

«6D072000-Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесіне іздену үшін ұсынылған **Диканбаева Айжан Косыбаевнаның** «Хризотил-асбест өндірісінің қалдықтарын қайта өңдеу негізінде магний сульфатын алу технологиясын әзірлеу» тақырыбындағы диссертациялық жұмысының

АНДАТПАСЫ

Тақырыптың өзектілігі. Хризотил-асбест өндіруші өндіріс орындарының техногендік қалдықтары магнийлі шикізат ретінде ғалымдардың қызығушылығын көптен бері туғызып келеді, себебі оның құрамында 45,0%-ға дейін MgO және 45%-ға дейін SiO₂ бар. Бұл техногендік қалдықтар тау жыныстарын байыту, яғни олардан хризотил-асбесті өндіру барысында түзіледі. Бұлар негізінен қабатты құрылымды болып келетін магний гидросиликаттарынан тұрады. Тау жыныстарында бұлардың серпентиниттер тобына жататын (хризотил, антигорит, лизердит) түрлері басым болып келеді.

Қазақстанда хризотил-асбест өндірісінің қалдығын қайта өңдеу мәселесі осы кезге дейін шешімін таппаған маңызды сұрақтар тобына жатады. Пайдаланыстағы хризотил-асбестің Жітіқара кенінде соңғы 65 жыл мерзімінде, жергілікті байыту комбинаты («Қостанай минералдары» АҚ) 310 млн. тонна асбесті руданы өндеген. Ондағы товарлы асбестің шығымы 6-7%-ды құрайды, қалғаны (шамамен 300 млн. тонна) өндіріс қалдығы ретінде арнайы жүздеген гектар жерді алып жатқан свалкаларға жөнелтіледі. Зерттеулер, осы қалдықтардың қоршаған ортаға зиянды әсерлері бар екендігін көрсеткен. Жітіқарадағы геологиялық-өндірістік кен орны негізінен серпентиниттелген периодиттер, дунит және серпентиниттерден тұрады. Бұл тау жыныстары, өзінің құрамында хризотилден басқа магнийдің, темірдің, хромның, никельдің, кобальттың жоғары құрамдары болуымен де белгілі.

Қазіргі кезде, осы техногенді қалдықтарды технологиялық қайта өңдеудің бірнеше жолдары мен ұсынымдары белгілі. Ұсынылған әдістердің басым көпшілігі қалдықтан магнезиалды бөлігін қышқылдық өңдеумен бөліп алуға бағытталған. Әдебиеттен, белгілі болған мәліметтердегі қышқылдық өңдеу технологиялары, көп жағдайда бір-бірінен қолданылатын қышқыл түрлері немесе үрдісті жүргізудегі технологиялық өлшемдердің әр түрлі болуымен ғана ерекшеленеді. Сонымен қатар, серпентинитті қалдықтарды қайта өңдеуге бағытталған зерттеу жұмыстарында, басты мақсат ретінде қалдықтан магнийді барынша толық бөліп алу көзделген. Алайда, осы уақытқа дейінгі зерттеулердің көп және әртүрлі жоспарлы болғанымен, қазірге дейін осы техногендік қалдықтарды қайта өңдеудің өнеркәсіп деңгейінде игерілген технологиясы жоқ. Ұсынылған әдістер мен технологиялық схемалардың практикаға енгізілмеу себептері қатарында келесілерді атап өтуге болады: қайта өңдеу үшін қалдықты термоөңдеу қажеттілігі; магнийді бөліп алу үрдісінің ұзақтығы мен алынған өнімдерді

металл иондары (Fe, Al, Ni, Co, Ca және т.б.) мен кремнийден тазартудың көп сатылы болуын келтіруге болады.

Ұсынылған технологияларда магнийдің максималды бөлігін бөліп алу мақсатында қышқылдардың қажетті мөлшерден артық қолданылатындарын да жатқызуға болады.

Зерттеу тақырыбының өзекті болуының тағы бір себебі, ол хризотил-асбест өндірісінің техногендік қалдықтары экологиялық тұрғыдан орта деңгейдегі қауіптілер қатарына жататындығы. Бұл қалдықтардың қауіпсіздігін сақтау, қазіргі кезде оларды техногендік массив ретінде арнайы тастандыларды сақтау орындарында жинақтаумен шектеліп келеді. Мұндай жағдай, Жітіқара хризотил-асбест кен орнында (Қостанай облысы) да орын алған. Бұның басты себебі, бұларды қайта өңдеудің оңтайлы әрі экономикалық тиімді технологиясының болмауы. Ал, магний және оның қосылыстары (магний тотығы, магний гидроксиді және оның тұздары – магний сульфаты, магний нитраты, магний хлориді, т.б.) өнеркәсіптің түрлі салаларында кеңінен қолданылатын заттарға жатады. Олар, болат өндірісінде, отқа төзімді, резина, техникалық және полимерлік бұйымдар алуда, сонымен қатар, тері, химия, тамақ, фармацевтикалық, мұнай-газ өндірістерінде және басқа да салаларда қолданылады. Қазақстанда магнезиалды руданың сапалы кен орны жоқ екені атап айтуға болады. Сондықтан, осы магнийлі қалдықтардан өндірістік маңызы бар магний қосылыстарын бөліп алумен жүргізілетін жаңа инновациялық қайта өңдеу технологияларының физика-химиялық негіздерін жасау және оларды өндіріске енгізудің маңызы зор, өзектілігі жоғары мәселе болып табылады. Солардың бірі, көптеген пайдалы қасиеттері бар – магний сульфаты.

Жұмыстың мақсаты – хризотил өндірісін байыту кезінде түзілетін шаңтәріздес серпентинитті қалдықпен күкірт қышқылының өзара әрекеттесу және үрдістерін зерттеу хризотилді байыту қалдығынан магний сульфатын алу технологиясының физика-химиялық негіздерін жасау.

Зерттеу міндеттері. Зерттеу мақсатына жету үшін келесі ғылыми мәселелердің шешімдері қарастырылды:

- «Қостанай минералдары» АҚ-да хризотилді байыту технологиялық үрдістерінде түзілетін шаң тәріздес техногендік қалдықтың химиялық, минералдық және гранулометриялық құрамдарын анықтау;

- техногендік қалдықтың күкірт қышқылымен өзара әрекеттесу заңдылықтарын термодинамикалық және стехиометриялық тұрғыдан тәжірибелік зерттеу, оның қышқылда еру үрдісінің кинетикалық өлшемдерін анықтау;

- техногендік қалдықтан сапасы бойынша нормативтік құжаттар (МЕСТ) талаптарына сәйкес магний сульфатын алудың және экономикалық тиімді технологиясының физико-химиялық негіздерін жасау және өлшемдерін анықтау;

- магний сульфатын және жол құрылысы материалын (тұрақтандырғыш қоспа) алумен іске асыруға жарамды, хризотил өндірісінің серпентиндік қалдығын қайта өңдеудің кешенді технологиясының принципіалды

схемасын жасау және технологияның техника-экономикалық тиімділігін бағалау;

- магний сульфаты мен жол құрылысы материалының тәжірибелік үлгілерін оларды қолдану аумақтары бойынша мамандандырылған аккредиттелген зертханаларда нормативтік құжаттар талаптарына сәйкестігіне сынақтан өткізу.

Зерттеу әдістері. Жұмысты орындау барысында бастапқы және соңғы өнімдерге заманауи физико-химиялық зерттеулер мен талдау әдістері қолданылды: ИК-Фурье спектроскопия (Shimadzu JR Prestige-21), рентгенофазалық талдау (ДРОН-3 және D8ENDEAVOR «Bruker»), дифференциалды талдау (Q- DERIVATOGRAPH), энергодисперсиондық талдау қосымшасы бар электрондық микроскопия қондырғыларын пайдаланумен жүргізілді. Тәжірибелік қалдық пен қышқылдың өзара әрекеттесу үрдістерін зерттеу жұмыстары араластырғышпен, термометрмен және рН-ты қадағалау құралдарымен қамтылған шыны реакторда іс-жүзіне асырылды. Эксперименттік зерттеулердің нәтижелерін өңдеу кезінде математикалық модельдеу және мәліметтерді статистикалық өңдеу әдістері қолданылды.

Зерттеу нысаны. «Қостанай минералдары» АҚ-ның хризотил-асбест өндірісінің шаңтәріздес серпентинитті қалдықтары, қалдықтан алынған магний сульфаты және қышқылдық шаймалдаудан кейінгі кремнийлі қалдық.

Зерттеу құбылыстары болып хризотил өндірісінің шаңтәріздес қалдықтары мен күкірт қышқылы өзара әрекеттесу үрдістері мен серпентинит құрамдас материалдардан магний сульфатын алудың физико-химиялық негіздері болып табылады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:

- хризотил-асбест өндірістік шаңтәріздес серпентинитті қалдықтың физико-химиялық қасиеттері, оның күкірт қышқылы ерітінділері мен өзара әрекеттесу заңдылықтары;

- техногендік қалдықты алдын-ала термиялық өңдеу температурасының қалдықтың күкірт қышқылы ерітінділерінде еру үрдісіне әсері;

- ұсынылған, техногендік серпентиниттік қалдықтан магний сульфатын алу технологиясының физико-химиялық негіздері мен ерекшеліктері;

- нормативті құжаттардың сапа бойынша талаптарына сәйкес магний сульфатын және жол-құрылысы материалдарын алуға мүмкіндік беретін техногендік қалдықты кешенді қайтаөңдеу технологиясы;

- хризотил-асбест қалдығы негізінде магний сульфатын алу технологиясының техникалық-экономикалық негіздемесі.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

- хризотил өндірісінің шаңтәріздес қалдығының өзегі болып табылатын серпентиниттің өндіріс пен техниканың әртүрлі саласындағы қолданыстары, соның ішінде оларды магний қосылыстарын алу көздері ретінде пайдалануға болатындығы көрсетілді.

- күкірт қышқылының 0,4-0,5 СКМ-н қолданумен қалдық құрамындағы магнийдің жалпы мөлшерінің 40-50% күкірт қышқылын пайдалану коэффициенті 98%-бен бөліп алу мүмкіндігі көрсетілді.

- «серпентинит-күкірт қышқылы» жүйесінде серпентиниттің силикаттық бөлігінің кремнеземге трансформациялану үрдісін зерттеуге қатысты іргелі ИК-спектроскопиялық және рентгенографикалық мәліметтер алынды.

- өзара әрекеттесу үрдістері диффузиялық бақылаумен жүретінін көрсететін, серпентинитті қалдық пен күкірт қышқылы өзара әрекеттесуінің 45,0 кДж/моль тең болжамды активтендіру энергиясы анықталды.

- серпентинитті қалдық негізінде магний сульфатын алу технологиясының негізгі физика-химиялық өлшемдері анықталды: қалдықтың гранулометриялық құрамы – 0,104-0,074 мм; $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – (0,4-0,5) СКМ H_2SO_4 (қалдық құрамындағы магний мөлшеріне қатысты); сұйық/қатты, $\text{C}/\text{Қ}=4:1$; $t=80-90^\circ\text{C}$, ұзақтығы – 25-30 мин.

- қышқылдық ерімейтін қалдықты қиыршықтасты-мастикалық асфальтбетон қоспасын дайындауда қолданылатын «тұрақтандырғыш қоспа» алуға пайдалануға болатындығы көрсетілді. «Тұрақтандырғыш қоспа» алу әдісіне ҚР-ның өнертабыс патенті алынды.

- магний сульфаты мен тұрақтандырғыш қоспа алумен жүретін хризотил өндірісінің шаңтәріздес серпентинитті қалдығын кешенді қайтаөңдеу технологиясының принципіалді схемасы жасалды.

- алынған өнімдердің (MgSO_4 және тұрақтандырғыш қоспаның) МЕМСТ бойынша сапалық сәйкестіліктері мамандандырылған аккредиттелген зертханаларда олардың физико-химиялық және физико-механикалық көрсеткіштерін анықтаумен сынақтан өткізілді.

- «Қостанай минералдары» АҚ-да бір жылда түзілетін (3000 т/ж) шаңтәріздес серпентинитті қалдықтан алынатын магний сульфатының мөлшері, Қазақстанда осы өнімді тұтынушыларға жылына 68 668 750 теңге үнемдеуге болатындығы көрсетілді.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу:

- зерттеулер негізінде, серпентиниттен магнийді бөліп алудың қышқылдық әдісін қолданудың, техногендік қалдықты күкірт қышқылының стехиометриялық қажетті мөлшерінің 50% қолданылатын, қышқылды пайдалану коэффициенті 95-98% дейін жеткізуге мүмкіндік беретін қайта өңдеу технологиясының жаңа концепциясы ұсынылды;

- техногендік қалдық құрамындағы магнийқұрамдас минералдардағы магнийдің жеңіл және қиындау еритін компоненттері мен құрылым фрагменттері қарастырылып, жеңілдеу еритіндерге $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO компоненттерімен серпентинит құрылымындағы бруситтік қабат (50% жалпыдан), қиындау еритінге – серпентинит құрылымындағы $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_5$ фрагментінде орналасқан магний мөлшерін (50% жалпыдан) жатқызуға болатыны анықталды;

- техногендік қалдықтың күкірт қышқылы ерітінділерінде еру жылдамдығы сутек иондарының қозғалуына диффузиялық кедергі келтіретін

кремнезем қабаты ғана емес, сонымен қатар серпентиниттердің молекуласының құрылымдық (қабаттық) ерекшеліктеріне де байланысты болатындығы анықталды;

- магний сульфатын бөліп алынғаннан кейінгі қышқылда ерімейтін қалдықтан жол құрылысы материалын алу әдісі табылды. Алынған қиыршықтасты-мастикалық асфальтбетонға арналған тұрақтандырғыш қоспа аккредиттелген «КазДорНИИ» зертханасында сыналып, МЕМСТ 3105-2002 тұрақтандырғыш қоспа талаптарына физика-механикалық көрсеткіштері бойынша сәйкес келетіні көрсетілді. Хризотил-асбест өндірісінің қалдықтарынан тұрақтандырғыш қоспаны алу тәсіліне Қазақстан Республикасының №35566 патенті алынды;

- магний сульфаты мен жол құрылысы материалын алумен іс-жүзіне асырылатын техногенді қалдықты кешенді қайта өңдеудің жаңа технологиясын жасау мүмкіндігі көрсетілді.

Жұмыстың теориялық маңыздылығына серпентинит пен күкірт қышқылының сандық әрекеттесу заңдылықтарын, магний гидросиликатындағы силикатты бөлігінің күкірт қышқылы ерітінділерімен өңдегенде кремнеземге айналу механизмін жатқызуға болады. Хризотил өндірісінің серпентинитті қалдықтарын кешенді өңдеу негізінде магний сульфаты мен жол құрылысы материалын алу мүмкіндігі жұмыстың практикалық маңыздылығы болып табылады.

Жоспарлы ғылыми-зерттеу жұмысымен байланысы. Диссертациялық жұмыс М. Әуезов атындағы ОҚУ-нің «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасының 2016-2020 жж: Б-16-02-03- ғылыми-зерттеу жұмыстардың тақырыбының, 1-бөлім «Табиғи шикізаттар мен әртүрлі өндіріс қалдықтарынан минералды тыңайтқыштармен тұздар алудың инновациялық технологияларын жасау» бағытына сәйкес орындалды.

Дәйектілік принципі. Диссертацияда алынған ғылыми мәліметтер тәжірибелік және заманауи физико-химиялық зерттеу қондырғыларын қолдану нәтижелерімен негізделген. Термодинамикалық, математикалық модельдеу және мәліметтерді өңдеуге қатысты жұмыстар компьютерлік технологияларды қолдану арқылы орындалған.

Басылымдар. Диссертациялық жұмыстың орындалуы барысында зерттеу жұмыстарының нәтижелері мен тұжырымдамалары 10 ғылыми еңбектерде жарияланған, соның ішінде: «Scopus» дерекқорына кіретін Халықаралық ғылыми басылымдарда - 2 мақала, ҒЖБССҚК ұсынылған журналдарда – 2 мақала, халықаралық журналдарда – 1 мақала, халықаралық және республикалық конференция жинақтарына - 4 мақала жарияланып, өнертабыс бойынша 1 патент алынған.

Докторанттың әрбір басылымды дайындауға қосқан жеке үлесі:

1. “RASAYAN Journal of Chemistry” журналдағы «Influence of structural and molecular features of chrysotile on interaction within acid-chrysotile system» мақалада әдеби деректерге шолу жасау және талдау, нәтижелерді алу және өңдеу жүргізді.

2. “News of the academy of sciences of the republic of Kazakhstan Satbayev university, series of geology and technical sciences” журналдағы «Researching of sulfuric acid leaching of magnesium from serpentines» мақалада әдеби деректерге шолу жасау және талдау, нәтижелерді алу және өңдеу жүргізді.

3. «ШҚТУ ХАБАРШЫСЫ» журналдағы «Изучение структурных изменений механо-термоактивированного серпентинита» мақалада эксперименттік мәліметтерді алу және талқылау жүргізді.

4. «ШҚТУ ХАБАРШЫСЫ» журналдағы «Переработка отходов производства хризотил-асбеста как фактор экологической безопасности окружающей среды» мақалада әдеби дереккөздерге шолу және талдау жасады.

5. International Conference of Industrial Technologies and Engineering (ICITE 2018), M.Auezov SKSU жинағында «Physico-chemical characteristics of Production wastes of chrysotile asbestos from the Zhitikara deposit» мақалада эксперименттік мәліметтерді алу және талқылау жүргізді.

6. «Труды X международного Беримжановского съезда по химии и химической технологии» жинағында «Разработка технологии переработки отходов производства хризотил-асбеста в промышленные соединения магния» мақасында нәтижелерді алу және талдау, әдеби шолу жасау және талдау жүргізді.

7. «Труды университета КарГТУ» жинағында «ИК-спектроскопические исследования структурных изменений происходящих в отходах хризотил-асбеста при термообработке» мақаласында әдеби шолу дайындау, алынған мәліметтерді жинақтау және өңдеу жүргізді.

8. «International journal of engineering research and technology» журналындағы «Environmental and Technological aspects of acid treatment of serpentinite wastes from chrysotile-asbestos mining and processing» мақаласында нәтижелерді алу және талдау, әдеби шолу жасау және талдау жүргізді.

9. ММУ-нің «Ломоносов-2020» қалықаралық жастар ғылыми форумының электронды жинағында «Характер количественного взаимодействия хризотил-асбеста и серной кислоты» тезисте эксперименттік мәліметтерді жинақтау, нәтижелерді сипаттау және ұсыну жүргізді.

10. «Қиыршықтасты-мастикалық асфальтбетон қоспаны алу тәсілі» патентінде аналогтар мен прототиптерді іздеу және талдау, эксперименттік мәліметтер алу жүргізді.

Диссертация көлемі және құрылымы. Диссертация кіріспеден, төрт тараудан, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен және қосымшалардан тұрады. Жұмыс 103 бетте ұсынылған, 18 кесте, 24 сурет, 171 атаудан тұратын библиографиялық тізім бар.