



**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТБАЕВА**

**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И
БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ**

«Допущена к защите»
Заведующий кафедрой
Доктор хим. наук, профессор
_____ Елигбаева Г.Ж.
«___» _____ 2020 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
СРБЦИОННО-ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СЕРПЕНТИНИТА (АО «ОРЕНБУРГСКИЕ МИНЕРАЛЫ»)»

по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология
неорганических веществ»

Выполнил выпускник:

Беветхан А.

Научный руководитель:

д.т.н. проф., доцент Капралова В.И.

Алматы 2020

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыстың тақырыбы «Серпентинит негізінде сорбциялық-сүзгіш материалдарды алу мүмкіндігін зерттеу («Орынбор минералдары» АҚ)».

«Орынбор минералдары» АҚ комбинатының Киембаев кен орнының хризотил-асбесті және оның өндіріс қалдықтарының заттық және фазалық құрамы зерттелді. Қалдықтарды серпентинит тобына жатқызуға болады, себебі кешенді талдау нәтижелері бойынша негізгі компоненті жоғарымагнезиалды силикат $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ – 78.1 масс.%, сондай-ақ құрамында $CaCO_3$ - 4,6 масс.% карбонат қоспасы және хромит кен минералы $Li((Cr_{0.8}Al_{0.2})TiO_4)$ – 17,3 масс.% бар екені анықталды.

Серпентин-асбест пен серпентиниттің суда және әртүрлі концентрациядағы тұз қышқылдарының ерітінділерінде Т:Ж = 1:100 қатынасында 30 минут бойы ерігіштігі процесі зерттелді. Хризотил-асбесттің ерігіштігі серпентинит ерігіштігінен әлдеқайда жоғары екендігі анықталды.

Сорбцияланатын зат ретінде $FeCl_3$ хлорлы темір ерітіндісін пайдалана отырып, статикалық жағдайларда серпентиниттің сорбциялық қасиеттері зерттелді. Серпентиниттің статикалық алмасу сыйымдылығы осы жағдайларда 0,027 мг Fe^{3+} /г құрады.

Кілт сөздер: хризотил-асбест, серпентинит, сорбциялық-сүзгіш материалдар, заттық және фазалық құрам.

АННОТАЦИЯ

Тема дипломной работы «Исследование возможности получения сорбционно-фильтрующих материалов на основе серпентинита (АО «Оренбургские минералы»)».

Изучен вещественный и фазовый состав серпентин-асбеста Киембаевского месторождения комбината АО «Оренбургские минералы» и отходов его производства. Показано, что отходы можно отнести к группе серпентинита, так как по результатам комплексного анализа они содержат высокомагнезиальный силикат $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ – 78,1 масс.%, с примесью карбоната $CaCO_3$ - 4,6 масс.% и рудного минерала хромита $Li((Cr_{0,8}Al_{0,2})TiO_4)$ – 17,3 масс.%.

Исследована растворимость хризотил-асбеста и серпентинита в воде и в растворах соляной кислоты различной концентрации при соотношении Т:Ж = 1:100 и времени процесса 30 минут. Установлено, что растворимость хризотил-асбеста намного превышает растворимость серпентинита.

Изучены сорбционные свойства серпентинита в статических условиях с использованием в качестве сорбируемого вещества раствора хлорного железа $FeCl_3$. Показано, что статическая обменная емкость серпентинита в данных условиях составила 0,027 мг $Fe^{3+}/г$.

Ключевые слова: хризотил-асбест, серпентинит, сорбционно-фильтрующие материалы, вещественный и фазовый состав.

THE ANNOTATION

The topic of the thesis is "Research of the possibility of obtaining sorption-filtering materials based on serpentinite (JSC "Orenburg minerals").

The material and phase composition of serpentine-asbestos of the Kiyembaevsky Deposit of the Orenburg minerals industrial complex and its production waste was studied. It is shown that the waste can be attributed to the serpentinite group, since according to the results of complex analysis, it contains high-magnesium silicate $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ – 78.1 wt.%, with an admixture of carbonate $CaCO_3$ – 4.6 wt.% and the ore mineral chromite $Li((Cr_{0.8}Al_{0.2})TiO_4)$ - 17.3 wt%.

The solubility of chrysotile asbestos and serpentinite in water and hydrochloric acid solutions of different concentrations at a ratio of T:W = 1: 100 and a process time of 30 minutes was studied. It was found that the solubility of chrysotile asbestos is much higher than that of serpentinite.

The sorption properties of serpentinite under static conditions were studied using a solution of ferric chloride $FeCl_3$ as the sorbed substance. It is shown that the static exchange capacity of serpentinite under these conditions was 0.027 mg Fe^{3+} / g.

Keywords: chrysotile-asbestos, serpentinite, sorption-filtering materials, material and phase composition.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	стр. 6-8
1 Литературный обзор	9
1.1 Типы и свойства разновидностей асбеста	9-13
1.2 Области применения асбестовых материалов	13-16
1.3 Способы получения сорбционно-фильтрующих материалов	16-21
1.4 Анализ рассмотренных источников научно-технической литературы	21
2 Методическая часть	22
2.1 Объекты изучения и их характеристика	22-23
2.2 Методики экспериментов	23
3 Основные результаты работы и их обсуждение	24
3.1 Исследование вещественного и фазового состава серпентин-асбеста Киембаевского месторождения и отходов производства материалов на его основе	24-27
3.2 Исследование растворимости хризотил-асбеста и серпентинита (отходов производства) Киембаевского месторождения	27-29
3.3 Исследование сорбционных свойств серпентинита – фабричных отходов производства асбестовых материалов АО «Оренбургские минералы»	29-30
Заключение	31
Список использованной литературы	32-35

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одной из актуальных проблем современности является дефицит пресной чистой воды. Известные традиционные способы очистки сточных и поверхностных вод, такие как коагуляция и флокуляция, химическое осаждение, ионный обмен либо неэффективны, либо дороги [1]. Поэтому все большее распространение приобретает сорбционная очистка воды от различных загрязнителей, а создание эффективных, доступных и дешевых сорбционно-фильтрующих материалов становится приоритетной задачей как с научной, так и практической точек зрения.

Известно [2], что в качестве сорбентов можно использовать природные минералы, а также синтетические органические и неорганические вещества. Однако синтетические органические сорбенты обладают низкой термо- и радиационной стойкостью и достаточно дороги. А природные глинистые минералы имеют низкую эффективность при очистке водных сред.

Определенный интерес как эффективные и доступные сорбенты представляют различные неорганические вещества (гидроксиды, силикаты, фосфаты, алюмосиликаты и др.), обладающие высокой термической и химической стойкостью и доступностью. Их можно получать как из природного минерального, так и из вторичного сырья, например, из отходов обоганительных предприятий, которые в основном содержат силикатные и алюмосиликатные нерудные минералы. Получение эффективных сорбентов на основе техногенного сырья позволит решить как технологическую (расширение ассортимента выпускаемой продукции, создание инновационных технологий), так и экологическую (очистку воды и утилизацию отходов) задачи [47].

В качестве возможного сырьевого источника при производстве сорбционно-фильтрующих материалов можно рассматривать природный волокнистый минерал серпентинит, а также отходы его производства. Серпентинит состоит главным образом из минералов группы серпентина и примеси карбонатов, иногда амфиболов, талька, а также рудных минералов магнетита, хромита и других. Его состав описывается общей формулой $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Спутанно-волокнистая разновидность серпентина называется хризотил-асбестом. Серпентинит широко используется в химической промышленности для получения высокочистых оксидов магния и кремния, термостойкой керамики, огнеупоров, адсорбентов и другие [45].

Месторождение этого минерала имеются в Оренбургской области (РФ), на базе которого построен и введен в эксплуатацию АО «Оренбургские минералы». Назначение комбината – добыча и обогащение серпентин-асбестовой руды (рисунок 1). Горно-обоганительный комбинат АО «Оренбургские минералы», специализирующийся на разработке хризотилового волокна из серпентин-асбеста Киембаевского месторождения, расположен вблизи города Ясный на восточном склоне Южного Урала [3].

Киембаевское месторождение серпентин-асбеста, расположенное недалеко от границы с Казахстаном, было открыто Валентином

Николаевичем Щербиным в 1941 году, состоит из пяти залежей общей площадью по поверхности 2,5 млн.кв.м. Расположение рудных залежей позволяет ввести их разработку открытым способом в карьере. Глубина карьера составляет около 225 м, ширина – более 1400 м, длина – более 2600 м. стройка комбината на базе Киембаевского месторождения началась в 1964 году, а в 1978 году был закончен монтаж оборудования, и в декабре 1978 года в цех пришел из карьера первый вагон с рудой [4].



Рисунок 1. Исходный серпентин-асбест Киембаевского месторождения

Добычей и подачей руды на обогатительную фабрику занимается одно из подразделений комбината – рудоуправление, в состав которого входит горный цех, автотранспортный и железнодорожный цеха. Производительность комбината по руде в год составляет 10 000 000 тонн, по выпуску асбеста составляет 900 000 т – 1 000 000 т [5].

Основной продукцией комбината является хризотилковое волокно 3-7 групп с различной длиной волокна в соответствии с ГОСТ 12871-93 [6]. Готовая продукция упаковывается в полипропиленовые мешки, которые также производятся в комбинате, затем сформировываются в паллеты.

Хризотил-асбест используется для изготовления газопроводных и водопроводных труб, прессованных тормозных колодок, теплоизоляционных деталей, асбестовой ваты, шнуров. Широкие применения получил для изготовления шиферных листов, рубероида, облицовочных плит. Основная доля в товарной продукции приходится на нерудные фракции, применяемые для устройства оснований и покрытий автомобильных и железных дорог, в качестве наполнителя для бетонов, монолитных сборных бетонных и железобетонных конструкций [7]. Сопутствующей продукцией при обогащении серпентин-асбестовой руды является получение из хвостов обогащения нерудных строительных материалов песчано-щебеночной смеси ПЩС, посыпки крупнозернистой и щебня фракции от 5 до 20 мм [7].

Акционерное общество Оренбургские минералы имеют на балансе два действующих объекта размещения отходов – отвал вскрышных пород №1

для хранения силикатных пород и отвал фабричных отходов №2, предназначенный для хранения отходов дробления и классификации асбестовой руды, количество отходов в среднем в год соответственно составляет 105 682 493 т. и 7 567 885т [49].

Учитывая огромное количество производимых отходов, актуальным направлением деятельности комбината АО «Оренбургские минералы» является поиск инновационных технологических решений, связанных с получением не только строительных, но и материалов другого назначения, что позволит расширить ассортимент выпускаемой продукции, а также решить экологические задачи по переработке депонированных отходов [48].

Целью данной дипломной работы является изучение вещественного и фазового состава природного серпентин-асбеста Киембаевского месторождения, а также фабричных отходов производства асбестовых материалов и исследование возможности получения на их основе сорбционно-фильтрующих материалов для очистки производственных сточных вод.

Задачи работы:

- изучить вещественный и фазовый состав природного серпентин-асбеста Киембаевского месторождения, а также фабричных отходов производства асбестовых материалов на его основе;

- изучить растворимость отобранных проб изученных отходов в различных водных средах;

- исследовать возможность получения на основе фабричных отходов Киембаевского месторождения сорбционно-фильтрующих материалов.

Новизна результатов работы состоит в том, что впервые с использованием современных инструментальных методов анализа изучен вещественный и фазовый состав фабричных отходов производства асбестовых материалов АО «Оренбургские минералы», позволивший отнести их к группе серпентинита; исследована их растворимость в воде и растворах соляной кислоты различной концентрации, и показано, что данные отходы могут служить прекурсором для получения сорбционно-фильтрующих материалов.

1 Литературный обзор

1.1 Типы и свойства разновидностей асбеста

Асбест – группа минералов, которые по химическому составу относятся к гидросиликатам, имеющие волокнистую структуру, высокую прочность на разрыв, низкую теплопроводность и огнестойкость. По химическому составу асбестовые минералы являются водными силикатами магния, железа, кальция и натрия. Асбестовая группа состоит из шести главных волокнистых силикатных минералов, уникальный набор свойств которых привел к широкому использованию в различных коммерческих продуктах [13].

Асбест легко расщепляется на тонкие прочные волокна, которые представляют собой кристаллы рулонной или трубчатой структуры. Он обладает высокой термостойкостью: плавится при температуре 1550°C. Его прочность при растяжении вдоль волокон – до 30000 кгс/см², что выше прочности стали. Серпентин – весьма распространенный минерал, его волокнистая форма – хризотил $(Mg,Fe)_6[Si_4O_{10}](OH)_6$ с примесями Cr_2O_3 , NiO, MnO, CoO, CaO, Al_2O_3 . При нагревании до 400°C хризотил начинает отщеплять воду, при 700 – 750 °C разрушается его кристаллическая структура, а при 1550 °C минерал плавится. Хризотил разлагается под действием соляной и серной кислот. Амфибол имеет сходный состав, но отличается более высокой кислото- и огнеупорностью и не изменяется при нагреве до 920 – 940 °C. К группе амфиболов принадлежит также роговая обманка и известный минерал нефрит [8].

Асбест стоек по отношению к действию щелочей, кислот и других агрессивных жидкостей. Обладает также выдающимися прядильными свойствами, эластичностью, щелочестойкостью, высокими сорбционными, тепло-, звуко- и электроизоляционными свойствами [9].

Асбест образует маломощные жилы и прожилки, причем ориентировка его волокон может быть различной: если волокна располагаются перпендикулярно стенкам жилок (наиболее распространенный случай), то это – поперечно-волокнистый асбест, если вдоль стенок, то это – продольно-волокнистый асбест [10].

Индивидуальные волокна под электронным микроскопом выглядят как тончайшие трубочки с наружными и внутренними диаметрами в сотые-тысячные доли микронов (мкм). Амфибол-асбесты обладают более грубым волокном: диаметр их волокон измеряется десятymi-сотыми долями мкм. Длина волокон от десятых долей до 160 мм и более, наиболее часто она составляет 2-6 мм [11].

В настоящее время разделение большей части асбестового волокна и отделение его от измельченной горной массы осуществляется механически на ситах в воздушной струе. Поскольку качество волокна при таком обогащении из-за перетирания снижается, в некоторых случаях куски длинноволокнистого асбеста отделяются из породы вручную [12].

Асбест является волокнистой разновидностью хризотила – минерала группы серпентинита и группы амфибола [13]. По своей атомной структуре, также волокнистой строении хризотил принадлежит к минеральной группе серпентина, а все остальные – к группе амфиболов. Хризотил является основным видом асбеста, который покрывает более 95% мировой торговли [14].

Пять минералов принадлежат к группе амфиболов (от греческого «амфиболос» - двусмысленный, неясный, что связано со сложным переменным составом) – подклассу ленточных силикатов. Это амозит (коричневый асбест, грунерит), крокидолит (синий или голубой асбест, рибекит) и реже встречающиеся антофиллит (серый асбест), тремолит и актинолит [15].

Виды асбеста несколько отличаются между собой по своим свойствам (в том числе толщиной или длиной волокон), но в целом характеризуются высоким пределом прочности на разрыв, низкой теплопроводностью и относительно высокой химической стойкостью [16].

Хризотил («белый асбест») – волокнистая разновидность водного силиката магния – серпентина, состав которого отвечает формуле $Mg_6[Si_2O_5](OH)_8$ или $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. В природном хризотил-асбесте содержатся примеси Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , MnO , CaO , Na_2O и H_2O . Он слагает жилки в темно-зеленых серпентинитах, обнаруживая обычно поперечно-волокнистую структуру. В плотном куске хризотил-асбест обладает зеленой или желтоватой – окраской и перломутровым блеском, но после расщепления (фибризации) на отдельные волокна превращается в белую пухоподобную массу. Хризотил-асбест имеет высокую температуру плавления ($1521^\circ C$), приблизительно при $700^\circ C$ теряет кристаллизационную воду и становится хрупким [17]. Рабочая температура до $+500^\circ C$. По сравнению с амфиболом-асбестом он менее устойчив к кислотам (разлагается в соляной кислоте), однако устойчив к щелочам и обладает высокими сорбционными свойствами. Хризотил-асбест поперечно-волокнистое строение с длиной волокон от доли миллиметра до 5-6 см (изредка до 16 мм) толщиной менее 0,0001 мм. Замечательным свойством этого минерала является способность распушаться в тонковолокнистую массу, подобную льняной или хлопковой пригодной для изготовления негоряемых тканей. Хризотил-асбест обладает высокой прочностью на разрыв волокнистости. Наибольшую прочность имеют волокна асбеста, осторожно отделенные от кускового асбеста. В зависимости от эластичности различают три разновидности волокон хризотил-асбеста: нормальная, полумомкая и ломкая [6].

Важная характеристика асбеста является модуль упругости.

Хризотил-асбест в зависимости от длины волокон подразделяется на 8 сортов. Первые три сорта асбеста считаются длиноволокнистыми и относятся к текстильным сортам, а последние сорта коротковолокнистыми, их называют строительными. В зависимости от текстуры (степени сохранности агрегатов волокон) асбест подразделяется на жесткий, которым

преобладают иголки; полужесткий – с равным количеством иголок и распущенного волокна; мягкий – с преобладающим количеством распущенного волокна [18].

Крокидолит («голубой асбест») представляет волокнистую разновидность рибекита. Его химический состав выражается формулой: $\text{Na}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ или $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{FeO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$. Он встречается в поперечно-волокнистых жилках и имеет серо-голубой цвет сохраняющийся после расщепления. Обладая несколько меньшей температурой плавления (1193°C), крокидолит превосходит хризотил своей устойчивостью к кислотам и щелочам, а также прочностными свойствами [8].

Амозит («коричневый асбест»), являющийся волокнистой разновидностью грюнерита, имеет состав $\text{MgFe}_6[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ или $\text{MgO}\cdot 6\text{FeO}\cdot 8\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$. Встречается в жилках поперечно-волокнистого строения. Пепельно-серый до коричневого, после извлечения из породы становится белым. Амозит устойчив к действию кислот и щелочей. Имеет сравнительно невысокую температуру плавления ($1000\text{-}1200^\circ\text{C}$) и прочность свойства [8].

Помимо огнестойкости, устойчивости к воздействию кислот и щелочей и других свойств, промышленная ценность асбеста определяется длиной волокна и его прочностью. Так, по длине волокна хризотил-асбест подразделяется в нашей стране на 8 сортов (от 0 до 7). Для нулевого сорта длина волокна превышает 13 мм, а для седьмого – менее 1 мм. Близкая группировка хризотил-асбестового волокна принята в Канаде: 1 группа 18 мм и более; 2 – 10-17 мм; 3 (текстильное) – 6-9 мм; 4 (кровельное) – 4-6 мм, 5 – (бумажное) – 2-4 мм, 6 (штукатурное) – 1-2 мм, 7 – до 1 мм [11].

По прочностным свойствам асбеста разделяется на нормальный или высокой прочности (прочность растяжение около 300 кг/мм^2). Хризотил-асбест пониженной прочности фиксируется в зоне выветривания; для него характерна белесая окраска, низкая распушиваемость, меньшая эластичность и некоторое снижение количества MgO. Ломкий асбест рассматривается в качестве продукта высокотемпературного преобразования нормального хризотил-асбеста; его отличают упругость, меньшая прочность на растяжение, небольшое снижение количества MgO и кристаллизационной воды, увеличение количества FeO. Амфиболовый асбест представляет наибольшую опасность для здоровья человека. Обладая кислотостойкостью, амфиболовый асбест практически не выводится из легких и, следствие, оказывает вредное воздействие на организм. В настоящее время добыча и использование амфиболового асбеста запрещена во всем мире. Именно этот вид асбеста широко использовался на Западе, в технологии напыления асбеста на металлические конструкции зданий для изоляции, поэтому не случайно, что антиасбестовое движение зародилось в странах Запада [46].

Амфибильный асбест обладает высокой биологической, в том числе канцерогенной активностью. Его волокна не расщепляются под воздействием внутренней среды и практически не выводятся из организма при попадании в

дыхательную систему человека. В связи с этим производство и использование амфиболового асбеста полностью запрещено [16].

В таблице 1 представлены общие названия, идеализированные химические формулы, а также специфические химические и физические свойства для шести волокнистых силикатов [17].

Таблица 1 – Волокнистые силикаты и их свойства

Наименование	Другие названия	Аналоги	Химическая формула	Цвет	Температура разложения (°C)	Свойства
Хризотил	Серпентин-асбест, белый асбест	Лизардит, антигорит	$[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]_n$	Белый, серый, зеленый, желтоватый	600-850	Скрученный листовый силикат, полый центральный сердечник; длина пучка волокон от нескольких мм до более чем 10 см; волокна гибкие, образует стабильную суспензию в воде; волокна разлагаются в разбавленных кислотах
Крокидолит	Голубой асбест, амфибол	Рибекит	$[\text{NaFe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]_n$	Лаванда, синезеленый цвет	400-900	Двухцепочечный силикат; короткие и тонкие волокна, но не такие тонкие, как хризотил; устойчивость к кислотам; меньшая термостойкость, чем у других асбестовых волокон
Амозит	Коричневый асбест	Грунерит	$[(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]_n$	Коричневый, серый,	600-900	Двухцепочечный силикат; длинные, прямые,

				зелено- ватый		грубые волокна; гибкость волокон несколько ниже, чем у крокидолита; устойчив к кислотам
Антофи- лит	Ферро- анто- фил- лит; Азбо- лен асбес- товый	Анто- фил- лит	$[(Mg, Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2]_n$	Серый белый, корич- нево- серый, зеле- ный		Двухцепочеч- ный силикат; короткие, очень хрупкие волокна; устойчив к кислотам
Актони- лит		Акто- ни-лит	$[Ca_2(Mg, Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2]_n$	Зеле- ный		Двухцепочеч- ный силикат; хрупкие волокна; устойчивость к кислотам отсутствует;; железозаме- щенное производное тремолита
Тремо- лит	Крем- ниевая кис- лота; каль- ций- магни- евая соль (8: 4)	Тремо- лит	$[Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2]_n$	От белого до блед- но- зеле- ного	950- 1040	Двухцепочеч- ный силикат; хрупкие волокна; кислотостой- кий встреча- ется в асбесто- видной и неасбестовид- ной форме

1.2 Области применения асбестовых материалов

На протяжении последних ста лет асбест активно используется в строительстве. Ассортимент продукции, производимой из асбеста в чистом виде или в сочетании с другими материалами, составляет более трех тысяч наименований. Это пластиковые пленки, различные волокна, которые используются для изготовления тканей, панелей или покрытий, которые являются термостойкими и устойчивыми к химическому воздействию; изоляторы для электрооборудования (для облицовки сцепления тормозной системы и др.), спецодежда с защитными функциями, противогазы и так далее. Самые короткие волокна и пыль используются в качестве наполнителя

и для повышения прочности изделий, например, виниловых асбестовых плиток для пола [19].

Амфибол-асбесты используются при изготовлении фильтрующих прикладок и в качестве уплотнительного материала для соединений труб на химических заводах. Они также служат наполнителями в присадочных стержнях (при сварке) и в асбестовых пластиках. Асбоцементные слоистые плиты, формованные под давлением из асбеста и портландцемента, уже давно широко используются в строительстве в качестве конструкционного или изоляционного материала [19].

Амфибильный асбест также применяется для производства щелочно- и кислотоупорных, а также стойких к действию морской воды изделий. Так, амфибиль-асбест применяется для производства кислотостойких пластмасс (фаолита), асбокартона, кремнийорганических прессматериалов. В небольших количествах он употребляется в производстве автомобильных и тракторных аккумуляторных банок [19].

Асбест амфибильный должен соответствовать требованиям ТУ 21-22-6-75, а обезжелезненный, предназначенный для производства литьевого теплоустойчивого электроизоляционного фенопласта ТУ-21-22-13-78. Благодаря сорбционным свойствам распущенных волокон и их способности образовывать гомогенные суспензии, ломкие разновидности хризотил-асбеста, режикит- и родусит-асбест используются в ряде специальных производств [19].

Выпускается также асбестовая бумага – тонкое переслаивание волокон асбеста и целлюлозы, связанных обычно раствором силиката натрия (жидким стеклом) – белая, эластичная, прочная и огнестойкая [20].

Из всех минеральных разновидностей асбестов наиболее широко применяется высокой прочности хризотил-асбест. Его волокно используют для изготовления асбестотекстильных и асбестоцементных изделий, асбестовых и асбесторезиновых листов, асбестовых термоизоляционных материалов, асбестобетонных и асбестосмоляных материалов, асбестовых пластмассовых, строительных материалов, асбестосиликатных красок и лаков, фильтров. Области применения асбестовых материалов в промышленности определяются длиной волокна, его эластичностью, прочностью на разрыв, устойчивостью к воздействию кислоты и щелочей, диэлектрическими, адсорбционными и другими характеристиками [34].

В асбестовых рудах преобладает волокно длиной до 2-5 мм; волокно в 20-30 мм составляет от общего количества волокна даже лучших месторождений всего не более 1%; исключительно редко оно достигает длины 100-200 мм. Практическое применение находит волокно хризотила-асбеста длиной не менее 0,2 мм [35].

Длина асбестового волокна является наиболее важной характеристикой, определяющей области его применения. В зависимости от длины волокна товарной асбест подразделяют на восемь групп: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7. Асбест групп 0-6 делится на марки в зависимости от фракционного состава, определяемого на контрольном аппарате из четырех сит: первое сито

с размером ячейки в свету 12,7 мм; второе – 4,8 мм; третье – 1,35 мм; четвертое – 0,4 мм. Асбест седьмой группы разделяется на четыре марки зависимости от насыпной плотности. В Казахстане применяют в основном асбест 1-6-ой групп. В небольших объемах используется асбест 7-ой группы, основном как термоизоляционный материал [19].

Номенклатура изделий, вырабатываемых на основе асбеста, в настоящее время превышает 3000. Для производства текстильных изделий, плетенных и тканевых набивок электроизоляционных лент и шнуров, тканых дисков сцепления, тормозных лент используется асбест 0-3-ой групп. Более 80% товарного хризотила-асбеста потребляет асбестоцементная промышленность (асбест 3-4-ой групп) для производства кровельных плит и волнистых листов, большеразмерных плит, стеновых панелей, труб для водопроводов, канализации и газопроводов, санитарных приборов, электроизоляционных деталей и др. Все эти изделия выгодно отличаются от металлических меньшей массой, кислото- и щелочостойкостью, легкостью в обработке, сравнительной дешевизной [50].

Из асбеста 4-5-ой групп изготавливают асбестовую бумагу и картон. Асбест 3-4-ой групп используется для производства асбесторезиновых листов (клингерита, паранита и др.). На производство асбестовых термоизоляционных материалов (асбестовой ваты, теплоизоляционного шнура, асбестового гофрированного картона) используется асбест 3-4-ой групп. Из асбеста более низкого качества (5-7-ой групп) в комплексе с диатомитом и другими минеральными веществами изготавливаются термоизоляционные материалы. Для производства асбестовых пластмасс и асбестобетонных материалов (рубероида, дорожных покрытий, облицовочных плит и другие) используют асбест 4-7-ой групп [48].

В настоящее время необходимость строительства и реконструкция автомобильных дорог непрерывно возрастает, а качество строительства остается низким [36]. Основные причины, вызывающие сокращение срока службы покрытий, связаны с невысоким качеством органических и минеральных порошков, каменных материалов, бетонов и других используемых для дорожного строительства. Другой проблемой является снижение затрат на строительство дорог, которая может быть решена путем использования технологии армирования асфальтобетонных смесей различными волокнами [37-38]. Волокна в составе асфальтобетонных смесей создают пространственный каркас, который укрепляет асфальтобетон. В то же время, образование трещин в покрытии полностью не исключается, но начало растрескивания отодвигается назад, что продлевает срок службы дороги в 2-3 раза [39].

Одним из наиболее перспективных способов повышения долговечности асфальтобетонных покрытий является включение в их состав отходов производства асбеста, которые могут быть введены в асфальтобетонные смеси в виде щебня, порошка, волокон и т.д. [40]. В частности, в составе асфальтобетонных смесей предложено использовать хризотил-асбест: фракции 2,8-5 мм четвертой группы, в виде длинных и

коротких волокон 6-7-го сорта. Кроме того, хризотил-асбестовые волокна вводятся в состав асфальтобетонных смесей в количестве, 3-7 % масс[41].

Асбест используется для производства асбестоцементных изделий, шифер и трубы. Около 60% добываемого асбеста применяется в изготовлении асбестоцементных изделий. Наглядно можно увидеть на рисунке 2, приведенном ниже [50].



Рисунок 2. Основные сферы применения асбеста

Асбестоцемент является композиционным материалом, в состав которого входят портландцемент (80-90%), хризотилковый асбест (10-20%) и вода. В производстве цветного шифера в массу вводят красящие вещества в количестве 2,3-4,2% от общей массы смеси. В качестве красящих материалов применяют окись хрома, железный сурик и редоксайд [21].

Асбестоцементные комбинаты являются основными потребителями асбеста на внутреннем рынке (900 тыс. т в год) [51].

В Казахстане [51] эксплуатируется 250 000 км водопроводных сетей из асбестоцементных труб (35% общей протяженности), также имеется опыт применения асбестоцементных труб в тепловых сетях.

1.3 Способы получения сорбционно-фильтрующих материалов

Наиболее рациональным способом снижения уровня загрязнения территорий промышленных объектов, в том числе и предприятий энергетического комплекса нефтепродуктами является внедрение системы экологической защиты и экоремедиации на основе превентивных технических средств и технологий с использованием современных сорбирующих материалов [42].

Работы [22-25] демонстрируют возможность получения сорбиционно-фильтрующих материалов.

Авторы [22] предложили способ увеличения пористой поверхности сорбентов и повышать их селективность к определенным группам веществ методом модифицирование глинистых материалов путем введения в их состав различных органических добавок.

В качестве органических добавок часто используют отходы пищевой промышленности, в этом случае применяются отходы табачного производства – табачная пыль и минеральное сырье – бентонитовая глина. В результате исследования впервые были определены условия и разработан способ получения сорбента в виде гранул на основе отхода производства, имеющего растительное происхождение – табачной пыли и минерального компонента Волгоградской области – бентонитовой глины. Таким образом, предложен способ получения гранулированного сорбционно-фильтрующего материала, который позволяет за счет оптимального качественного и количественного подбора недорогих исходных компонентов создать сорбент, который эффективно будет очищать сточные воды от органических и неорганических загрязняющих компонентов до установленных нормативных значений [22].

Другой [28] особенностью промышленных предприятий является то, что зачастую сточные воды, образующиеся в технологическом процессе, многокомпонентные и содержат загрязнители различной природы – нефтепродукты, красители, фенолы, жиры, поверхностно-активные вещества, тяжелые металлы. Обезвреживание таких сточных вод сопряжено необходимостью разработки новых технологий очистки или интенсификации работы существующих очистных сооружений [43]. Последняя может быть обеспечена как за счет совершенствования существующих конструкций, добавления новых эффективных компонентов в схему очистки, так и за счет использования новых материалов и реагентов, позволяющих достичь требуемой степени очистки. Второй, не менее важной и актуальной проблемой, является утилизация твердых отходов производства в качестве вторичного сырья. Таким образом, переработка отходов производства из сырья растительного происхождения особенно актуальна из-за значительного количества их образования и наличия в них ценных компонентов, которые могут быть, выделены и использованы [43].

Авторами статьи предлагается решить обозначенные выше проблемы загрязнения окружающей среды путем повышения экологической безопасности предприятий на основе внедрения малоотходных технологий переработки природного сырья и вторичных продуктов производства, а также использования современных методов очистки сточных вод. Одним из перспективных направлений в области удаления техногенных загрязнителей из водных сред является метод сорбционной очистки. При выборе сорбционных материалов для очистки производственных сточных вод, помимо высокой эффективности, предъявляются дополнительные требования, связанные со стоимостью, доступностью, возможностью применения вторичных материальных ресурсов и экологической безопасностью утилизации отработанных сорбентов. Для очистки сточных

вод от тяжелых металлов применяют ионообменные материалы природного происхождения, например, силикагели, алюмосиликаты, цеолиты, некоторые глинистые минералы [44]. Удаление органических поллютантов (нефтепродуктов, красителей, фенолов, жиров, поверхностно-активных веществ) осуществляется в основном с помощью активированных углей [26,27]. В последнее время широкое распространение получили сорбенты на основе отходов растительного происхождения (древесных опилок, скорлупы орехов, шелухи злаковых культур, отходов переработки трав, опавшей листвы, соломы, камышовой сечки, соцветий тростника), которые при химическом и термическом модифицировании приобретают специфические сорбционные свойства к определенному спектру загрязняющих веществ [27]. Однако зачастую ни один из видов перечисленных сорбентов не способен одновременно очищать воду, как от органических, так и неорганических загрязнений. Поэтому перспективным направлением является разработка способа получения композитных сорбционно-фильтрующих материалов, сочетающих сорбентов, что позволяет решать проблемы очистки промышленных сточных вод и значительно удешевлять стоимость конечного продукта [23].

Сточные воды предприятий отличаются многокомпонентностью состава, фазовым состоянием и токсичностью соединений, соотношением и концентрацией гетерогенных и гомогенных составляющих, загрязняющими примесями. Особую опасность представляют сточные воды, содержащие масла, жиры, СПАВ, твердые частицы и нефтепродукты [29].

Обеспечение необходимой степени очистки таких вод обуславливается требованием экологической безопасности в предприятий, под которой подразумевается комплекс организационно-технических мер, предприятия нормативным требованиями сброса очищенных сточных вод в городскую канализацию или в водный объект, а также выбором технологической схемы очистных сооружений [29].

Повышение требования к качеству очищенных сточных вод ведет к удорожанию процесса самой очистки. Поэтому одной из главных задач обеспечения экологической безопасности является не только повышение эффективности процесса, но и снижение его себестоимости [30].

Одним из возможных направлений снижения затрат на процесс очистки сточных вод является использование местных сырьевых материалов. Белгородская область богата такими природными ресурсами, как песок и глины. Поэтому в качестве сорбентов эффективнее использовать глинистые породы. Под влиянием определенных интервалов температур обжига увеличивается пористость пород в 2-4 раза [31], а следовательно сорбционная способность за счет удаления или испарения химически связанной воды из микрокристаллов силикатов.

В качестве сорбентов все большее применение находят отходы различных отраслей промышленности [32]. Были проведены экспериментальные исследования очистки вод, содержащих в своем составе масляные и нефтяные эмульсии, с использованием в качестве сорбционно-

фильтрующего материала термолизную каолин-гидрослюдистую глину Ракитянского месторождения в статических и динамических условиях [33]. Предлагаемый сорбционный материал является доступным, дешевым, нетоксичным для окружающей среды человека.

Результаты испытаний сорбента показали высокую эффективность очистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ (97% и 99% соответственно) [33].

Авторами [25] разработана технология подготовки сорбционно-фильтрующего цеолитового материала и его применение для очистки промышленных и сточных вод. Сущность метода заключается в том, что в способе подготовки сорбционно-фильтрующего цеолитового материала, включающем дробление, измельчение, классификацию, обогащение на концентрационном столе, электромагнитную сепарацию, обработку раствором соляной кислоты, измельченный продукт классифицируют на классы 0,1-0,2 мм, 0,05-0,1 мм, после электромагнитной сепарации продукт обогащения гранулируют с добавлением монтмориллонита количеством 8-10%, гранулы термообработывают в начале при 25-30°C в течение 3,0-3,5 часов, затем нагревают до 560-600°C и выдерживают при данной температуре 2,5-3 часа, после чего проводят обработку соляной кислотой и повторно термообработывают при 280-300°C. Обогащение цеолитового материала с помощью концентрационного стола и электромагнитной сепарации способствует отделению цеолитового минерала, такие как клиноптилолит, шабазит, морденит от минералов примесей – полевого шпата, кварца, кальцита, а также нежелательно присутствующих окислов и гидроокислов железа, представленных лимонитом, гематитом, гетитом, которые в процессе очистки могут вносить различные формы железа в водные объекты, подвергаемые кондиционированию, и снижать эффективность процесса нормализации концентрации загрязняющих ингредиентов до предельно допустимых норм. Использование мелкой фракции цеолита 0,5-1 мм и ниже зачастую обуславливает эффект цементации сорбирующего материала, снижение ее грязеемкости, скорости фильтрации, что негативно сказывается на результатах водоочистки. В этой связи положительный эффект достигается посредством грануляции цеолитового материала. Глинистая структура цеолитов, достигающей 10-20% и выше позволяет использовать ее в качестве связующего агента при грануляции. Заявленные термообработки и кислотная активация способствуют повышению обменной емкости цеолита. Таким образом цеолит используют в качестве сорбционно-фильтрующего материала при очистке природных и сточных вод от взвешенных веществ, цветности, мутности, ионов тяжелых металлов, аммония, нефтепродуктов. Для работы брали обогащенный гранулированный цеолит различной крупности и загружают в колонну послойно с чередованием крупных и мелких гранул в следующей последовательности:

- первый слой, равный $1/3 V$, где V – общий объем, занимаемый сорбентом, загружали гранулами крупностью 2-3 мм;

- второй слой, равный 1/6 V, загружали гранулами крупностью 1-2 мм;
- третий слой, равный 1/6 V, загружали гранулами крупностью 0,5-1 мм;
- четвертый слой, равный 1/3 V загружали гранулами крупностью 2-3 мм.

Загрязненную воду, содержащую, мг/дм³: взвешенные вещества 20-25; мутность 4-5; цветность, град 15-25; железо 2-3; марганец 0,2-0,5; нефтепродукты 10-15; азот аммиака 2-3 пропускали через колонну диаметром 200 мм, высотой загрузки 1 метр со скоростью 6-10 м/ч. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Эффективность очистки воды цеолитовым материалом по данным [25]

Параметры, размерность	Характеристики вод		Эффективность, %	Норма СанПин 2.1.5.980-00
	До очистки	После очистки		
Цветность, град	15-20	1-2	93	
Мутность, мг/дм ³	4-5	0,46-0,55	89	20-30
Взвешенные вещества, мг/дм ³	20-25	2-3	90	1,5-2,0
Железо, мг/дм ³	2-3	0,16-0,20	92	< 10
Марганец, мг/дм ³	0,2-0,5	0,013-0,015	96	0,3 (1,0)
Нефтепродукт, мг/дм ³	10-15	0,3-0,5	97	0,1 (0,5)
Азот аммиака	2-3	0,23-0,27	89	2,0

Применение обогащенного и гранулированного цеолитового материала обеспечивает качество очищаемой воды, соответствующее гигиеническим требованиям к ее составу и свойствам [25].

Авторы работы [24] предложили способ получения сорбционно-фильтрующего материала путем дробления горной породы геллефлинта. Дробление геллефлинты осуществляют путем селективной дезинтеграции породы по плоскостям спаянности минералов, преимущественно под действием собственного веса кусков породы геллефлинты без применения дополнительных твердых ударных тел, до получения песка заданного фракционного состава, который после дробления классифицируют сухим или мокрым способом крупности зерен. При этом получают зерна геллефлинты неправильной угловатой формы, что обеспечивает снижение фильтрационного сопротивления загрузки, повышение удельной поверхности и улучшение сорбционно-фильтрационных свойств песка геллефлинты в засыпанных фильтрах.

Предлагается также новый способ фильтрационной очистки жидких сред, преимущественно питьевой воды или сточных вод, на фильтре с зернистой загрузкой, по которому в качестве зернистой загрузки используют

песок из геллефлинты с вышеуказанным способом приготовления песка геллефлинты из кусков породы минерала геллефлинты. При этом для повышения эффективности сорбционно-фильтрационной очистки в песок геллефлинты дополнительно добавляют магнетит или торф путем непосредственного введения в композицию загрузки или путем создания в загрузке фильтра чередующихся слоев геллефлинты [24].

Новой поколение средств защиты окружающей среды на основе сорбционно-фильтрующих материалов является многофункциональным (сорбция, защита, фильтрация) и обладает комплексом специальных потребительских свойств [24].

Волокнистые сорбенты практически мгновенно поглощают разлитые нефтепродукты с любой поверхности, обладают неограниченной плавучестью, способны к многократным механической регенерации и утилизируются известными способами (сжигание, захоронение) [28].

1.4 Анализ рассмотренных источников научно-технической литературы

Из рассмотренных источников и обзоров интернета следует, что перспективным направлением при очистке природных и сточных вод является использование различных природных сорбентов, в том числе и волокнистых. Также из литературного обзора следует, что большинство природных сорбентов по своему химическому составу являются силикатами или алюмосиликатами.

Так как природный серпентин-асбест имеет волокнистое строение и относится к группе силикатных материалов, то определенный научный и практический интерес представляет исследование возможности получения на основе серпентин-асбеста Кiemбаевского месторождения или отходов производства асбестовых материалов новых сорбционно-фильтрующих материалов для очистки производственных сточных вод.

Проанализировав соответствующие источники были поставлены цель и задачи данной дипломной работы.

2 Методы исследований

2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа

Объектом исследования данной дипломной работы является серпентин асбест Кiemбаевского месторождения, представляющий собой слоистый минерал (рисунок 1). Нами для исследования этот исходный материал был разделен на две части:

- белая проба: исходный хризотил-асбест Кiemбаевского месторождения АО «Оренбургские минералы» (рисунок 3);

- серая проба: отходы производства асбестовых материалов на основе асбеста Кiemбаевского месторождения (рисунок 4).



Рисунок 3. Белая проба: исходный хризотил-асбест Кiemбаевского месторождения АО «Оренбургские минералы»



Рисунок 4. Серая проба: отходы производства асбестовых материалов на основе асбеста Кiemбаевского месторождения

Исследование вещественного состава хризотил-асбест Киёмбаевского месторождения АО «Оренбургские минералы» и отходов производства материалов на его основе проводили методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором.

Фазовый состав отходов изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучением, β – фильтр.

2.2. Методики экспериментов

2.2.1. Водную растворимость объектов исследования изучали путем растворения усредненной пробы, взятой в количестве 1,000 г в 100 мл дистиллированной воды или исследуемых растворов, в течение постоянного перемешивания на шейкере в течение 30 минут при комнатной температуре. Относительную растворимость вычисляли по формуле:

$$P = 100(m_o - m_k)/m_o, \text{ отн.}\%$$

2.2.2. Сорбционные свойства материалов изучали в статических условиях. Для этого навеску сорбента массой 1 г помещали в раствор исследуемой соли при соотношении Т:Ж = 1:100. Концентрацию поглощаемого вещества определяли до и после опыта. Статическую сорбционную емкость (СОЕ) рассчитывали по формуле:

$$\text{СОЕ} = (m_o - m_k)/M_{\text{сорб}}, \text{ мг/г}$$

m_o - количество сорбируемого вещества в пробе, мг;

m_k – количество вещества в пробе после сорбции, мг;

$M_{\text{сорб}}$ – масса сорбента, г.

3 Основные результаты работы и их обсуждение

3.1 Исследование вещественного и фазового состава серпентин-асбеста Кiemбаевского месторождения и отходов производства материалов на его основе

Исследование элементного состава серпентин-асбеста Кiemбаевского месторождения и фабричных отходов производства проводили методом электронно-зондового анализа (глава 2) (исследования проводили в Институте геологических наук им.К.И.Сатпаева). Спектрограммы и вещественный состав изученных проб представлены на рисунках 5-6 и в таблице 3.

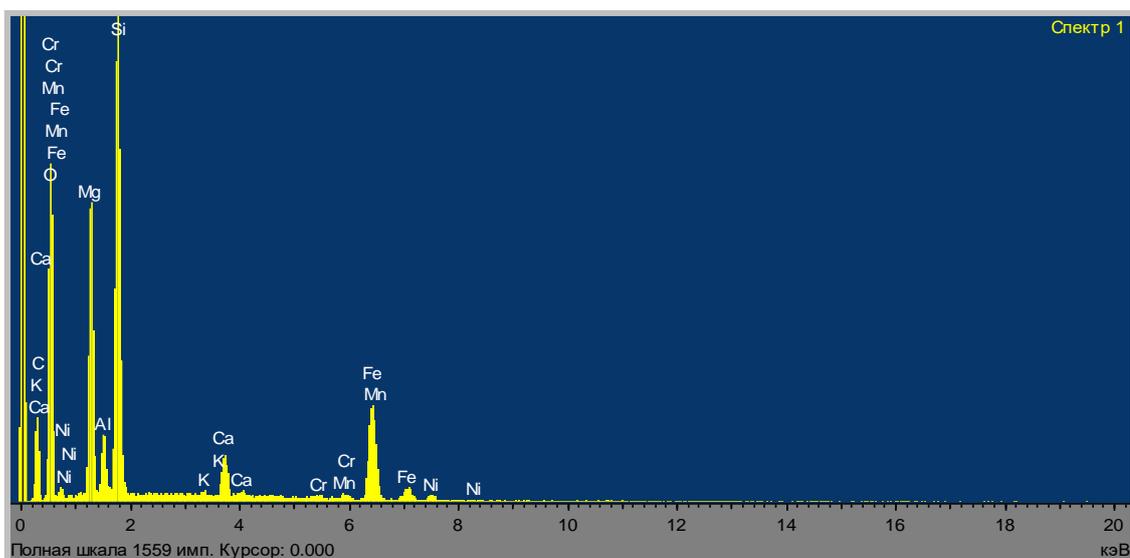


Рисунок 5. Спектрограмма белой пробы

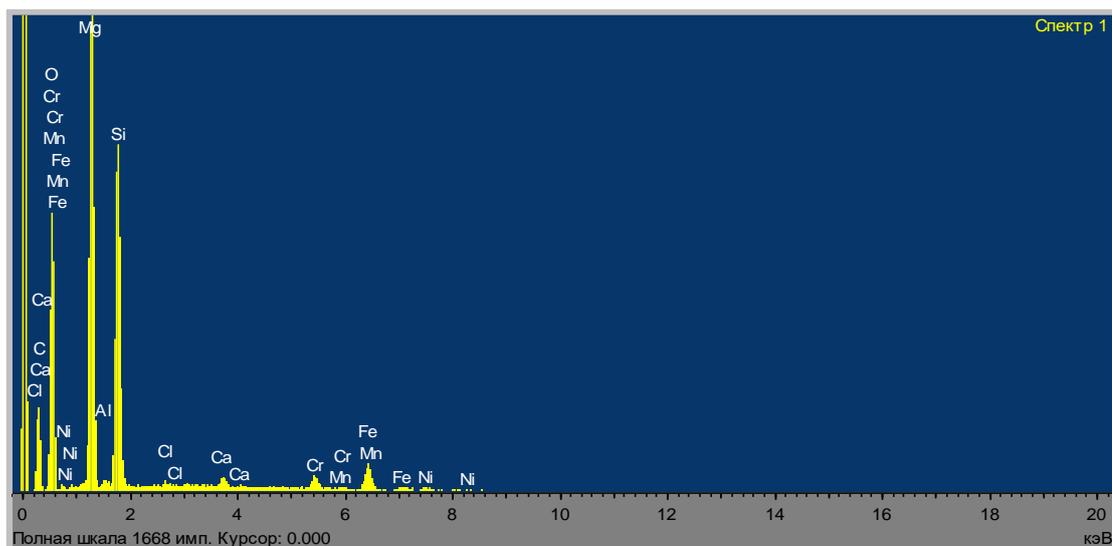


Рисунок 6. Спектрограмма серой пробы

Таблица 3 - Вещественный состав белой пробы (хризотил-асбеста) и отходов его производства – серой пробы

проба	Содержание компонентов, масс.%										
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	CuO	ZnO
Белая	48,61	0,0	48,45	0,19	0,0	0,0	0,0	1,64	0,0	0,42	0,69
серая	48,49	0,39	43,75	0,19	1,03	1,07	0,22	4,56	0,30	0,0	0,0

Результаты анализа фазового состава показаны на рисунках 7-8 и в таблицах 4-5.

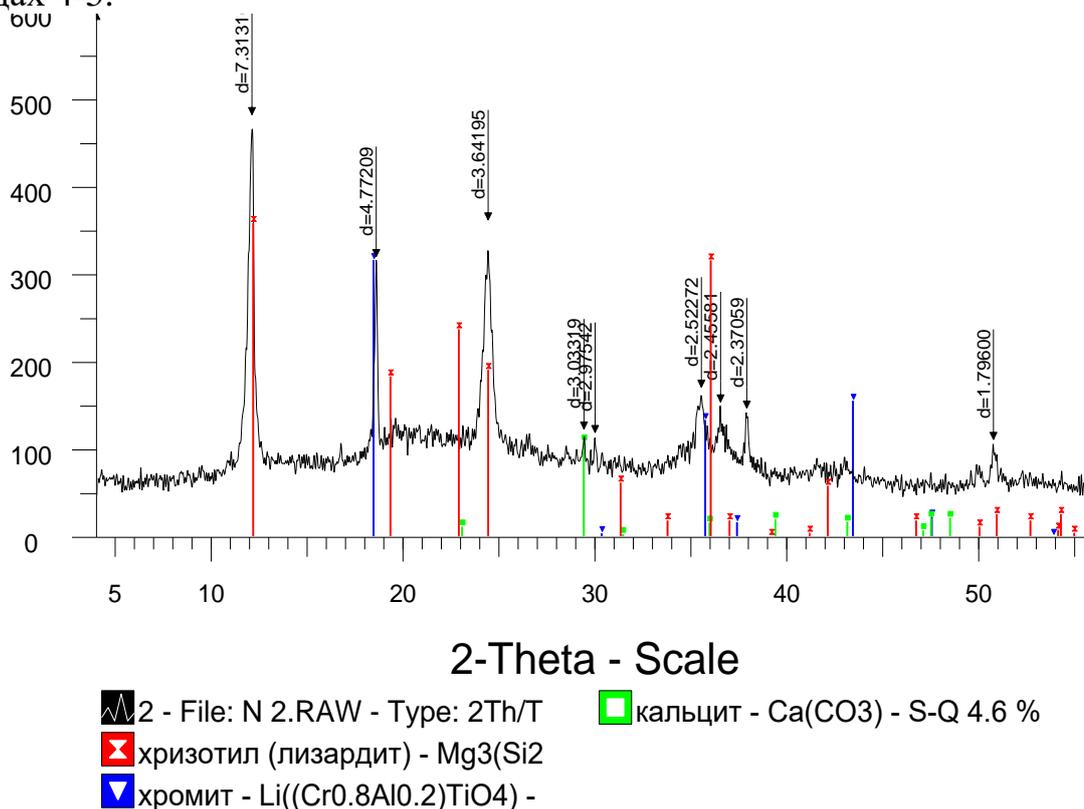


Рисунок 7. Дифрактограмма образца серой пробы: отходы производства асбеста Кiemбаевского месторождения

Таблица 4 – Фазовый состав исходного хризотил-асбеста Кiemбаевского месторождения АО «Оренбургские минералы» (белая проба) и отходов от производства асбеста на его основе (серая проба)

Минерал	Формула	Содержание, масс.%	
		Белая проба	Серая проба
Хризотил	Mg ₃ (Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	90,0	78,1
Хлорит	(Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	5,3	0,0
Хромит	Li((Cr _{0,8} Al _{0,2})TiO ₄)	4,7	17,3
Кальцит	CaCO ₃	0,0	4,6

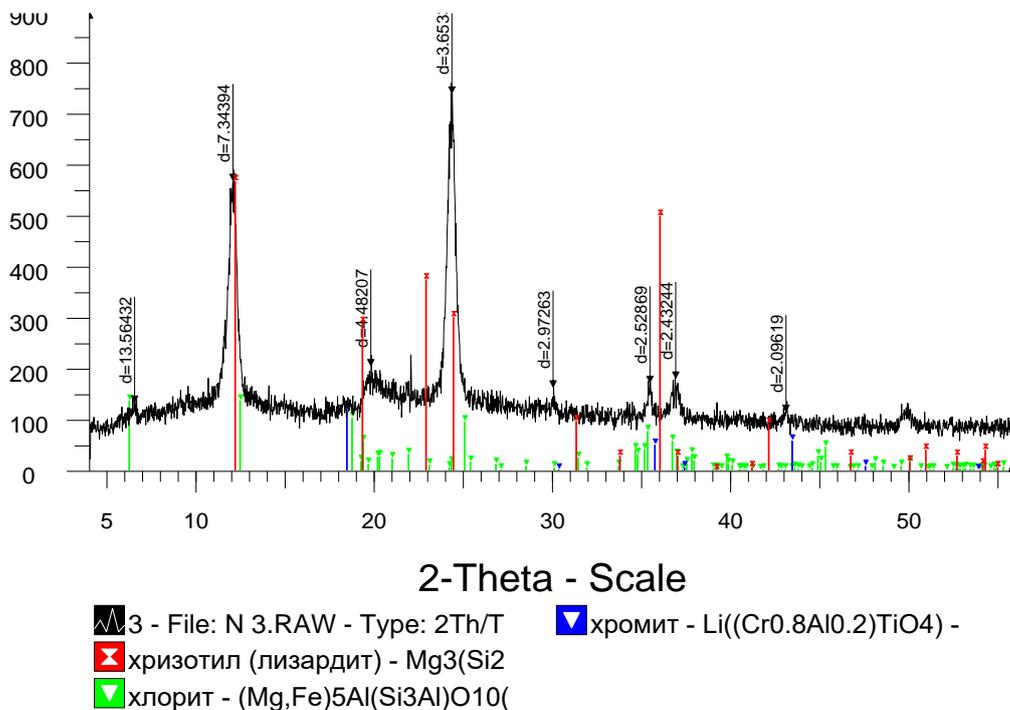


Рисунок 8. Дифрактограмма образца белой пробы: хризотил асбест
Киембаевского месторождения

Из результатов следует, что основной фазой (90 масс.%) белой пробы исходного серпентин-асбеста Киембаевского месторождения АО «Оренбургские минералы» является хризотил - $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$. Он также содержит примесь сложного алюмосиликата хлорита - $(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ (5,3 масс.%) и хромита - $Li((Cr_{0.8}Al_{0.2})TiO_4)$, 4,7 масс.% (рисунок 6, таблица 4).

Фабричные отходы производства АО «Оренбургские минералы» (серая проба) содержат хризотил или лизардит в количестве 78,1 масс.%, рудный минерал хромит – 17,3 масс.% и карбонат кальция или кальцит – 4,6 масс.% (рисунок 5, таблица 4). Это позволяет отнести данные отходы к группе серпентинита, поскольку серпентинит состоит главным образом из минералов группы серпентина и примесей карбонатов, а также рудных минералов хромита, магнетита и другие. Общая формула $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [45].

Результаты вещественного анализа подтверждают данные РФА.

Кроме того, были проведены электронно-микроскопические исследования хризотил-асбеста Киембаевского месторождения (рисунок 7), показавшие, что данная проба представляет собой достаточно тонкие (менее 1 мкм) и длинные волокна. Какие-либо другие фракции на снимке отсутствуют.

Таким образом, для дальнейших исследований практический интерес представляют как чисто волокна асбеста, так и отходы от его переработки.

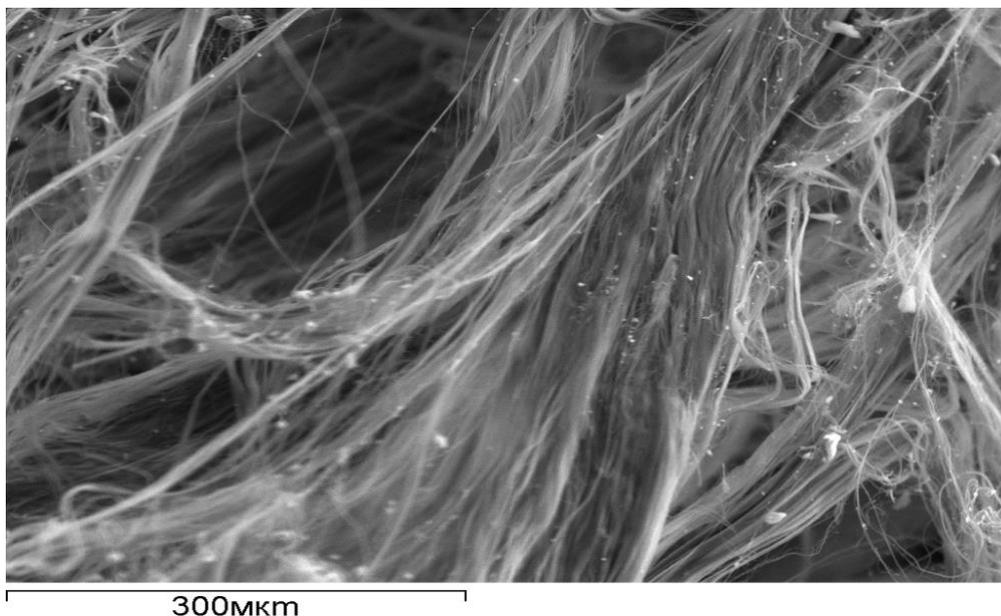


Рисунок 9. Электронно-микроскопический снимок хризотил-асбеста Кiemбаевского месторождения (АО «Оренбургские минералы»)

3.2 Исследование растворимости хризотил-асбеста и серпентинита (отходов производства) Кiemбаевского месторождения

Растворимость усредненных проб хризотил-асбеста Кiemбаевского месторождения и отходов от его переработки – серпентинита изучали при соотношении Т:Ж = 1:100 при комнатной температуре и перемешивании на шейкере в течение 30 минут в воде и в растворах соляной кислоты различной концентрации (глава 2). Полученные результаты показаны на рисунках 12-13 и в таблицах 5-6.

Для определения растворимости продукта при комнатной температуре взяла измельченные частицы исходной руды отходов производства хризотил-асбеста массой 1,000 г, добавила 10 мл, 50 мл, 100 мл соляной кислоты, добавила воды чтобы соответствовало соотношению Т:Ж = 1:100 (рисунок 10). Далее встряхивала в течение 30 минут (рисунок 11).



Рисунок 10. Экспериментальные пробы в растворах соляной кислоты



Рисунок 11. Ротационный аппарат для встряхивания в течение 30 минут

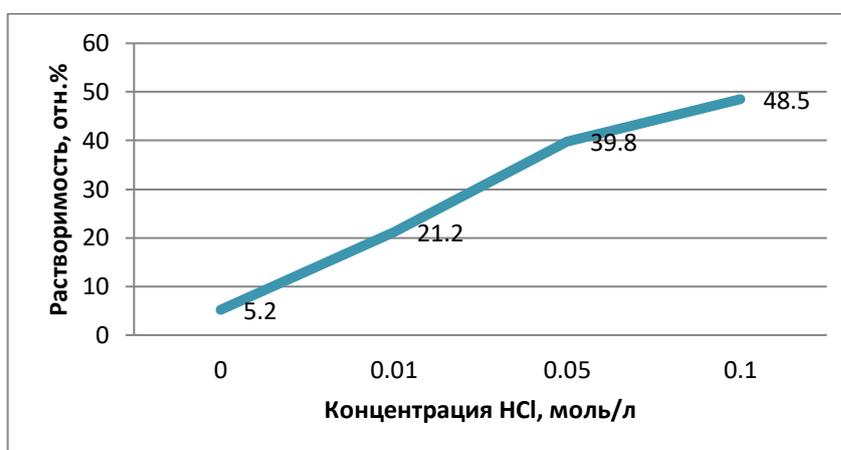


Рисунок 12. Зависимость растворимости белой пробы от концентрации соляной кислоты

Таблица 5 – Растворимость белой пробы (хризотил-асбеста) в воде и в растворах HCl

Концентрация HCl, моль/л	Масса пробы до растворения, г	Масса пробы после растворения, г	Растворимость, отн.:%
0,0	1,000	0,948	5,2
0,01	1,000	0,778	21,2
0,05	1,000	0,602	39,8
0,10	1,000	0,515	48,5

Из результатов следует, что растворимость серпентинита в воде в 2 раза ниже, чем исходного асбеста (белой пробы). В растворах соляной кислоты растворимость обеих проб увеличивается с увеличением концентрации HCl. По результатам аналитических определений в раствор переходят катионы магния: $MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$



Рисунок 13. Зависимость растворимости серпентинита (серой пробы) от концентрации HCl

Таблица 6 – Растворимость серпентинита (отходов производства АО «Оренбургские минералы») в воде и в растворах HCl

Концентрация HCl, моль/л	Масса пробы до растворения, г	Масса пробы после растворения, г	Растворимость, отн. %
0,0	1,000	0,977	2,3
0,01	1,000	0,885	11,5
0,05	1,000	0,812	18,8
0,10	1,000	0,787	21,3

Исходя из полученных результатов, для дальнейшего изучения сорбционных свойств была выбрана серпентинит (серая проба) - отходы производства асбеста Киембаевского месторождения.

3.3 Исследование сорбционных свойств серпентинита – фабричных отходов производства асбестовых материалов АО «Оренбургские минералы»

Исследования проводили в статических условиях (глава 2) с использованием в качестве сорбируемого вещества хлорное железо $FeCl_3$. Для этого готовили раствор с содержанием ионов Fe^{3+} 1 г/л. К 100 мл полученного раствора добавляли 1 г серпентинита (предполагаемого сорбента) и перемешивали на шейкере в течение 30 минут. Затем отфильтровывали осадок и в фильтрате определяли содержание ионов железа. Расчет: начальное содержание в пробе ионов Fe^{3+} = 0,108 г. По анализу после сорбции содержание ионов Fe^{3+} в фильтрате равно 0,081 г. Количество поглощенного вещества составило 0,027 г. Статическая сорбционная емкость COE равна 27 мг Fe^{3+} /г.

Для сравнения изучали сорбционную обменную емкость серпентинита, прокаленного при 500°C. К 100 мл раствора хлорида железа добавляли 1 г прокаленного серпентинита и перемешивали на шейкере в течение 30 минут. Затем отфильтровывали осадок и в фильтрате определяли содержание ионов железа. Расчет: начальное содержание в пробе ионов $Fe^{3+} = 0,108$ г. По анализу после сорбции содержания ионов Fe^{3+} в фильтрате равно 0,045 г. Количество поглощенного вещества составило 0,063 г. Статическая сорбционная емкость COE равна 63 мг $Fe^{3+}/г$, то есть увеличилась в 2,3 раза.

Из-за пандемии COVID-19 и введения карантина в Алматы дальнейшие исследования были прерваны.

Хотя полученные результаты все же предполагают возможность использования серпентинита – фабричных отходов Кiemбаевского месторождения хризотил-асбеста в качестве сорбционных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам исследований:

1. Изучен вещественный и фазовый составы волокнистой части серпентин-асбеста (белая проба) месторождения Киембаевское Оренбургской области и фабричных отходов (серая проба) от производства асбестовых материалов на их основе. Показано, что основной фазой (90 масс.%) белой пробы является хризотил - $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$, который также содержит примесь сложного алюмосиликата хлорита - $(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ (5,3 масс.%) и хромита - $Li((Cr_{0.8}Al_{0.2})TiO_4)$, 4,7 масс.%. Установлено, что фабричные отходы (серая проба) производства АО «Оренбургские минералы» можно отнести к группе серпентинита, так как по результатам комплексного анализа они содержат высокомагнезиальный силикат $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ – 78,1 масс.%, с примесью карбоната $CaCO_3$ – 4,6 масс.% и рудного минерала хромита $Li((Cr_{0.8}Al_{0.2})TiO_4)$ – 17,3 масс.%.

2. Исследована растворимость хризотил-асбеста и серпентинита месторождения Киембаевское в воде и в растворах соляной кислоты различной концентрации при комнатной температуре. Показано, что хризотил, содержащий 90 масс.% $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ более растворим как в воде, так и в растворах HCl, чем серпентинит.

3. В статических условиях на примере раствора хлорида железа $FeCl_3$ изучена сорбционная способность отходов производства асбестовых материалов Киембаевского месторождения – серпентинита и показано, что статическая обменная емкость СОЕ непрокаленного серпентинита составляет 0,027 мг Fe^{3+} /г. Термообработка его при 500°C повышает СОЕ в 2,3 раза.

Оценка полноты решения поставленных задач. Все задачи дипломной работы выполнены в полном объеме: изучен вещественный и фазовый состав исходного хризотил-асбеста Киембаевского месторождения и фабричных отходов производства асбестовых материалов, исследована их растворимость в воде и в растворах соляной кислоты различной концентрации и показана возможность использования изученных отходов в качестве сорбционного материала для очистки водных сред от тяжелых металлов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Список книг и монографий

2. Левкин Н.Д. Сорбционная очистка сточных вод гальванического производства / Безопасность жизнедеятельности, 2012. – №12. – С. 45-48.
3. Стулина Н.В. Безопасность технологического процесса при обогащении асбестосодержащей руды / Тольятти. – 2016. – 73 с.
8. Ведерников Н.Н., Полянин В.С., Романович И.Ф. Минеральное сырье. Асбест / М. Геоинформмарк. – 1999. – 41 с.
10. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые / Москва. – 2004. – С. 65-66.
12. Абишев Д.Н., Еремин Ю.П. Обогащение тонковкрапленных руд – приоритетное направление горно-металлургического комплекса / Промышленность Казахстана. – 2000. – №2. – С. 96.
14. Хасанов Р.Р. Асбестодобывающая промышленность / 2010. – №2. – С. 96-98.
17. Asbestos (chrysotile, amosite, crocidolite, tremolite, actinolite and anthophyllite) / printed in france / r. Dray. – 2012.
18. Полушкин И., Мунарбаева Б.Г. / Вестник науки Костанайского социально-технического университета имени академика Зулхарнай Алдамжар / Костанай. – 2017. -
19. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Асбест / МПР Россия. – 2007. – №37.
20. Ольга Сперанская, Ольга Цыгулева, Лидия Астанина. Асбест: реальность, проблемы, рекомендации / Украина. – 2008. – С. 4.
22. Федулова Е.В. Разработка композитного сорбционного материала для доочистки промышленных сточных вод / 2019. – С. 373-374.
23. Москвичева Е.В., Сидякин П.А., Щитов Д.В., Игнаткина Д.О. Переработка отходов производства во вторичное сырье как одно из условий обеспечения промышленной безопасности на предприятии / Вестник, вып. 37(56). Волгоград. – 2014. – С.204-211.
24. Патковская Н.А. Сорбционно-фильтрующий материал, способ его получения и способ очистки жидких сред / Патент RU 2126294 С1, 1999.
25. Хатькова А.Н., Мязин В.П., Никонов Е.А. Способ подготовки сорбционно—фильтрующего цеолитового материала / Патент RU 2234976 С2, 2004.
26. Lykins B.W., Clark R.M., Adams J.Q. Granular activated carbon for controlling THM's / Jbid. – 1988. – Vol. 80. – №5 – Pp. 85—92.
27. Сахарова А.А., Москвичева Е.В., Гончар Ю.Н., Кузьмина Т.А., Игнаткина Д.О. Очистка сточных вод с использованием смешанного реагента, полученного из нефтяного отхода / Вестник, вып. 34(53). Волгоград. – 2014. – С. 114-120.

28. Геращенко А.А., Войтюк А.А., Москвичева А.В., Игнаткина Д.О., Москвичева Е.В. Технология получения гранулированного сорбционно-фильтрующего композитного материала на основе отходов производства / Вестник. – 2017. – №49(68). – С. 110-121.
29. Грачева Е.О., Тарасова Г.И. Применение сорбентов на основе местного сырья для очистки сточных вод как фактор экологической безопасности / 2014. – №1. – С.202-205.
30. Плешивцев Д.Е., Чиковани М.С., Солдатов А.И. Локальные методы очистки сточных вод от фенола / 2013. – №8. – С. 23-27.
31. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / Л.: Химия, 1982. – 168 с.
32. Свергузова С.В., Свергузова Ж.А., Тарасова Г.И. Эффективная очистка сточных вод как фактор экологической безопасности жизнедеятельности / 2010. – №10. – С. 36-38.
33. Тарасов В.В., Грачева Е.О., Тарасова Г.И. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью нового сорбента / Харьков. – 2014. – 92 с.
34. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Асбест. / ФГУ ГКЗ Москва. – 2007. – 34 с.
35. Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых / МПР Россия. – 2007. – №37.
36. Сборник докладов и каталог второй всероссийской конференции «Реконструкция Энергетики – 2010» / Москва, 2010. – 216 с.
37. Булдаков С.И., Дедюхин А.Ю. Перспективы и проблемы использования отходов производства асбеста для дорожного строительства / Вестник, Москва. – 2008. – №3. – С. 115-117.
38. Армирование асфальтобетонных покрытий при строительстве и реконструкция дорожных одежд / Автомобильные дороги. ЦБНТИ Минавтодора. – М.: 1990. – Вып. 5. – С. 24-26.
39. Сирютник В.В., Крашенинин Е.Ю. Отчет о результатах строительства и обследования опытного участка дорожной одежды с армированием асфальтобетонным покрытием / Омск: Сиб-ДИ, 2004. – 29 с.
40. Рацен В.З., Стрельникова В.Я., Коломийцев В.В. Отходы переработки асбестосодержащих руд и их особенности как минерального материала для дорожного строительства / Урал, 2005 – 83 с.
41. Рекомендации по использованию местных минеральных порошков для производства холодных асфальтобетонных смесей из асбестовых отходов.
43. Петров В.П. Рассказы о трех необычных минералах / Изд. Недра, Москва. – 1978. – 176 с.
42. Есенкова Н.П., Михалькова А.И., Бачерникова С.Г. Нетканые материалы для решения экологических проблем на предприятиях энергетики / Москва, 2010. – 107 с.
43. Sobgaida N.A., Ol'shanskaya L.N., Nikitina I.V. Fiber and carbon materials for removing oil products from effluent / Chemical and Petroleum Engineering. – 2008. – Vol. 44. – Pp. 41—44.

44. Curds C.R., Hawkes H.A. Ecological Aspects of Used-water Treatment / London: Academic Press. – 1975. – 237 p.
45. Шуман В. Мир камня / Горные породы и минералы. – М.: Мир, 1986, - С.134.
46. Калинин Д.В., Денискина Н.Д., Лохова Г.Г. Амфиболовые асбесты их синтез и генезис в природе / Изд. Наука, Новосибирск. – 1975. – 93с.
47. Милинчук В.К., Шилина А.С. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклеидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента / Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Вып. 2. – С. 237-245.
48. Ушкевич К.И. Внешнеэкономические связи Оренбургской области на современном этапе // Оренбург, 2012. – Вып. 11. – С. 72-76.
49. Прокофьева В.В., Крамар Л.Я., Черных Т.Н., Орлов А.А. Применение серпентинитовых отходов добычи хризотил асбеста в производстве строительных материалов // Урал, 2011. – Вып. 2. – С. 14-16.

Список периодических изданий

1. Некрасова А.А., Привалов Д.М., Привалова Н.М., Двадненко М.В. Исследование сорбционных свойств фильтрующих материалов / Электронный научный журнал. 2017. – №126. – С. 266-275.
7. Ведерников Н.Н. Геологические модели и парагенезис месторождений полезных ископаемых на примере месторождения асбеста // ВИЭМС, Москва, 1993. – Вып. 3. – 148 с.
16. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые / Москва. – 2004. – С. 79.
21. Ольга Сперанская, Ольга Цыгулева, Лидия Астанина. Асбест: реальность, проблемы, рекомендации / Украина. – 2008. – С. 11-12.
50. Золоев К.К., Шмаина М.Я., Чемякин В.И., Башта К.Г. Поиски, разведка и промышленная оценка месторождения хризотил асбеста // Москва, 1979. – 94 с.
51. Студенцов В.В., Клец А. Горно металлургический комплекс Республики Казахстан: анализ, запасы, технологии // Алматы, 1997. – 78 с.

Список ссылок в интернете

4. АО «Оренбургские минералы». <https://ibprom.ru/orenburgskiemineraly>. Дата посещения: 06.02.2020
5. Структура предприятия. <http://orenmin.ru/kombinat/structure>. Дата посещения: 06.02.2020
6. Общие технические условия. Асбест хризотилковый – хризотил. ГОСТ 12871-93. – 1996. <http://docs.cntd.ru/document/gost-12871-93>. Дата посещения: 09.02.2020
9. <https://ogneypor.ru/info-czentr/stati/asbest-mineral-iz-klassa-silikatov>. Дата посещения: 13.02.2020

11. Глава 5. Асбест. <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1172887&uri.htm>.
Дата посещения: 08.02.2020

13. «Асбест», реферат-доклад. Уральская государственная горно-геологическая академия, Горно-механический факультет, Кафедра горной механики, http://revolution.allbest.ru/geology/00002047_1.html. Дата посещения: 08.02.2020

15. «Асбест», Центр водных технологий, <http://www.water.ru/bz/param/asbestos-new.shtml> . Дата посещения: 05.02.2020