Хуснутдинов В.А., Ахметов Т.Г., Нажарова Л.Н. Динамика процесса солянокислого выщелачивания серпентинита // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов: тез. докл. междунар. конф. – Казань, 1997. – С. 196-197.
- 59 Зулумян Н.О., Оганесян Э.Б., Оганесян З.Г. О термокислотной обработке серпентинитов северо-восточного побережья озера Севан // Доклады НАН РА. Неорганическая химия. – 2002. – Т. 102, №3. – С. 55-58.
- 60 Пат. 2407704 РФ. Способ комплексной обработки серпентинита / Н.О. Зулумян, А.Р. Исаакян, Т.А. Овсепян; опубл. 27.12.2010. - 6 с.
- 61 Pat. 4944928 US. Process for producing pure magnesium oxide / M. Grill, G. Graf; publ. 31.07.1989. – 4 p.
- 62 Пат. 2244044 РФ. Способ получения магния из серпентинита / А.В. Пенский, Н.А. Шундинов, Л.А. Гладикова; опубл. 10.01.2005. Бюл. № 1. – 6 с.
- 63 Пат. 2290457 РФ. Способ комплексной переработки силикатов магния / А.А. Щёлконогов, Н.А. Мальцев, А.И. Гулякин; опубл. 27.12.2006. – 11 с.
- 64 Пат. 2243154 РФ. Способ комплексной переработки серпентинита с получением чистого диоксида кремния / А.А. Щелконогов, Р.Г. Фрейдлина, В.В. Тетерин; опубл. 27.12.2004. – 4 с.
- 65 Хуснутдинов В.А., Ахметов Т.Г., Гонюх В.М., Нажарова Л.Н. Перспективы комплексной переработки серпентинитов // Материалы X международного симпозиума «СНЕМТЕСН-93». – Врослав, 1993. – С. 11-17.
- 66 Пат. 2241670 РФ. Способ переработки серпентинита / А.А. Щелконогов, В.И. Муклиев, А.И. Гулякин; опубл. 10.12.2004. – 5 с.
- 67 Пат. 2038301 РФ. Способ получения оксида магния / В.В. Велинский, Г.М. Гусев; опубл. 27.06.1995, Бюл. №24. – 3 с.
- 68 Пат. 2097322 РФ. Способ комплексной переработки серпентинита / В.В. Велинский, Г.М. Гусев; опубл. 27.11.1997, Бюл. №5. – 3 с.
- 69 Пат. 2128626 РФ. Способ получения оксида магния / В.М. Мазалов, В.П. Дворник, Ю.Ю. Александров; опубл. 04.10.1999, Бюл. №14. – 5 с.
- 70 Пат. 2159739 РФ. Способ получения оксида магния из серпентинизированного ультрабазита / Ю.Ю. Александров, Ю.В. Олейников, Г.П.Парамонов; опубл. 27.11.2000, Бюл. №11. – 5 с.
- 71 Пат. 2209780 РФ. Способ получения чистого оксида магния / Ю.Ю.

Александров, Ю.В. Олейников, Г.П. Парамонов; опублик. 20.09.2002, Бюл. №11. – 7 с.

72 Пат. 2011638 РФ. Способ получения оксида магния из серпентинита / Т.В. Кузнецова, Е.М. Иоффе, В.М. Колбасов; опублик. 30.04.1994, Бюл. №28. – 3 с.

73 Katyshev S.F., Gabdullin A.N., Nikonenko E.A., Rakipov D.F. Conditions Investigation of Nitric Acid Leaching of Serpentinite // Eastern European Scientific Journal (Gesellschaftswissenschaften): Düsseldorf. - Germany: Auris Verlag, 2014. – №6. – P. 136-141.

74 Габдуллин А.Н. Калиниченко И.И., Печерских Е.Г., Семенищев В.С. Безотходная азотнокислотная переработка серпентинита – отхода асбестообогатительной промышленности // Сборник докладов. II Международная научно-практическая конференция «Современные ресурсосберегающие технологии: проблемы и перспективы». – Одесса: ОНУ имени И. И. Мечникова, 2012. – С. 50-52.

75 Пылев Л.Н., Смирнова О.В., Васильева Л.А. и др. Влияние модификации поверхности волокон хризотила на его биологическую активность // Гигиена и санитария. – 2007. – №2. – С. 77.

76 Davis J.M.G., Addison J., Bolton R.E., Donaldson K., Jones A.D., Smith T. The Pathology of Asbestos-Related Diseases: A Study of the Pulmonary and Pleural Effects of Inhaled Asbestos in Experimental Animals. // British Journal of Experimental Pathology. - 1986. - №67(3). – P. 415-430.

77 Определение состава и физико-химических свойств пылей, образующихся при разрушении асбестосодержащих материалов, а также волокон, изучаемых НИИ медицины труда РАМН. – Белгород: БелГТАСМ, 2002. – 150 с.

78 Гудкова Е.А. Экологическая опасность хризотил-асбеста как функция физико-химических свойств поверхности его волокон: автореф. ... канд. техн. наук. – Белгород, 2008. – 130 с.

79 Пылев Л.Н., Васильева Л.А., Стадникова Н.М., Смирнова О.В., Зубакова Л.Е., Везенцев А.И., Гудкова Е.А., Бахтин А.И. Характеристика биологических свойств волокон хризотил-асбеста, обработанных кислотой // Гигиена и санитария. – 2006. – №4. – С. 70-73.

80 Пылев Л.Н., Васильева Л.А., Везенцев А.И., Бахтин А.И., Зубакова Л.Е., Кринари Г.А. Электрические свойства поверхности волокон и токсичности асбеста // Гигиена и санитария. – 2002. – №3. – С. 61-64.

81 Пятница-Гарпинченко Н.К. Асбест и волокнистый канцерогенез // ДУ «Институт медицины труда НАМН Украины». - Киев, 2014. – 160 с.

82 Ибраев С.А., Отаров Е.Ж., Есимова Р.Ж., Шайхатгарова У.С. Морфологические изменения легких при воздействии хризотилсодержащей пыли // Наука и здравоохранение. - 2015. - №1. – С. 19-24.

83 Кундіев Ю.І. Професійний рак: Епідемологія та профілактика // Варивончик. – К: Науково думка, 2008. – 316 с.

- 84 Пылев Л.Н., Васильева Л.А., Смирнова О.В. и др. К вопросу снижения канцерогенной активности кальцинированных волокон хризотила // Мед. труда и пром. экология. – 2008. – №2. – С. 21-25.
- 85 Даулеткалиева Ж.А. Хризотил-асбест шаңының гигиеналық аспектілері // Медицина и экология. - 2011. – №3. – С. 5-9.
- 86 De Asss L.V. The function, mechanisms, and role of the genes PTEN and TP53 and the effects of asbestos in the development of malignant mesothelioma: a review focused on the genes' molecular mechanisms // Tumor. Biol. – 2013. - №1. – P. 20-29.
- 87 Jassani B. Mesothelioma not associated with asbestos exposure // Arch. Pathol. Lab. Med. – 2012. – Vol. 136, №3. – P. 262-267.
- 88 Sabatino P., Casella L., Granata A. et. al. Synthetic chrysotile nanocrystals as a reference standard to investigate surface-induced serum albumin structural modifications // J. Colloid. interface Sci. – 2007. – Vol. 314, №2. – P. 389-397.
- 89 Пуненков С.Е., Козлов Ю.С. Хризотил-асбест и ресурсосбережение в хризотил-асбестовой отрасли // Горный журнал Казахстан. - 2022. - №2. – С. 11-16.
- 90 Койгельдинова Ш.С., Ибраев С.А., Жузбаева Г.О., Касымова А.К. Современный взгляд на проблему профессиональных заболеваний легких от воздействия хризотил-асбеста // Вестник Карагандинского университета. Серия Биология. Медицина. География. - 2015. - №3(79). - С. 122-131.
- 91 Пуненков С.Е., Козлов Ю.С. Хризотил-асбест и ресурсосбережение в хризотил-асбестовой отрасли // Горный журнал Казахстан. - 2022. - №3. – С. 17-22.
- 92 Сатимбекова А.Б., Бекаулова А.А. Жітіқара кен орнының хризотил-асбест кен өндіру мен қайта өңдеудің қоршаған ортаға нақты әсері // Научный журнал. Региональный вестник Востока. - Усть-Каменогорск: Издательство «Берел» ВКГУ имени С. Аманжолова, 2020. – №1(85). – Б. 63-68.
- 93 Методы анализа рассолов и солей / под ред. Морачевского Ю.М., Петровой Е.М. – М.: Химия, 1964. – 406 с.
- 94 ГОСТ 5709 Добавки активные минеральные для цементов. Методы испытаний.
- 95 Abdrazak A., Asem S., Kazhymuhan A., Shaizada Y., Kurman A. The thermal Activation of Serpentine from the Zhitikarinsky Deposit (Kazakhstan) // Molecules journal. – 2024. – №29. - P. 1-13.
- 96 Whittaker E.J. Chrysotile Fibers – Filled or Hollow Tubes // Chemical and Engineering News. – 1963. – №30. – P. 34-35.
- 97 Петров В.П. Почему асбест волокнистый в КН: Рассказы о трех необычных минералах. – М.: Недра, 1978. – 176 с.
- 98 Сатимбекова А.Б., Бекаулова А.А., Ауешов А.П., Ескибаева Ч.З., Ивахнюк К.Г. Химические аспекты кислотной обработки хризотил-асбеста // «Наука и образование – 2019» (Sp. Zo. O «Наука I studia»). Секция химия и химическая технология. – София, 2019. – Т. 9. – С. 138-142.

99 Aueshov A.P., Satimbekova A.B., Arynov K.T., Dikanbaeva A.K., Bekaulova A.A. Environmental and Technological Aspects of Acid Treatment of Serpentine Waste from Chrysotile Asbestos Mining and Processing // International Journal of Engineering Research and Technology (IJERT). – 2020. – №6. - P. 1215-1219.

100 Пылев Л.Н., Стадникова Н.М., Васильева Л.А., Везенцев А.И., Бахтин А.И., Кринари Г.А. Влияние поверхности волокон асбеста на биологическую агрессивность // Гигиена и санитария. – 1998. – №3. – С. 28-31.

101 Пылев Л.Н., Стадникова Н.М., Васильева Л.А., Везенцев А.И., Зубакова Л.Е., Гудкова Е.А. Характеристика биологических свойств волокон хризотил-асбеста, обработанных кислотой // Гигиена и санитария. – 2006. – №4. – С. 70-73.

102 Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю. Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия кристаллов: учебное пособие. – М.: Геологический факультет, 2008. – 98 с.

103 Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. – М.: Паладин ООО «Принта», 2008. – 172 с.

104 Спенс Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения / пер. с англ.; под ред. Рожанского В.Н. – М.: Наука, 1986. – 320 с.

105 Dikanbaeva Aizhan K., Sataev Malik S., Satimbekova Asem B., Umirzakhov Nuraly U., Aueshov Abdrazakh P. Physico-chemical characteristics of production wastes of chrysotile asbestos from the zhitikara deposit // Processing V International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE. – Shymkent: M. Auezov South Kazakhstan State University, 2018. – №1. – P. 96-101.

106 Сатимбекова А.Б., Бекаулова А.А., Диканбаева А.К., Ауешов А.П., Умирзахов Н.У.ИК-спектроскопические исследования структурных изменений, происходящих в отходах хризотил-асбеста при термообработке // Республиканский журнал. КАРГТУ имени Букетова. Труды университета. – 2019. – №1(74). – С. 84-88.

107 Сатимбекова А.Б., Бекаулова А.А., Диканбаева А.К., Ауешов А.П., Умирзахов Н.У., Идришева Ж.К. Изучение структурных изменений механо-термоактивированного серпентинита // Научный журнал Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета имени Д. Серикбаева. - 2019. - №1. – С. 57-59.

108 Сатимбекова А.А., Бекаулова А.К., Диканбаева А.П., Ауешов Н.У., Умирзахов Ж.К. Переработка отходов производства хризотил-асбеста как фактор экологической безопасности окружающей среды // Научный журнал Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета имени Д. Серикбаева. - 2019. – №1. – С. 173-177.

109 Пат. 3570 РК. Способ переработки серпентинита / Ауешов А.П., Арынов К.Т., Ескибаева Ч.З., Сатимбекова А.Б., Ибраева А.М., Алжанов К.Б.; опубл. 21.01.2019. – С. 2.

110 Shaizada Y., Abdrazak A., Kazhymuhan A., Aizhan D., Asem S. Nature of serpentinite interactions with low-concentration sulfuric acid solutions // Green Processing and Synthesis. – 2024. – №13. – P. 1-9.

111 Auyeshov Abdrazak, Satimbekova Asem, Arynov Kazhymuhan, Bekaulova Aliya, Yeskibayeva Shaizada, Idrisheva Zhanat. Environmentally friendly and resource-saving technology for disposal of dusty asbestos-containing wastes and production of magnesium salts // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – Pakistan: Asian Research Publishing Network, 2021. – №9. – P. 987-990.

ҚОСЫМША А

Серпентинитті қайта өңдеу тәсіліне ҚР патенті



ҚОСЫМША Ә

Магний сульфатын ($MgSO_4$) сынау хаттамасы



ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР «САПА»
НАО Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова
г.Шымкент, пр. Тауке-хана, 5 тел.: 8 (7252) 21-15-91

Всего стр. 1

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

от 19 апреля 2020 г.

Наименование и обозначение образца продукции: Сульфат магния $MgSO_4$
Наименование (фамилия) и адрес заказчика: Сатимбекова А.Б. (докторант ЮКУ им. М. Ауэзова)
Обозначение НД на продукцию : ГОСТ 4523-77 «Магний сернокислый 7-водный»
Основание для испытаний: Заявка от 01 апреля 2020 года
Объем образцов поступивших на испытание: 1 образец массой 300 гр
Дата поступления образцов на испытание: 09 апреля 2020г.
Начало испытания: 12 апреля 2020 г.
Конец испытания: 19 апреля 2020 г.
Вид испытаний: контрольные испытания
Условия проведения испытаний: Температура $+23^{\circ}C$ Влажность 78 %

| № | Наименование показателей, единицы измерения | Обозначение НД на методы испытаний | Норма по НД | Фактические результаты |
|---|--|------------------------------------|-------------|------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Содержание основного вещества, ($MgSO_4$), % | | | 78,45 |
| 2 | В пересчете на оксид магния, (MgO), % | | | 26,21 |
| 3 | Кристаллизационная вода, (H_2O), % | | | 20,84 |
| 4 | Содержание сульфата кальция ($CaSO_4$), % | | | 0,71 |
| 5 | В пересчете на оксид магния, (MgO), % | | | 0,29 |
| 6 | Химическая формула соли | | | $MgSO_4 \cdot 1,8H_2O$ |
| 7 | Содержание $MgSO_4 \cdot 1,8H_2O$, % | | | 99,29 |

Исполнители :



Аюпова С.Р.

Тельхозиева Ш.У.

И.о.Начальника испытательного центра.

Байкина М.Ю.

Примечание: протокол распространяется только на образцы, подвергнутые испытания
Запрещается (полная или частичная) перепечатка протокола без разрешения испытательного центра

ҚОСЫМША Б

Магний хлоридін ($MgCl_2$) сынау хаттамасы



ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР «САПА»
НАО Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова
г.Шымкент, пр. Тауке-хана, 5 тел.: 8 (7252) 21-15-91

Всего стр. 1

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

от 14 мая 2020 г.

Наименование и обозначение образца продукции: Хлорид магния $MgCl_2$
Наименование (фамилия) и адрес заказчика: Сатимбекова А.Б. (докторант ЮКУ им. М. Ауэзова)
Обозначение НД на продукцию : ГОСТ 4209-77 «Магний хлористый 6-водный»
Основание для испытаний: Заявка от 28 апреля 2020 года
Объем образцов поступивших на испытание: 1 образец массой 300 гр
Дата поступления образцов на испытание: 04 мая 2020г.
Начало испытания: 06 мая 2020 г.
Конец испытания: 14 мая 2020 г.
Вид испытаний: контрольные испытания
Условия проведения испытаний: Температура +23°C Влажность 78 %

| № | Наименование показателей, единицы измерения | Обозначение НД на методы испытаний | Норма по НД | Фактические результаты |
|---|---|------------------------------------|-------------|------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Содержание основного вещества, $MgCl_2$, % | | | 61,27 |
| 2 | В пересчете на оксид магния, (MgO), % | | | 24,90 |
| 3 | Кристаллизационная вода, (H_2O), % | | | 37,5 |
| 4 | Содержание хлорида кальция $CaCl_2$, % | | | 1,23 |
| 5 | В пересчете на оксид магния, MgO , % | | | 0,62 |
| 6 | Химическая формула соли | | | $MgCl_2 \cdot 3,5H_2O$ |
| 7 | Содержание $MgCl_2 \cdot 3,5H_2O$, % | | | 98,77 |

Исполнители :



С.Р. Аюпова Аюпова С.Р.

Ш.У. Тельхозиева Тельхозиева Ш.У.

И.о.Начальника испытательного центра:

М.Ю. Байкина Байкина М.Ю.

Примечание: протокол распространяется только на образцы, подвергнутые испытаниям
Запрещается (полная или частичная) перепечатка протокола без разрешения испытательного центра

ҚОСЫМША В

Магний нитратын ($Mg(NO_3)_2$) сынау хаттамасы



ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР «САПА»
НАО Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова
г.Шымкент, пр. Тауке-хана, 5 тел.: 8 (7252) 21-15-91

Всего стр. 1

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

от 26 апреля 2020 г.

Наименование и обозначение образца продукции: Нитрат магния $Mg(NO_3)_2$
Наименование (фамилия) и адрес заказчика: Сатимбекова А.Б. (докторант ЮКУ им. М. Ауэзова)
Обозначение НД на продукцию : ГОСТ 11088-75 «Магний нитрат 6-водный»
Основание для испытаний: Заявка от 09 апреля 2020 года
Объем образцов поступивших на испытание: 1 образец массой 300 гр
Дата поступления образцов на испытание: 12 апреля 2020г.
Начало испытания: 15 апреля 2020 г.
Конец испытания: 26 апреля 2020 г.
Вид испытаний: контрольные испытания
Условия проведения испытаний: Температура +23°C Влажность 78 %

| № | Наименование показателей, единицы измерения | Обозначение НД на методы испытаний | Норма по НД | Фактические результаты |
|---|---|------------------------------------|-------------|----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Содержание основного вещества, $Mg(NO_3)_2$, % | | | 86,42 |
| 2 | В пересчете на оксид магния, (MgO), % | | | 24,63 |
| 3 | Кристаллизационная вода, (H ₂ O), % | | | 12,3 |
| 4 | Содержание нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$, % | | | 1,27 |
| 5 | В пересчете на оксид сальция, (CaO), % | | | 0,29 |
| 6 | Химическая формула соли | | | $Mg(NO_3)_2 \cdot 1,3H_2O$ |
| 7 | Содержание $Mg(NO_3)_2 \cdot 1,3H_2O$, % | | | 98,73 |

Исполнители :



С.Р. Аюпова С.Р.

Ш.У. Тельхозиева Ш.У.

И.о.Начальника испытательного центра:

М.Ю. Байкина М.Ю.

Примечание: протокол распространяется только на образцы, подвергнутые испытания
Запрещается (полная или частичная) перепечатка протокола без разрешения испытательного центра

ҚОСЫМША Г

Сертификат

Министерство образования и науки Российской Федерации



федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

(технический университет)»

СЕРТИФИКАТ

подтверждает, что

САЛИМБЕКОВА АСЕМ БАЗАРОВНА

в период с 01.04. 2019 по 30.04.2019г. прошла стажировку на кафедре инженерной защиты окружающей среды Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и успешно защитила отчетную работу по теме: «Улучшение экологической обстановки территории АО «Кустанайские минералы» путем переработки хризотил-асбестовых отходов с получением солей магнезия».



Ректор СПбГТИ(ТУ)

Заведующий кафедрой

Шевняк А.П.

Ивахнюк

Начальник управления
международного
сотрудничества

Соболев В.В.

Санкт-Петербург

2019