

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И.Сатпаева
СЭТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТИ

Институт химических и биологических технологий

Мизерин Серик Берикпаевич

Получение и исследование свойств новых кремнефосфатных материалов на
основе вскрышных пород месторождения Жайрем

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Специальность 6М072000
«Химическая технология неорганических веществ»

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И.Сатпаева
СЭТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТИ

Институт химических и биологических технологий

УДК 622.771:661.152

На правах рукописи

Мизерин Серик Берикпаевич

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание степени магистра

Название диссертации «Получение и исследование свойств новых кремнефосфатных материалов на основе вскрышных пород месторождения Жайрем»

Направление подготовки 6М072000 – Химическая технология неорганических веществ

Научный руководитель
д.т.н., доцент

 Капралова В.И.

« 30 » июня 2020 г.

Рецензент

Д.х.н., доцент

 Елигбаева Г.Ж.

« 04 » августа 2020 г.

Нормоконтролер

Д.т.н., доцент

 Капралова В.И.

« 30 » июня 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой ХП и ПЭ

к.т.н., доцент

 Кубекова Ш.Н.

« 10 » августа 2020 г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И.Сатпаева
СЭТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТИ

Институт химических и биологических технологий
Кафедра химических процессов и промышленной экологии

6M072000 – Химическая технология неорганических веществ

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой ХП и ПЭ

к.т.н., доцент



Кубекова Ш.Н.

« 10 » августа 2020 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Мизерину Серику Берикпаевичу

Тема: «Получение и исследование свойств новых кремнефосфатных материалов на основе вскрышных пород месторождения Жайрем»

Утверждена приказом ректора № 1226-м от « 31 » октября 2018 г.

Срок сдачи законченной диссертации « 30 » июня 2020 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: данные полученные в ходе прохождения научно-исследовательской работы магистранта

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) исследование вещественного и фазового состава вскрышных пород марганцевой руды месторождения Жайрем;

б) синтез кислотно-термическим методом кремнефосфатных материалов на основе вскрышных пород м.Жайрем;

в) изучение свойств синтезированных продуктов и определение областей их использования.

Рекомендуемая основная литература:

1. Гладун В. Д., Андреева Н. Н., Акатьева Л. В., Драгина О. Г. Неорганические адсорбенты из техногенных отходов для очистки сточных вод промышленных предприятий // Экол. и пром-сть России. - 2000. - №5. - С. 17-20.




2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор. Анализ литературных данных по переработке отходов добычи рудного сырья на неорганические материалы	05.12.2019	Выполнено
Экспериментальная часть. Произвести необходимые лабораторные исследования, касающиеся темы диссертации	30.05.2020	Выполнено
Подготовка магистерской диссертации к печати	30.06.2020	Выполнено


Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты, Ф.И.О (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	д.т.н., доцент Капралова В.И.	12.03.2020	
Экспериментальная часть	д.т.н., доцент Капралова В.И.	20.05.2020	
Нормоконтролер	Д.т.н., доцент Капралова В.И.	30.06.2020	

Научный руководитель 
(подпись)

Капралова В.И.

Задание принял к исполнению обучающийся 
(подпись)

Мизерин С.Б.

Дата

31» октября 2018 г.

АНДАТПА

Бұл магистрлік диссертация тапсырма, кіріспе, 3 бөлім, қорытынды, библиография және қосымшадан тұрады. Жұмыс 58 беттен, мәтінмен 17 беттен, 7 кестеден тұрады. Пайдаланылған әдебиеттер тізімінде 108 тақырып бар.

Бұл магистрлік диссертацияда Жәйрем марганец кені кен орнындағы артық тау жыныстарының материалдық және фазалық құрамы зерттелген. Жәйрем кен орнынан асып түсетін тау жыныстары негізінде бөлме температурасында қышқыл-термиялық әдіспен бірқатар өнімдер синтезделді, 200°C; 400°C және 600°C. Кальцийлеу температурасының жоғарылауымен газ фазасындағы ысыраптардың жоғарылауы (гигроскопиялық және химиялық байланысқан судың жоғалуы, CO₂ шығарылуымен карбонаттардың жойылуы) байқалады.

Заманауи аспаптық талдау әдістерін қолдану арқылы (IRS, XRD, электронды зондты талдау) алынған өнімдердің құрамы зерттелді және синтездің бірінші кезеңінде бөлме температурасында кальций дигидромонофосфаттары, сонымен қатар IRS сәйкес кремнийдің дифосфаты түзілетіні анықталды. Синтез температурасының 400°C және 600°C дейін жоғарылауы монофосфаттардың полимер формаларына айналуына әкеледі.

Алынған өнімдердің суда ерігіштігі зерттеліп, ерігіштіктің синтез температурасына тәуелділігі 200°C температурада кальцийленген үлгі үшін максималды ерігіштігі бар экстремалды сипатқа ие екендігі анықталды. Қыздыру температурасының 400°C-қа дейін, тіпті 600°C-қа дейін жоғарылауы өнімдердің ерігіштігін төмендетеді. Қышқылдық активтендіру 600°C синтезделген кремнефосфаттың ерігіштігін төмендететіні көрсетілген.

Қышқылмен өңдеуге дейін және одан кейін 600°C температурада кальциленген өнімнің механикалық беріктігі зерттелген. Кремнефосфат өнімінің механикалық беріктігі қышқылмен өңделгенге дейін және өңдеуден кейін іс жүзінде өзгермейтіні анықталды.

Синтезделген өнімнің сорбциялық қуаттылығы феррохлориді модельді ерітінділерінде статикалық жағдайда зерттелді және қышқылдың активтенуіне дейінгі және кейінгі өнімнің жалпы кеуек мөлшері анықталды. Декатионирлеу $\text{coe} = 0,2800 \text{ мг Fe}^{3+}/\text{г}$ (қышқыл активтенгенге дейін) $\text{COE} = 0,3843 \text{ мг Fe}^{3+}/\text{г}$ ерітіндісіндегі темір катиондарына қатысты кеуектердің жалпы көлемін де, статикалық сорбциялық сыйымдылықты да арттыратыны көрсетілген.

АННОТАЦИЯ

Данная магистерская диссертация состоит из задания, введения, экспериментальной части из 3-х глав, заключения, списка источников и приложения. Работа изложена на 58 страницах машинописного текста, включает 17 рисунков, 7 таблиц. Список литературы содержит 108 наименований.

Объектом исследования являются вскрышные породы месторождения марганцевой руды Жайрем.

На основе вскрышных пород месторождения Жайрем кислотнотермическим способом синтезирован ряд продуктов при комнатной температуре, 200°C; 400°C и 600°C. Показано, что с повышением температуры прокаливания увеличиваются потери в газовую фазу (потеря гигроскопической и химически связанной воды, разрушение карбонатов с выделением CO₂).

С использованием современных инструментальных методов анализа (ИКС, РФА, электронно-зондовый анализ) изучен вещественный и фазовый состав исходных вскрышных пород и продуктов на их основе и установлено, что на первой стадии синтеза при комнатной температуре образуются дигидромонофосфаты кальция, а также, по данным ИКС дифосфат кремния. Увеличение температуры синтеза до 400 °C и 600°C приводит к конверсии монофосфатов в полимерные формы.

Изучена водная растворимость полученных продуктов и показано, что зависимость растворимости от температуры синтеза носит экстремальный характер с максимумом растворимости для образца, прокаленного при 200°C. Увеличение температуры прокаливания до 400° и тем более до 600°C снижает растворимость продуктов. Показано, что кислотная активация снижает растворимость кремнефосфата, синтезированного при 600°C.

Изучена механическая прочность продукта, прокаленного при 600°C до и после кислотной обработки. Установлено, что механическая прочность кремнефосфатного продукта до обработки кислотой и после обработки практически не меняется.

В статических условиях на модельных растворах хлорида железа изучена сорбционная емкость синтезированного продукта, а также определен суммарный объем пор продукта до и после кислотной активации. Показано, что декатионирование увеличивает как суммарный объем пор, так и статическую сорбционную емкость по отношению к катионам железа в растворе с COE = 0,2800 мг Fe³⁺/г (до кислотной активации) до COE = 0,3843 мг Fe³⁺/г.

ANNOTATION

This master's thesis consists of a task, an introduction, 3 chapters, a conclusion, a bibliography and application. The work is presented on 58 pages of typewritten text, includes 17 figures, 7 tables. The list of references contains 108 titles.

In this master's thesis, the material and phase composition of the overburden of the Zhairem manganese ore deposit was studied.

On the basis of overburden rocks from the Zhairem deposit, a number of products were synthesized by the acid-thermal method at room temperature, 200°C; 400°C and 600°C. It is shown that with an increase in the calcination temperature, the losses in the gas phase increase (loss of hygroscopic and chemically bound water, destruction of carbonates with the release of CO₂).

Using modern instrumental methods of analysis (IRS, XRD, electron probe analysis), the composition of the obtained products was studied and it was found that at the first stage of the synthesis at room temperature dihydromonophosphates of calcium are formed, as well as, according to IRS, diphosphate of silicon. An increase in the synthesis temperature to 400°C and 600°C leads to the conversion of monophosphates into polymer forms.

The water solubility of the obtained products has been studied and it has been shown that the dependence of the solubility on the synthesis temperature has an extreme character with a maximum solubility for the sample calcined at 200°C. An increase in the calcination temperature to 400°C and even more to 600°C reduces the solubility of the products. It was shown that acid activation reduces the solubility of silicophosphate synthesized at 600°C.

The mechanical strength of the product calcined at 600°C before and after acid treatment has been studied. It was found that the mechanical strength of the silicophosphate product before acid treatment and after treatment practically does not change.

The sorption capacity of the synthesized product was studied under static conditions on model solutions of ferric chloride, and the total pore volume of the product before and after acid activation was determined. It was shown that decationation increases both the total pore volume and the static sorption capacity with respect to iron cations in a solution with COE = 0.2800 mg Fe³⁺/g (before acid activation) to COE = 0.3843 mg Fe³⁺/g.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	9
1 Литературный обзор	12
1.1 Природные неорганические сорбенты	12
1.2 Синтетические неорганические адсорбенты и способы их получения	12
1.3 Использование техногенных отходов в процессах получения неорганических сорбционных материалов	14
1.4 Характеристика марганцево-рудной базы стран мира и Казахстана	20
1.5 Производство минеральных удобрений на основе техногенных отходов	24
1.6 Выводы из литературного обзора	27
2 Методики и методы проведения исследований	29
2.1 Характеристика объектов исследований и методы анализа	29
2.2 Методики проведения экспериментов	30
3 Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов	32
3.1 Исследование вещественного и фазового состава технологической пробы вскрышных пород месторождения Жайрем	32
3.2 Синтез кремнефосфатных пористых материалов кислотнотермическим методом	34
3.3 Исследование свойств продуктов, синтезированных на основе вскрышных пород месторождения Жайрем	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	46
Перечень сокращений	48
Перечень терминов	49
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	50
ПРИЛОЖЕНИЯ	59

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. Проблема очистки сточных вод промышленных предприятий является наиболее актуальной проблемой современности. Одной из перспективных технологий очистки сточных вод является сорбционная [1-5]. Сорбционные процессы используются в различных отраслях промышленности для заключительной очистки или доочистки производственных сточных вод, а также в процессах разделения или концентрирования элементов из водных растворов. Сорбционная технология позволяет обеспечивать требуемое качество воды в оборотных системах водоснабжения и санитарно-гигиенические нормативы при сбросе сточных вод в водоемы в случаях общей очистки.

Преимуществами сорбционной технологии являются относительно несложное и доступное технологическое оборудование, извлечение загрязнителей воды различной природы и концентрации, возможность автоматизации процесса очистки [1-5].

В качестве сорбентов используются разные искусственные и естественные пористые материалы, которые имеют развитую или специфическую поверхность: золы, коксовая мелочь, торф, силикагели, алюмогели, активные глины, пенополистирол и другие [6-9]. Угли разных марок являются наиболее эффективными сорбентами. Высокая стоимость, пожароопасность и проблемы регенерации для применения активных углей являются экономически невыгодным.

В настоящее время большой практический интерес как сорбционные материалы приобретают неорганические синтетические силикатные или алюмосиликатные сорбенты, которые более устойчивы к агрессивным химическим средам, высоким температурам, обладают высокой удельной поверхностью и характеризуются относительной дешевизной по сравнению с органическими материалами. К тому же технологические характеристики синтетических неорганических сорбентов можно гибко регулировать в процессе синтеза как соотношением исходных компонентов, так и путем ввода различных модифицирующих добавок [10].

Исходным кремнийсодержащим сырьем для получения неорганических синтетических силикатных сорбентов как правило являются чистые оксиды или соли, что увеличивает себестоимость их производства. Процесс получения таких сорбционных материалов является многостадийным и в большинстве случаев состоит из таких технологических операций как гидротермальная кристаллизация, осаждение, фильтрация, промывка, сушка, прокалка. Поэтому разработка новых сорбционных материалов на основе не утилизируемых в настоящее время кремнийсодержащих отходов добычи рудного сырья и, в частности, вскрышных пород, позволяют обеспечить удешевление производства и позволяют сократить число технологических операций и обеспечить высокую степень очистки воды, являющейся наиважнейшей актуальной задачей.

Вскрышные породы – это горные породы, покрывающие месторождения полезных ископаемых и удаляемые в отвал в ходе открытых горных пород при устройстве карьеров, позволяющих добывать минеральное сырье открытым способом [11].

Казахстан обладает огромными запасами различного рудного сырья, при этом многие месторождения разрабатываются путем устройства карьеров и, таким образом, в регионах расположения таких карьеров скопились огромные запасы не утилизируемых вскрышных пород, занимающих большие площади под их депонирование и оказывающих негативное влияние на окружающую среду.

Состав вскрышных и вмещающих пород полиметаллического сырья довольно разнообразен и в основном представлен нерудными минералами, такими как сланцы, кварциты, глины, известняки, граниты, основными компонентами которых являются соединения кремния, поэтому одним из основных направлений переработки данных отходов в настоящее время является производство вяжущих и строительных материалов [11].

Тем не менее, исследование возможности переработки вскрышных пород на новые неорганические материалы является актуальной задачей, решение которой позволит не только организовать новые производства и расширить ассортимент химической продукции Казахстана, но и улучшить экологическую ситуацию в регионах расположения предприятий горнодобывающего комплекса.

Одним из крупных промышленных предприятий нашей Республики по добыче марганцевой руды открытым способом является Жайремский горно-обогатительный комбинат, введенный в строй в 1972 году для освоения месторождений железо-марганцевых и барит-полиметаллических руд Атасуйского рудного района [12]. Добыча марганцевой руды ведется только открытым способом, что привело к образованию большого количества отвалов вскрышных пород, которые практически не утилизируются.

Исходя из изложенного, целью данной магистерской диссертации является изучение возможности получения и исследование свойств новых кремнефосфатных материалов на основе вскрышных пород месторождения Жайрем и определение областей их использования.

Объектом исследования данной работы являлись вскрышные породы месторождения Жайрем.

В работе предполагается решить следующие задачи:

- изучить вещественный и фазовый состав вскрышных пород месторождения Жайрем;
- получить на основе вскрышных пород месторождения Жайрем новые неорганические материалы кислотно-термическим методом;
- исследовать растворимость и свойства синтезированных новых кремнефосфатных материалов и определить области их применения.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые в Казахстане был изучен фазовый и вещественный состав вскрышных пород марганцевых руд

месторождения Жайрем, на основе которых синтезированы новые кремнефосфатные материалы, изучены их свойства и показана возможность их применения в качестве возможных сорбентов для очистки водных сред.

Результаты работы апробированы на международной научно-методической конференции «Современное состояние и перспективы развития современной науки и образования».

Была опубликована статья:

Мизерин С.Б. «Исследование возможности получения новых силико-фосфатных материалов на основе вскрышных пород месторождения Жайрем»/Сборник статей международной научно-методической конференции «Современное состояние и перспективы развития современной науки и образования». – Петрозаводск, 13 февраля 2020. – С.106-109.

1 Литературный обзор

1.1 Природные неорганические сорбенты

Природные алюмосиликаты, такие как, каолины, глины и бентониты, из давних времен применяются в качестве сорбентов в самых различных областях хозяйства [12-14, 16-18]. Отбельные земли – это их названия в научной литературе. Главная задача для всех этих сорбентов – это улучшение качества продукта, в том числе, избавление от нежелательных примесей, влияющие на товарные характеристики, такие как: запах, цвет и срок хранения. Огромное применение природных неорганических сорбентов, связано с тем, что они имеют не только дешевизну, но и наличие в своем составе большого набора химических микроэлементов. Кроме Al, Si и O₂ - это Be, Ca, Mg, Калий, Tl и пр. Помимо этого, указанные выше элементы образуют очень разнообразный спектр кристаллических фаз, таких как: каолинит, кварц, монтмориллонит, цеолиты и многие другие [13-15, 19]. Все это вместе взятое указывает на наличие в частицах центров разной физико-химической природы, способность к ионному обмену и к катализу [20-21]. Но, природные алюмосиликаты по некоторым показателям уступают синтетическим сорбентам [22]. К таким показателям можно отнести низкую удельную поверхность и непостоянство химического и кристаллического составов, которые находятся в одном месторождения. Для того, чтобы улучшить свойства природных сорбентов применяют различные способы, такие как: термическое, механическое активирование, химическое модифицирование и т.п. [7-8, 23-24, 30-32].

Авторами [7-8, 25-29] проведены систематические исследования таких природных сорбентов, как шанканайского цеолиты - наиболее крупного месторождения в Республике Казахстан, который расположен в Алматинской области, Талдыкорганском районе. Ими показано, что химическое модифицирование или кислотная активация несколько увеличивает сорбционные свойства природного цеолита [25]. Более существенное влияние оказывает термическое модифицирование: при прокаливании цеолита в течение 30 минут при 400°C его адсорбционная способность увеличивается в 1,35-2,3 раз [27]. Еще большее влияние на сорбционные свойства оказывает модифицирование органическими реагентами, в частности, хитозаном [33].

1.2 Синтетические неорганические адсорбенты и способы их получения

В настоящее время одним из актуальных направлений сорбционной технологии является синтез неорганических сорбционных материалов, которые широко используются в водоподготовке, экологии, радиохимии, переработке жидких и твердых радиационных отходов, а также в концентрировании редких металлов. К таким сорбентам относятся гидроксид титана, гидроксид циркония, гидроксид олова и гидроксид железа, фосфаты, кремнефосфаты и фосфоро-

молибдаты многовалентных элементов, ферроцианид-содержащие материалы. Фактически все синтетические неорганические материалы составлены из частиц крупностью 10-100 нанометров, что позволяет отнести их к нано-материалам.

Известен способ получения неорганических сорбентов [34], включающий обработку пористого носителя, выбранного из активированного угля, кремневого порошка, или силикагеля водной суспензией сорбционно активного нерастворимого соединения, состоящего из следующего ряда: $Al_2(SO_4)_3$, $Ni_2[Fe(CN)_6]$, $CuSO_4$, под воздействием ультразвукового излучения при мощности 50 - 200 Вт и с частотой 22 - 60 кГц при температуре от 70 до 90°C. При пропускании ультразвука в носителе происходит увеличение объема капиллярной структуры, при этом происходит удаление газовых пробок и образуются новые поры из капилляров. При повышении температуры до 70-90°C увеличивается скорость процессы [34].

Известен способ получения нанокompозитных неорганических сорбентов на основе переходных $[Fe(CN)_6]^-$ металлов, которые включают переработку пористых носителей растворами солей переходных металлов, затем при помощи растворов ферроцианидов металлов I группы, приводят к получению на поверхности носителей слоев ферроцианидов переходных металлов [35]. Нерастворимые $[Fe(CN)_6]^-$ переходных металлов имеют свою отдельную кристаллическую ячейку около 1 нанометра, которая имеет большую специфичность к ионам Cs, прочно удерживающая их в порах кристаллической решетки, и высоко применяются для извлечения радионуклидов Cs при переработке ЖРО - жидких радиоактивных отходов.

Также известны способы получения наносорбентов на основе гидроксидов титана, олова и циркония, включающие электролитическое получение зольей данных металлов, диспергирование зольей в раствор аммиака, отмывку и сушку полученного материала [36].

Известен способ получения гранулированных наносорбентов, включающий нанесение на носитель (глауконит) сорбционно активного нановещества (терморасширенный углерод) и облучение полученной смеси инфракрасным и СВЧ излучением [37]. У данного способа имеется недостаток многостадийность процесса, трудность аппаратного тспользования, а также применение дорогой электроэнергии для высокотемпературной обработки материала (до 1000°C), что сводит к резкому уменьшению сорбционной поверхности материала и, к ухудшению сорбционных свойств. Помимо этого, данным способом нельзя получать неорганические сорбенты на основе гидроокислов, сульфидов, ферроцианидов и других металлов, из-за того, что при температуре выше 150°C начинается их разрушение [40].

В статье [38] рассмотрен новый неорганический сорбционный материал, предназначенный для очистки воды от ионов CrO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgI_4]^{4-}$, которая проводится при совместном осаждении гидроксида магния и алюминия с использованием золь-геля. Данный сорбент способен поглощать ионы хрома (VI) за счет обмена, как с поверхностными, так и межслоевыми ОН-

группами совместного осажденного гидроксида. Данный сорбент эффективно применять для очистки сточных вод, содержащих ионы Cr^{6+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

В АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» (РК) в течение ряда лет ведутся работы по синтезу и исследованию свойств новых кремнефосфатных сорбентов. В работах [2, 41-42] были изучены пористые материалы в системах « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ » и « $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ », где в качестве кремнийсодержащего продукта использовался раствор трисиликата натрия, так называемое жидкое стекло. Однако, присутствие натриевых солей в полученных продуктах увеличивало растворимость, что затрудняло использование этих материалов в процессах сорбционной очистки воды. В последующих исследованиях натриевые силикаты были заменены на менее растворимые силикаты двух- и трехвалентных металлов [43-44], что привело к появлению в составе продукта геля кремниевой кислоты, соосаждающегося вместе с гидрофосфатом кальция. Термообработка продуктов соосаждения приводит к получению плохорастворимых пористых кремнефосфатов. При этом оптимальными составами следует считать образцы, синтезированные на основе смеси силикагеля, полученного введением в силикатную матрицу дигидрофосфата кальция и дигидрофосфата магния при соотношении $\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2=(0,5\div 1,5):1$, термообработанного при 700°C .

1.3 Использование техногенных отходов в процессах получения неорганических сорбционных материалов

Для снижения себестоимости синтетических неорганических сорбентов многие исследователи предлагают в качестве исходного сырья использовать различные промышленные ресурсы. Так, авторами [45] для создания сорбционного материала использовался гальваношлак. В качестве связующего материала использовали полимеры в процентном соотношении: гальваношлак - 75-83 %, полимеры-17-25 %. Полученный пористый материал позволяет проводить очистку сточных вод до уровня ПДК.

Авторы [46] в качестве сорбента используют металлургический шлак, являющийся отходом сталеплавильной промышленности. В результате микроструктурных исследований обнаружены трещины и различные дефекты, которые говорят о высоких сорбционных свойствах шлака. Эффективность очистки увеличивается за счет адсорбции фосфат-ионов на пористой структуре шлака.

Авторами [47-49] получен сорбционный материал для очистки воды от радионуклидов и ионов тяжелых металлов на основе твердых отходов гальванических производств. В качестве полимерных связующих использовали карбоцепной жесткий поливинилхлорид, ацетат целлюлозы, а также АБС-пластик, содержащий 5,25 % бутадиен-стирольного каучука, 15 – 30 % акрилонитрила (остальное – стирол).

Авторы [50] ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат», изучив на протяжении долгих лет физико-химические свойства веществ, составляющих шлаковый отвал, нашли у дешевого шлакового материала на основе $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (силикат 2-х кальцевый) высокие сорбционные свойства по отношению к ряду тяжелых металлов. Изучив, ученые пришли к выводу, что материал показал высокие сорбционные и десорбционные свойства по отношению к модельным растворам тяжелых металлов. Продемонстрировано отличие способа десорбции микроэлементов данным веществом от механизма сорбции ионов. Получено, что процесс осуществляется не по обменному механизму за счет увеличением рН раствора, частично растворяя компоненты сорбционного материала.

Силикагель - высушенный гель, образующийся из перенасыщенных растворов кремниевых кислот ($n\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$) при рН 5 - 6. Применяется как твёрдый гидрофильный сорбент. Силикагели используются в виде зерен диаметром 0,2 - 7 мм. Их сорбционные свойства зависят от структуры, а для таких веществ, как вода, метиловый спирт и т.д., также от степени дегидратации поверхности. Силикагели являются более однородными пористыми сорбентами по сравнению с активированными углями. В зависимости от величины пор они бывают мелкопористые и крупнопористые. Силикагели применяются главным образом, как поглотители паров воды из газов смеси. Количество поглощаемой воды силикагелем достигает 50% от его массы. Достоинством силикагелей является то, что они выдерживают сравнительно высокие температуры [51].

Авторами [52] воплощен способ получения гранулированного сорбента с содержанием серы, полученный способом поликонденсации С1 органических отходов получения эпихлоргидрина с Na_2S_n на поверхности золошлаковых частиц теплоэлектроцентрали, что способствует получению гранулированного сорбционного материала. Основные физико-химические и сорбционные свойства новых сорбционных материалов показали неоднородность пористой структуры исследуемых сорбентов. У серосодержащего сорбента микропористость золо-шлакового материала намного ниже.

Авторами [53] на основе анализа состояния исследований и опыта применения природных и синтетических сорбентов выделены минеральные вещества, которые могут представлять практический интерес для энергетической сферы. К таким сорбентам относятся материалы на основе техногенных отходов крупнотоннажного производства. В качестве объектов исследования определены зола (унос) от сжигания значимых для российской теплоэнергетики кузнецких и канско-ачинских углей, и углистые аргиллиты, являющиеся специфичными ископаемыми породами Кемеровской области. Поставлена задача изучения их сорбционных свойств относительно загрязнителей окружающей среды, характерных для большой и малой энергетики: оксиды азота, серы и разливы нефтепродуктов. В качестве эталона для сравнения выбран широко известный своими уникальными свойствами

природный цеолит Холинского месторождения, который более полно оттестирован в подобных процессах.

Проведен теоретический анализ кинетики и других физических основ адсорбции, необходимых для обоснования технологических параметров ведения сорбции, выявлены задачи исследования характеристик сорбции для рекомендаций по технологии дальнейшего использования вышеуказанных сорбентов. Показано, что большинство уравнений, описывающих процессы адсорбции, сводится к определению разного рода констант, которые находятся только опытным путем. Это позволило определить требования к содержанию исследований [53].

Авторами [54] аргументированы способы освоения сорбционных свойств по отношению к высокомолекулярным соединениям всевозможных классов: флуоресцентный, хроматографический, капиллярный электрофорез и обозначение содержания общего углерода, разрешающие вычислить восприимчивость органических сорбатов в обширных промежутках концентраций. Главными принципами оптимального потребления шлаков в способе абсорбентов для очистки сточных вод рассматриваются: отсутствие радиоактивных компонентов, присутствие в составе алюмосиликатов магния и алюмосиликатов кальция, нахождение аморфного состояния вещества, пористой или слоистой структуры шлаков, соответствие требованиям нормам радиационной безопасности. Основным из данных принципов соотношения шлаков ПНФК предприятия FeNi, НЗФ 69 – изготовление сплава Железо-Кремний-Марганец и гранулированный доменный шлак, размером больше 10 мм белого оттенка, их сорбционные свойства необходимо обследовать.

Нынешняя социально-экономическая ситуация в Казахстане предопределяет первостепенное использование угольных сорбентов для задач водоочистки и водоподготовки [55]. Модернизация новейших видов каменноугольных сорбентов необходима для соединения с постепенным формированием методик регенерации выработанных сорбентов [56]. В последнее время круг реактивов для вытягивания захламляющих веществ из водной среды увеличивается, для этих задач применяются вторичные минеральные энергоресурсы [57]. К шлаковым сорбентам предъявляются очередные условия: высокая сорбционная способность и емкость по отношению к поглощаемым сорбатам; относительно высокая проводимость и фильтрующая способность, имеющаяся при переработке огромных объемов воды; невысокий показатель десорбции при влиянии естественных факторов. К одним из амбициозных видов отходов относятся сталелитейные и ферросплавные шлаки. Высокопроизводительные оксигидратные сорбенты, которые содержат гидроксид железа и гидроксид алюминия, были получены из шлаков ферросплавных предприятий. Наилучшие показатели по очистке сточных вод от катионов тяжелых металлов были получены путем внедрения шлаков феррохромов.

В работах [58, 59] произведены изучения сорбционных свойств шлама. Результат чистки фосфат содержащих растворов с помощью шлака может достигнуть около 90% для сточной, распределяющейся на водоочистные строения, и 80% – для воды после вторичных истоков. Шлак характеризуется многоцелевой структурой, которая обладает способностью отчищать сточные воды от больших засоряющих факторов: синтетические поверхностно-активные вещества, соединений металлов. При чистке воды, распределяющейся на первую очередь, результат чистки достигает 75 % для Zn и 52 % – для Ni.

Авторами [60] продемонстрирована высокая результативность сорбции шламом ОЭМК ионов железа (II, III), цинка. Отходы сталелитейного предприятия могут сорбировать из сточных вод ионы свинца, железа (II, III), цинка, фосфат ионы, сульфид ионы, аммоний ионы, понижать величину БПК и ХПК [61-62]. Авторами продемонстрирована [63-64] экспертная соляно-кислотная активация электросталеплавильного шлака и выработаны методики по употреблению полученного после сорбции осадка в виде микроскопического удобрения. Продемонстрирована необходимость сорбции ионов хрома сталеплавильной пылью. Окалина от прокатки металла описывается, как высокопроизводительный сорбент для катионов Cu [65].

Выработана [66] сорбционная методика извлечения Cu из сточных вод гранулированными дисульфат железными огарками. В итоге сорбции получен концентрат, продуцирующий почти 5% Cu, что разрешает применить его в изготовлении Cu. Методики очистки воды от токсинов и тяжелых металлов могут быть построены на сорбционных особенностях концентрирования с применением шлаковых сорбентах. Исследуя физические и химические свойства шлаковых веществ, эксперты заметили у γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ высочайшие сорбционные особенности по отношению к ряду тяжелых металлов. Материал явил выраженную селективность по отношению к долговечным токсинам. Результативность их вытягивания из техногенных вод насчитывает почти 100%. Добывание неорганических сорбционных материалов класса трудных $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ реален, в следствии того, что получается высокопроизводительная обработка шлаков железоплавильного предприятия в технологически приемлемые продукты. Физический и химический способы синтеза содержит пересмотр хрома из силикатных шлаков и преобразование силикатных шлаков в 2-х, 3-х силикат кальция, который применяется для производства цемента.

Отвалы и другие шламы сталелитейного предприятия рассматриваются неплохими сорбентами, так как в их состав входят различные кремниевые кислоты. Гранулированный отход чистит водотоки от Ni практически на 100%, (до 99,6%), при этом содержание Ni в сорбенте варьируется до 24 мг/г [67]. Составителями работ [68-72] исследованы сорбционные свойства силикатных шлаков разнообразного состава. В исследованиях [70-72] продемонстрировано явление сорбционной деятельности натриевым силикатным шлаком по отношению к ионам Ni и анализированы всевозможные виды химической и термической активации сорбента. Промывка силиката шлака от ионов Na

сопутствует одномоментным выносом оксида кремния, что делает систему натрий сорбента весьма упорядоченной.

Авторами [70] продемонстрировано, что отходы сухой грануляции, вровень со шлаками мокрой грануляции, продуцируют надлежащее число инертной фазы для воплощения ими высокоэффективных сорбционных свойств по сравнению к ионам тяжелых металлов. Равно выработаны сорбенты на концепции магнезиально - железистых шламов [71, 72], главный ингредиент которых сформировывается при рудно-термической обработке сульфидных Cu-Ni руд.

Предложено применить приобретённый адсорбент для промывки стоков цветной металлургии [72] и для резекции токсинов [71]. Изложена [73] перспектива формирования структуры очистки стоков предприятий цветной металлургии от катионов никеля, меди и кобальта с применением сорбентов на концепции металлургических шламов этих производств. Продемонстрировано, что проработанный сорбент содержит до 5,5% цветных металлов, таких, как никель, медь и кобальт. Возможное применение в качестве сырья на рудно-термических печах; при этом степень извлечения Ni составляет почти 100% (99,9%). Актуализация рекомендуемого технологического постановления разрешит устроить полностью скованный кругооборот сырья.

Рецензентами работы [74] анализированы отфильтровывающие загрузки с применением шламового гравия с приоритетным соотношением Si. Для исследований применили воду первого резервуара районных насосных строений. Соотношение взвешенных веществ в первое время фильтрации сокращается в 2 раза, в последующем степень очистки повышается до 85%. Соотношение Cl^- снижается с 125 до 78, Cr – с 0,5 до 0,1, PO_4^{2-} – с 2,3 до 1,3 мг/дм³. Трансформация загрузки из шламового гравия реализуется подачей 10 дм³ обработанной водой в каждую колонну. Усовершенствованы [75] адсорбционно - энергичные материалы, интензируемые по методики твердеющих минеральных дисперсий – магнезиально - Fe сорбенты на предпосылке магнезиально - Fe шлаков предприятий цветной металлургии Кольского района для фильтрации технических стоков жидких токсичных отходов с дальнейшей микроциркуляцией. Анализировано воздействие солевого фона и интенсивности цезия в жидких радиоактивных отходах на сорбционные классификации магнезиально железистых сорбентов. Выяснено, что при низком соляном фоне преобразование концентрации CS в установленных пределах (от 0,1 до 1 мг/ дм³) не влияют на интенсивность его изъятия из растворов и она составляет до 97%. В наименьшей степени Cs сорбируется из морской воды. За 1 цикл можно извлечь около 55% цезия, равновесная система пребывает через сорок часов.

На структуре шлаков утилизации апатито- нефелинового изделия выработана методика [76, 77] получения твердеющих минеральных дисперсий, твердотельные продукты, которых владеют адсорбционными свойствами. Наряду с отходами сорбционной активностью владеют разные промышленные шламы. Огромное их число формируется на химических предприятиях при

внедрении осадительных методик: реагентное осаждение, гальванокоагуляция и электрокоагуляция. Химической предпосылкой сформировывающихся продуктов рассматриваются гидроокислы Ca, гидроокислы Mg, гидроокислы Al, гидроокислы Fe, естественно, что шламы – отличные коллекторы для тяжелых металлов, предрасположенных к гидролизу (Cu, Cd, Zn, Ni).

В работах [78-80] доказано, что сорбция катионов тяжелых металлов оптимальна на железосодержащих шламах (до 80% оксида железа (III)[78]; энергичных Fe гелях Cu-Ni предприятия [79]; ферритизированных гальваношламах [80], гарантирующих 99% очистки от катионов тяжелых металлов.

Учеными [81, 82] подготовлен стилистический ионообменный материал с применением органических полимеров в качестве связующего. Механизм грануляции гальваношламов сводился в диспергировании в воду суспензии, содержащей раствор полимера в гидрофильном растворителе и порошок неорганического сорбента. Тестирования в промышленных условиях продемонстрировали, что степень очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов усовершенствованными сорбентами превышает 87%. Релевантной целью подразумевается синтез новейших модернизированных неорганических сорбентов с пористым типунктом структуры, воздействие которых применительно действию шламов. Таким образом, двойные гидроокислы Mg и Al сорбируют как катионные и анионные загрязнители, которые проявляют селективность к катионам тяжелых металлов [83]. Техногенными отходами, которые могут использоваться в качестве сорбентов и осадителей для очистки канализационных вод, подразумеваются продукты, которые возникают на заводах водоподготовки тепловых гидроэлектростанций. Данные шлаки в большинстве содержатся из CaCO_3 и MgCO_3 магнезия и дают OH^- реакцию.

Авторами [84] продемонстрировано, что с помощью сорбентов можно осадить тяжелые металлы в виде CO_3^{2-} , также и сорбировать полученным осадком катионы тяжелых металлов. Отходы теплоэнергоснабжения, в которых содержатся карбонаты прекрасно сорбируют катионы хрома (III), меди, никеля, цинка и железа [85].

Учеными [86] исследованы различные способы утилизации техногенных отходов (зола от угля), с последующим получением пигментов, сорбентов и катализаторов.

Авторами [87] аргументировано применение шлака тепловой электростанции в качестве фильтров водоочистки. Частишки шлама наделяют высокоразвитую удельную поверхность (до $500 \text{ м}^2/\text{кг}$) и существенную межзеренную пористость. Физические и химические свойства шлама равно сформировывают первопричины к его применению в качестве материала для фильтров, потому что, он химически аморфен и слишком стойкий. Научным путем рассчитан уровень миграции смесей тяжелых металлов и бензапирена из шлама в фильтруемую воду. Продемонстрирована восприимчивость перескочивших примесей в отфильтрованной воде и показано, что она намного

ниже предельно допустимой концентрации. Зола Змиевской тепловой электростанции, может применяться в качестве сорбента для очистки сточных вод, примыкающих предприятий. Зола – это непростой сорбент, содержащийся из муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, кварца, и несгоревших частиц угля [61]. Сорбционная емкость золы небольшая: по Cu до 20, по Zn до 10, по Sn до 7 мг/г. при смешивании золы с промышленными сточными водами, отстаивание проходит быстрее и сорбенты годны для многократного применения. Проводятся обследования, нацеленные на воссоздание сорбентов с соответствующими свойствами. Например, усовершенствовано, что [88] высокоселективные неорганические сорбенты, которые приспособлены для сорбирования токсинов Sr и Cs из минерализованных вод. Сорбенты сконструированы из шлаков предприятия цеолитов с добавочной OH активацией и переработкой фосфорсодержащими реагентами. С задачей формирования сорбентов с заданной подсистемой, имеющих макро -, микро - и ультра - поры усовершенствована методика [89], которая сочетает способы дисперсной химии и порошкообразной металлургии. Приобретенные пористые керамические модули трактуются высокой проводимостью, механической надёжностью и разнородной проницаемостью, что способствует считать их хорошими адсорбентами для каталитических процессов.

Авторы [90] для фильтрации канализационных вод от катионов тяжелых металлов советуют адсорбционный способ чистки с применением в качестве сорбента кремниевого волокнистого материала, присвоенного на концепции гидратцеллюлозного волокна. Анализированы адсорбционные свойства кремниевого волокна по отношению к $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - анионам и катионам Ni^{2+} . Обнаружено, что адсорбция $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - анионов рассматривается одномолекулярной, параллельно как адсорбция катионов Ni^{2+} является полимолекулярной. В экспериментах [91] произведен анализ данных, которые доказывают наличие сорбционной активности Ti содержащих растворов относительно ионов меди и железа. В механизме деятельности приобретены кинетические обусловленности сорбции ионов и взаимосвязи сорбционной способности в интервале pH до 1, 5.

1.4 Характеристика марганцево-рудной базы стран мира и Казахстана

В настоящее время в мире добыча марганцевых руд составляет около 6-7 млн. тонн в год. При этом около 60 % общей добычи приходится на высокосортные руды с содержанием Mn 37-52 %, около 40% приходится на руды с содержанием марганца 25-35%. Высокосортные руды добываются в ЮАР, Габоне, Австралии, Бразилии. Низкосортные в Казахстане, России, Украине, Грузии, Китае и Индии [92]. Добыча среди производителей марганцевого сырья в Казахстане составляет около 3 % из общей мировой добычи. Доля стран в подтвержденных мировых запасах марганцевых руд по данным [92], представлена на рисунке 1.

По величине запасов абсолютным лидером является Южно-Африканская Республика (1045 млн. т); Украина (639 млн. т); Республика Казахстан (354 млн. т); Габон (240 млн. т); Грузия (185 млн. т); Бразилия (176 млн. т); Китай (135 млн. т); Австралия (131 млн. т) [93]. В странах СНГ марганцевые руды сосредоточены в Украине (Никопольское и Большеботкинское месторождения), в Грузии (Чиатурское месторождение), в России в Кемеровской области (Усинское месторождение).



Рисунок 1 – Доля стран в мировых запасах марганцевых руд [21]

Марганцевые руды Республики Казахстан и Западной Сибири (Российская Федерация) являются непригодными для выплавки ферромарганца из-за высокой концентрации окислов железа: в карбонатных рудах велико содержание фосфора; пустая порода содержит в основном кремнезем. В сравнительно бедных карбонатных рудах концентрация основных оксидов CaO+MgO иногда может превышать концентрацию SiO₂ [94, 95]. Наиболее важными особенностями изучения сведений о химических составах марганцевых руд является обязательное присутствие в них окислов железа. В марганцевых рудах Украины и Грузии концентрация оксидов железа невелика и не препятствует использованию этих руд для производства марганцевых сплавов, однако они считаются непригодными при производстве металлического марганца [94-95].

Республика Казахстан – это страна с огромными запасами марганцевых руд и занимает 2 место среди стран СНГ, после Украины. В прошлом столетии Казахстан обеспечивал потребности СССР в марганцевом сырье и играл огромную роль в производстве бронетехники в годы Великой Отечественной

войны, сплавы марганца применяли для производства легендарного танка Т-34. При использовании марганцевых сплавов из руд Казахстана обеспечивалась прочность и легкость брони танка [96].

В Казахстане имеется больше ста месторождений и рудопроявлений, которые в совокупности объединены в 19 месторождений. Примерно 60% запасов с содержанием Mn варьируется от 10 до 20%, а 32% с содержанием марганца от 20 до 30%, 11% идентично больше 30%. За последнее время Казахстан увеличивает объемы по добыче марганцевых руд. Запасы марганцевых руд совместно с разведанными месторождениями составляют около 700 млн. т. Разведанные запасы данных руд сосредоточены преимущественно в Центральном Казахстане, составляя 98% и 70% представлены железомарганцевыми разновидностями [97-101].

Основные запасы марганцевых руд сосредоточены в месторождениях Атасуйского рудного района. На этот район приходится также примерно 65% учтенных прогнозных ресурсов марганцевых руд. В общем разведанные запасы Mn руд в Карагандинской области превышают более 1 млрд тонн. Mn руды Республики Казахстан сплочены в три группы месторождений: Джебдинско - Улутаускую, Атасуйскую и Ушкатынскую. Марганцевые руды Джебдинско - Улутауской группы характеризуются низким содержанием марганца (до 17 %), высоким содержанием кремнезема (до 49 %), приемлемым значением отношения P: Mn и Mn: Fe [97].

Месторождения марганцевых руд Атасуйской группы: Западный Каражал, Ушкатын I и III, Тур, Жомарт, Камыс, Богач, Жаксы, Сарытум и другие расположены фактически полностью в Центральном Казахстане. Mn руды Атасуйской группы являются труднообогатимыми, это установлено институтом Уралмеханобр. При выходе концентрата 8-12 % извлечение марганца в концентрат составляет 25-30 %, при получении железомарганцевого концентрата извлечение марганца может составить около 60 % [97].

Для выплавки стандартных марок ферросплавов из этих концентратов по данным [98] требуется дополнительно удалить металлургическим обогащением железо в виде нестандартного ферромарганца или передельного чугуна. Рудопроявление Западного Каражала, резервы которого насчитывают 285 млн. т., характеризуется наиболее крупным. Для этих залежей типично трудное внутреннее сооружение. На востоке месторождения на глубине до 150 м развита стародавняя кора окисления, а в центральной части месторождения на глубине до 250 м территория баритизации с излишним соотношением сульфатной серы в залежах. Руды этого месторождения рассматриваются как сопутствующие полезные ископаемые при добыче железных руд. Главными минералами являются браунит, гаусманит, родонит, родохрозит, в зоне окисления - псимелан. В виде примесей присутствуют сульфиды. Из нерудных минералов наиболее распространены кварц, кальцит и в зоне баритизации — барит. По физическому состоянию руды плотные, крепкие, содержание марганца 19-23 %. Первичные

руды характеризуются высокой основностью (1,0*-1,2) и относятся к категории легкоплавких [98].

Рудопроявление Восточный Каражал сложено двумя рудными россыпями (содержание марганца до 28 %) и показаны гаусманитно - браунитовыми, якобситовыми и псиломелановыми модификациями руд. Залежи основного и параллельного слоёв по геологическому составу и физическому сложению не различаются друг от друга. Основной слагающей рудной россыпи в первичной территории характеризуются гаусманитно - браунитовые руды, содержание марганца 27 %, кремнезема 20%, глинозема до 7 %. Псиломелановые руды классифицируются по химическому составу: параллельный пласт 29% марганца, 1% железа, 17 % кремнезема; основной пласт 38% марганца, 9,1 % железа, 10% кремнезема, фосфора 0, 05 % [99, 100]. Оруденение Дальний Восток характеризуется завершением оруденения Восточный Каражал [98]. Руды продемонстрированы первичными браунито - гаусманитовыми, родохрозитов, ши и в маленьком числе якобситовыми разностями. Распространённые нерудные материалы - карбонаты и кварц. Следовательно, различаются два типа руд: марганцевые (окисные и карбонатные) и бедные железомарганцевые. Руды оруденения Большой Китай продемонстрированы псиломелановыми, браунитовыми и пиролюзитовыми модификациями руд с соотношением марганца 19 %.

Количество богатых пригодных для производства ферромарганца составляет 8 % от общих запасов [100, 101].

Высококачественная руда, которая содержит марганец около сорока процентов добывается в месторождениях Камыс и Ушкатын III.

Запасы Ушкатын III наделены для открытой модернизации 60 млн. т и закрытой модернизации 45 млн. т марганцевой руды. Концентрат, получаемый путем очистки применим для изготовления разных маркировок Fe-Mn. Запасы рудопроявления Ушкатын III насчитывают более 85 млн. т Mn и 6 млн. т Fe руд [101]. Жездинское оруденение с арсеналами около 6 млн. т располагается в запасе. Проводится доразведка и изучение на рудопроявлении Камыс, резервы марганцевых руд, которых насчитывает около 3 млн. т. Жездинские руды чрезвычайно плотные, прочные, труднообогатимы. Концентраты с наполнением Mn более 45 % получают только лишь при тонком дроблении (толщина помола до 0,2 мм) и при используются трудные концепции обогащения. При этом выход концентрата не превосходит и 10%. По диаграмме гравитационного магнитного обогащения, усовершенствованной ЦНИИЧМ возможно получение концентрата с соотношением Mn в пределах до 32 % и SiO₂ до 35%. Главным рудообразующим минералом в этих рудах подразумевается браунит, с содержанием до 90 %, марганец располагается в виде пиролюзита, псиломелана и манганита [101].

Жездинские руды обуславливаются невысоким составов фосфора и высоким соотношением SiO₂. Равно в этих рудах упоминаются 0,1% Sn, 0,01% Cu и Ti, 0,001% Co, Mo и Ta. Фигурирует барий (в среднем 2,4% BaO). Запасы

Жездинских марганцевых руд составляют около 6 млн.т, со средним содержанием марганца 16 % [102, 103]. Все запасы марганцевых руд отнесены к активным: 400 млн. т (95 %). К неактивным можно отнести запасы месторождения Восточный Каражал (13.2 млн. т), Большой Ктай (2,8 млн. т) и часть запасов Жездинского месторождения, с запасами более 2 млн. т. Рудопроявление " Тур " озаменовано к коре горообразования карбонатных руд. Залежи окисленные, мощность рудных тел колеблется в диапазоне от 1 до 12 м. Соотношение марганца в руде колеблется в диапазоне 10-60%. Резервы марганцевых руд оруденения Тур, насчитывают по некоторым данным [102] 15 млн. тонн.

Добыча марганцевых руд в Казахстане сосредоточена ОАО " Жайремский горно-обогатительный комбинат" (месторождения Ушкатын III, Жомарт и 11 объектов, где происходит геологоразведочные работы), ТНК "Казхром" (месторождения Восточный Камыс, Тур), ОАО "Атасуруда" (месторождение Западный Каражал), ТОО "Метаптерминасервис" (месторождение Шоинтас), ТОО "Абайкен" (месторождение Богач) [102]. Из этого следует, что разведанные запасы марганцевых руд разрешают продвигать марганцеворудную индустрию, способную гарантировать сырьем импортёров марганцевых сплавов Казахстана.

Высокое качество казахстанских залежей марганцевых руд разрешает посчитать становление данной отрасли в Республике Казахстан желательным и эффективным. Но для дальнейшего развития следует модернизировать технологии по консервации сформировавшегося недоброкачественного материала при организации марганцевых руд к металлургическому переделу и огромного количества отвалов вскрышных руд, все минерализация в настоящее время формируются только открытым методом.

1.5 Производство минеральных удобрений на основе техногенных отходов

Модернизации всеобщих методов методологических предпосылок социально-экономической переоценки энергоносителей, к которым можно отнести и техногенные шлаки, характеризованы в ряде работ [73-74]. Доказательство реорганизации отбросов угольной индустрии способами закладки в подземные разработки, засыпкой чернозёмным грунтом с задачей формирования интерьерных парков продемонстрировано в работе [6]. Похоже в этих работах не сыскали минимального отраженья критерии и методы к характеристике ранга значимости отходов для привлечения их в производственный оборот в обеспечениях рынка, многообразия правлений их применения.

Целесообразно выработать наиболее глубочайшую концептуальную концепцию принятия вопросов, связанных с спецификами становления рынков для покупательских цен, сформировываемых из обособленных

перераспределений отходов, отношений между предприятиями и корпорациями, принимающих содействие в применении отходов.

Рецензентами [103] продемонстрированы усовершенствованные теоретические предпосылки эколого социально-экономического доказательства применения техногенных отходов магниевого и фосфатного сырья для приобретения реализованной на рынке продукции в виде удобрений, которые включают:

- целесообразность функционирования задачи применения отходов, для постижения которой целесообразно исполнить кластер социально-экономической интерпретации;
- диверсификацию выбора вероятного направления применения отходов для обнаружения весьма важнеего;
- перспективу смешения весьма первоочередных с иными, для всесторонней обработки, в соответствии с рангами прикладной ценности; целесообразность расчёта состояния рынка и окружающей адаптации в районе их месторасположения, общенациональных и административно-территориальных программ социально - экономического совершенствования;
- мониторинг и возникновение сценариев применения отходов, вычисляемых вероятными организационно - научно-техническими постановлениями, задачами участвующих предприятий положением покупательских рынков; обсуждение применения отходов как сложнейшую циклическую структуру требований и отношений;
- надобность поиска весьма рационалистического способа применения отходов, обуславливающего содержащиеся для этого требования и энтузиазмы экспортёров и покупателей;
- слушание применяемости отходов как меняющийся механизм, при котором предполагается надобность мониторинга всех видоизменений, случающихся в протяжении времени, естественно следует изредка осуществлять актуализацию установленных доселе сценариев применения отходов [103].

Рецензентами [104] выработан метод добывания комплексного полимерсодержащего удобрения на основе концепции фосфорного шлама и вермикулита. Анализирован состав и физико-химические свойства комплексного полимерсодержащего удобрения, именуемого суперфосфатом.

Выяснены взаимопроникновения интенсивных структурных групп полиэлектролита – ЭППАН с интенсивными центрами органоминерального удобрения. При воздействии разбавленной азотной кислоты или бихромата калия с водой шлак распадается с выделением нерастворимого осадка и фосфора. Половина фосфора окисляется до ортофосфорной кислоты. Примеры фосфорного шлама были взяты из всех 6-и шламонакопителей с различных оценок по вышине. Из которых видно, что анализируемые примеры в целом по физико-химическому составу значительно не отличаются друг от друга и близки к изначальному фосфатному сырью Каратауского рудопроявления с подключениями слагающих шихтовой массы – кварцита и угля. Фосфорный

шлак формируется в эффекте гидролиза SiF_4 , обычно содержащегося в небольших количествах в виде газа дымоходов. Потом тонкодисперсный поверхностно - интенсивный SiO_2 адсорбирует фосфор. При формировании шлама синхронно с фосфором случается, вероятно, и адсорбция части воды кремнезёмом. Количество шлама, которое получается по разным механизмам, зависит от содержания тонкой дисперсной пыли в газах дымоходов и мере дистилляции соединений фтора из фосфорита в механизме выплавки в электропечи. Зафиксировано, что случайность формирования шлама по первому пути насчитывает до 95%, по второму через тетрафторид кремния всего лишь от 5 до 10%.

Составителями [104] приобретены и анализированы физические и химические свойства комплексных полимерных, содержащих органоминеральных удобрении в виде суперфосфата длительного действия для увеличения производительности сельско-хозяйственных культур.

Рецензентами [105] предложен метод получения фосфорсодержащего удобрения из техногенных отходов, в котором в качестве изделия применяют фосфорный шлак, обработку которого реализуют путем выщелачивания раствором на концепции активирования путем гидролиза со смешиванием разбавленной H_2SO_4 в числе 10 % и 1% КМЦ. Для увеличения результативности механизма выщелачивания фосфорсодержащего шлама и увеличения соотношения фосфорного ангидрида в полученном продукте, в присвоенный раствор прибавляют в качестве микроэлементов 2%-ный раствор H_3BO_3 , 1 % раствор CuSO_4 , 1 % раствор FeSO_4 , 0,5 % MnSO_4 , 0,5 % ZnSO_4 и 0,5 % $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, проводят процесс выщелачивания фосфорсодержащего шлама, затем нейтрализуют $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до pH нейтральной среды (6-7) и высушивают продукт при температуре 110°C. Соотношение фосфорного ангидрида в продукте увеличивается от 10%, имеющихся в первоначальном сырье, до 36%. Предоставляемое технологическое решение разрешает приобрести концентрированные фосфорные удобрения с высочайшим соотношением фосфорного ангидрида, обогащенные микроэлементами, получать долговечные гранулы, а также утилизировать техногенные отходы фосфорного производства.

Рецензентами [106] получены фосфорсодержащие удобрения из техногенных шлаков, продуцирующие микро- и макроэлементы. В методе, сперва получают экстракционную ортофосфорную кислоту путем разрушения фосфорсодержащего шлама путем электролиза со смешиванием разбавленной серной кислоты в количестве до 20 %, и упаривая приобретенного раствора до плотности 1,4%, потом, раствором полученной экстракционной ортофосфорной кислоты при взаимодействии 1: 1,5, со смешиванием в качестве микроэлементов фосфора красного в количестве до 10% и проводят процесс выщелачивания фосфорсодержащего шлама. Соотношение фосфорного ангидрида возрастает от 10 до 33%. Представленное техническое урегулирование помогает получить концентрированные фосфорные удобрения с высоченным соотношением

фосфорного ангидрида, а также демонтировать технократические отбросы фосфорного изготовления.

Учеными [107] изложен метод получения моно-аммоний фосфата из техногенных отходов. Новшество можно отнести к химической отрасли, в особенности, переработки - техногенных отходов фосфорного предприятия и может быть заимствовано при изготовлении моно-аммоний фосфата. Целью рецензентов этого открытия подразумевается модернизация метода получения удобрения – моно-аммоний фосфата из техногенных отходов, то бишь из фосфорного шлама, гарантирующего увеличение его свойств по низкой цене с одномоментным принятием вопроса очистки отходов фосфорного изготовления. Метод включает переработку ортофосфорной кислоты водным раствором NH_4OH с дальнейшим центрифугированием и просушкой продукта, в котором ортофосфорную кислоту отчасти получают разложением фосфорного шлама активированной путем электролиза водой с добавлением 10% масс. Разбавленной H_2SO_4 , отфильтровывают, фильтрат удаляют, приобретённый раствор ортофосфорной кислоты упаривают до концентрации 60% и перемешивают с технической фосфорной кислотой в тождестве 1: 1, аммонизируют водным раствором NH_4OH до рН 3, центрифугируют и просушивают продукт при температуре 100°C.

Составителями [108] запатентован метод переработки техногенных отходов с применением их в изготовлении поликомпонентных минеральных удобрений. Метод обуславливается в экспертной отгонке из фосфорного шлама простейшего фосфора при температуре 260-280°C с дальнейшей его поликонденсацией, образующийся твердый фильтрат промывают ортофосфорной кислотой в количестве до 15% от массы первоначального шлама, полученную смесь подвергают грануляции с применением 25%-ной NH_4OH в количестве 8% от массы изначального сырья, а просушку гранул оптимизационного продукта проводят при температуре 180 - 200°C.

1.6 Выводы из литературного обзора

Проведенный анализ научно-технической литературы и обзоров интернета показал, что предприятия горно-обогатительного комплекса, производящие добычу рудного сырья открытым карьерным способом, являются одними из основных продуцентов твердых промышленных отходов, и, в частности вскрышных пород, занимающих большие площади под их депонирование. Основными компонентами этих отходов являются соединения кремния. Анализ также показал, что технологии переработки и утилизации этих отходов практически отсутствуют за исключением использования их некоторой части на производство вяжущих и строительных материалов.

Одним из перспективных направлений использования данных отходов является получение на их основе кремнефосфатных материалов различного

назначения, и, в частности, кремнефосфатных сорбентов и кремнефосфатных удобрений.

Объем отечественных и зарубежных научно-исследовательских работ в области получения различных пористых сорбционных материалов достаточно велик, однако до настоящего времени отсутствуют систематизированные сведения о получении и изучении свойств сорбционных материалов на основе вскрышных пород, образующихся при добыче рудного сырья Казахстана карьерным способом.

2 Методы и методики исследований

2.1 Характеристика объектов исследований и методы анализа

Объектом исследования данной работы являлись вскрышные породы месторождения Жайрем, которые представляли собой материал бурокоричневого цвета с земляным оттенком (рисунок 2).



Рисунок 2 – Вскрышные породы месторождения Жайрем

Для синтеза новых кремнефосфатных материалов использовали ортофосфорную кислоту концентрации 85 % квалификации «ч».

Исследования молекулярной конфигурации модифицированных продуктов провели ИК - спектроскопическим принципом. Для получения ИК - диапазонов анализируемое вещество (0,7 - 1,0 мг) вносили в навеску бромистого калия (0,25 г) и после детального смешивания спрессовывали в таблетку. Запись инфракрасных спектров поглощения осуществляли на ИК - Фурье анализаторе “Nicolet 5700” в области 400 - 3600 см⁻¹ (изучения провели в ИХН им. А. Б. Бектурова).

Фазовый состав исследовали рентгенодифрактометрическим мониторингом, который провели на автоматизированном дифрактометре ДРОН - 3 с CuK α – облучением, β - фильтр. Требования съёмки дифрактограмм: U=35 кВ; I=20 мА; шкала: 2000 имп.; константа времени 2 с; съёмка θ - 2 θ ; детектор 2 град/ мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной первооснове осуществляли по дифрактограммам порошковых проб с использованием принципа равных навесок и искусственных смесей. Вычисляли количественные сопоставления кристаллических фаз. Трактовку дифрактограмм проводили с применением разведанных документации ICDD: база порошковых

дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Изучение вещественного состава вскрышных пород и синтезированных продуктов провели способом электронно - зондового анализа с применением цифрового микроскопа фирмы JEOL - 733 с рентгеновским анализатором (изучения провели в Институте геологических наук им. К. И. Сатпаева).

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Синтез удобрительных материалов на концепции вскрышных пород марганцевой руды рудопроявления Жайрем вели кислотно - температурным способом в три фазы. На первой фазе реализовали влажный перетир пробы зернистостью +0 - 10 мкм и приобретённую пастообразную массу вдавливали через экструдер с диаметром отверстий 2 мм, на второй - подсушивали мокрый полупродукт при 105°C на протяжении одного часа, а потом прокаливали его при температурах 200°C, 400°C и 600°C равно на протяжении одного часа.

2.2.2 Определение водной растворимости синтезированных продуктов.

Общую водную растворимость синтезированных кремнефосфатов определяли по методологии, принятой для мониторинга двойного суперфосфата, путем растворения на протяжении получаса в 100 мл воды 1 г средней пробы. Пульпу отфильтровывали, нерастворившийся остаток высушивали при 105°C, охлаждали и взвешивали. Растворимость определяли по формуле:

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

где: m_o - исходная масса навески, г

m_k - масса нерастворившегося твердого остатка, г.

2.2.3 Изучение механической прочности синтезированных продуктов. Изучение механической прочности провели способом истирания, построенным на определении особенности истирания твердого сорбента за счет трения частиц между собой или о стенки прибора [93]. Тестирование образцов провели на экспериментальном виброгрохоте. Механическая прочность определяется потерями на истирание – пылевидная фракция, которую отделяют просеиванием на решетке (ячейка до 0,7 мм). Потери на истирание или показатель механической прочности вычисляли по формуле:

$$\Pi = \frac{m_k}{m_o} \cdot 100\%,$$

где m_k – масса остатка сорбента на сите после истирания, г;

m_o – масса сорбента до истирания, г.

2.2.4 Изучение процесса сорбции в статических обстоятельствах. Изучение процесса сорбции провели в статических обстоятельствах при нормальных условиях способом отдельных навесок [107]. Необходимую массу сорбента загружали в раствор соли $FeCl_3$ объёмом 0,1 л с соответствующей концентрацией по иону металла и размешивали на протяжении получаса на шейкере. По

завершении механизма сорбции раствор разделяли от твердой фазы фильтрованием через синюю ленту. Мониторинг за цельностью изъятия катионов железа реализовали фотоэлектроколориметрическим способом с сульфосалициловой кислотой [108]. Катионы железа в аммонийной среде с сульфосалициловой кислотой образуют окрашенное в желтый цвет соединение, оптическую плотность которого определяли на приборе КФК-3. Содержание катионов железа затем определяли по калибровочной кривой.

2.2.5 Методология обоснования совокупного объема пор.

Истолкование суммарного объема пор синтезированных пористых материалов провели по знаменитой методике [107], для чего 10 мл сорбента общеизвестной массы на протяжении четверти часа кипятили с 100 мл дистиллированной воды, с последующим остыванием и доведением объема до изначального значения. Потом суспензию фильтровали на воронке Бюхнера с разрежением 8 кПа на протяжении 180 секунд (до сыпучего состояния). Мокрый сорбент анализируют и по разности вычисляют массу воды в порах. Суммарный объем пор определяли по формуле в см³/г:

$$\sum V = \frac{m_1 - m_2}{d_{HON} \cdot m_2},$$

где m_1 – масса сорбента, пропитанная водой, г;

m_2 – масса сухого сорбента, г;

d_{HON} – плотность воды, г/см³.

3 Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов

3.1 Исследование вещественного и фазового состава технологической пробы вскрышных пород месторождения Жайрем

Вещественный состав вскрышных пород марганцевой руды месторождения Жайрем был изучен электронно-зондовым анализом, спектрограмма представлена на рисунке 3, а данные – в таблице 1.

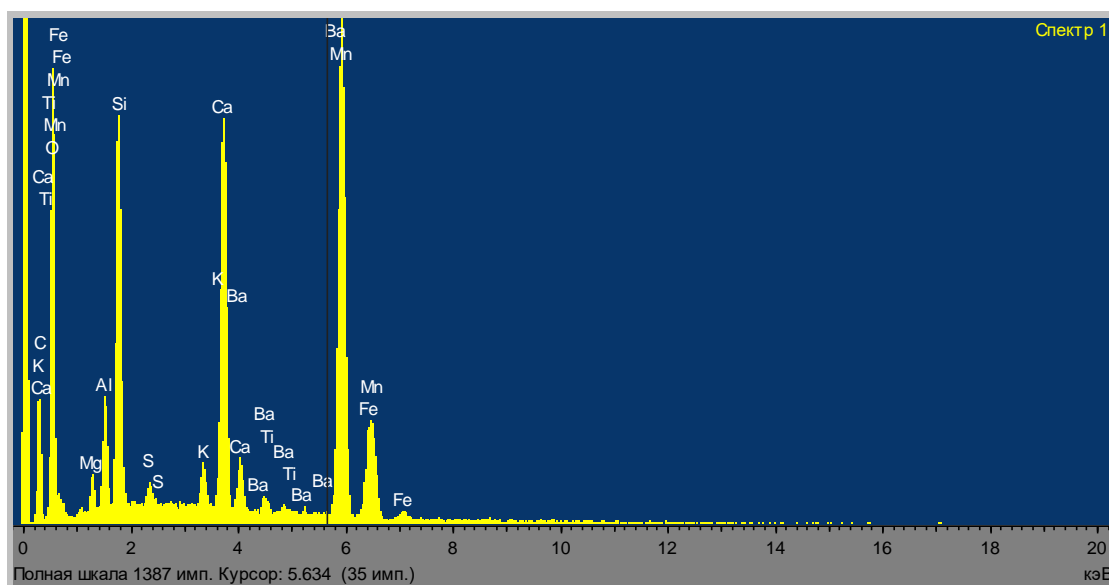


Рисунок 3 – Спектрограмма вскрышных пород марганцевой руды м. Жайрем

Таблица 1 – Вещественный состав вскрышных пород месторождения Жайрем

Спектр	Содержание компонентов в пересчете на оксиды, масс.%										
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	BaO	Итого
1	2,68	6,16	22,34	1,26	1,37	16,35	0,45	41,97	5,86	1,56	100,00
2	3,40	6,01	20,92	1,82	1,17	27,30	0,57	28,33	8,51	1,97	100,00
3	2,79	3,57	14,21	2,23	0,59	42,72	0,25	24,71	4,54	4,37	100,00
среднее	2,95	5,25	19,16	1,77	1,04	28,79	0,43	31,67	6,31	2,63	100,00
Станд. Отклон.	0,39	1,45	4,34	0,49	0,40	13,25	0,16	9,10	2,02	1,52	
Max	3,40	6,16	22,34	2,23	1,37	42,72	0,57	41,97	8,51	4,37	
Min	2,68	3,57	14,21	1,26	0,59	16,35	0,25	24,71	4,54	1,56	

Результаты анализа фазового состава показаны на рисунке 4 и в таблице 2.

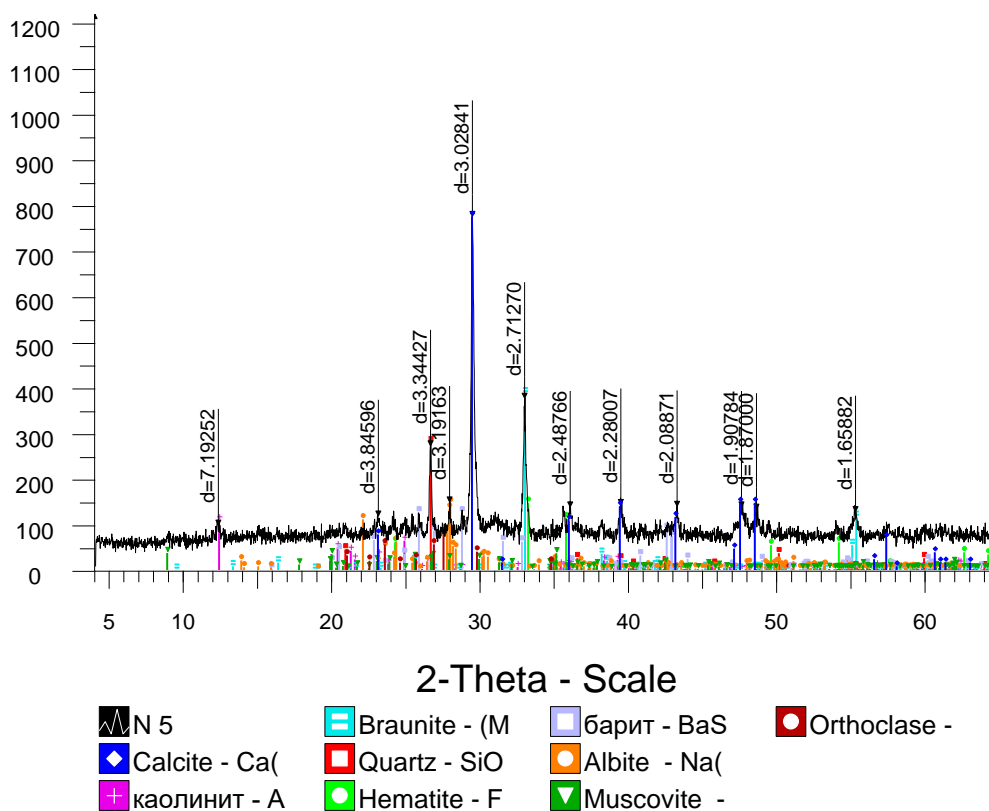


Рисунок 4 – Дифрактограмма образца вскрышных пород месторождения Жайрем

Таблица 2 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа вскрышных пород месторождения Жайрем

Название фазы	Химическая формула	Содержание, масс.%
Кальцит	CaCO_3	29,5
Каолинит	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	19,8
Браунит	$(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$	14,6
Кварц	SiO_2	10,7
Гематит	Fe_2O_3	9,6
Барит	BaSO_4	8,5
Альбит	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	3,9
Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	1,8
Ортоклаз	KAlSi_3O_8	1,7

Из результатов следует, что вскрышные породы, образующиеся при подготовке карьера для добычи марганцевой руды м. Жайрем имеют довольно сложный состав. Основными компонентами можно считать кальцит CaCO_3 – 29,5 масс.% (таблица 2), при среднем содержании CaO 28,79 масс.% (таблица 1) и браунит $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$ – 14,6 масс.% (таблица 2) при среднем содержании MnO 31,67 масс.% (таблица 1). Кварц SiO_2 составляет 10,7 масс.% (таблица 2). Кремний кроме того входит в состав глинистых минералов (каолинит

$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ 19.8 масс.%, - таблица 2), шпатов полевых ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, KAlSi_3O_8) и $(\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2)$ слюд. Вскрышные породы также содержат природный барит BaSO_4 в количестве 8,5 масс.%. что делает проблематичным их использование в качестве сырья для получения минеральных удобрений, несмотря на очень высокое содержание такого ценного микроэлемента как марганец.

3.2. Синтез кремнефосфатных пористых материалов кислотнотермическим методом

Синтез кремнефосфатных материалов на основе вскрышных пород месторождения Жайрем проводили по следующей методике. Предварительно измельченную пробу вскрышных пород взвешивали на аналитических весах, массой 10,0 г., с погрешностью до 0,002 г. Пробу растирали в фарфоровой ступке с 85 %-ной ортофосфорной кислотой H_3PO_4 до образования пластичной формы, измеряли массу и количество израсходованной кислоты. Образовавшийся пластичный полупродукт делили на 4 части, где первый образец оставляли сушиться на воздухе, второй высушивали в муфельной печи при температуре 200°C в течение 1 часа, третий - при температуре 400°C и четвертый при температуре 600°C . Полученные продукты показаны на рисунке 5. Масса взятой навески составила 10,0009 г., количество израсходованной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ составило $1,9 \text{ мл} \times 1,84 = 3,5 \text{ г}$. То есть соотношение компонентов в исходной смеси вскрыша: $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:0,35$.



Рисунок 5 – Продукты синтеза на основе вскрышных пород Жайремского месторождения после: а) сушки на воздухе, спекания при температурах: б) 200°C , в) 400°C и г) 600°C .

Потери при синтезе кремнефосфатных материалов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Потери при синтезе кремнефосфатных материалов на основе вскрышных пород месторождения Жайрем в зависимости от температуры

Температура сушки или прокаливания, °С	Масса продукта до сушки или прокаливания, г	Масса продукта после сушки или прокаливания, г	Потеря массы, г	Потеря массы, %
20	3,1617	3,0703	0,0914	2,89
200	2,5723	2,3553	0,2170	8,44
400	3,4262	3,0077	0,4185	12,21
600	3,9854	3,1206	0,8648	21,70

Из результатов следует, что с повышением температуры прокаливания увеличиваются потери в газовую фазу, что, вероятно, связано не только с потерей гигроскопической и химически связанной воды, но и с разрушением карбонатов и выделением CO_2 .

Фазовый состав синтезированных продуктов изучен с использованием РФА, а результаты показаны на рисунках 6-8 и в таблице 4.

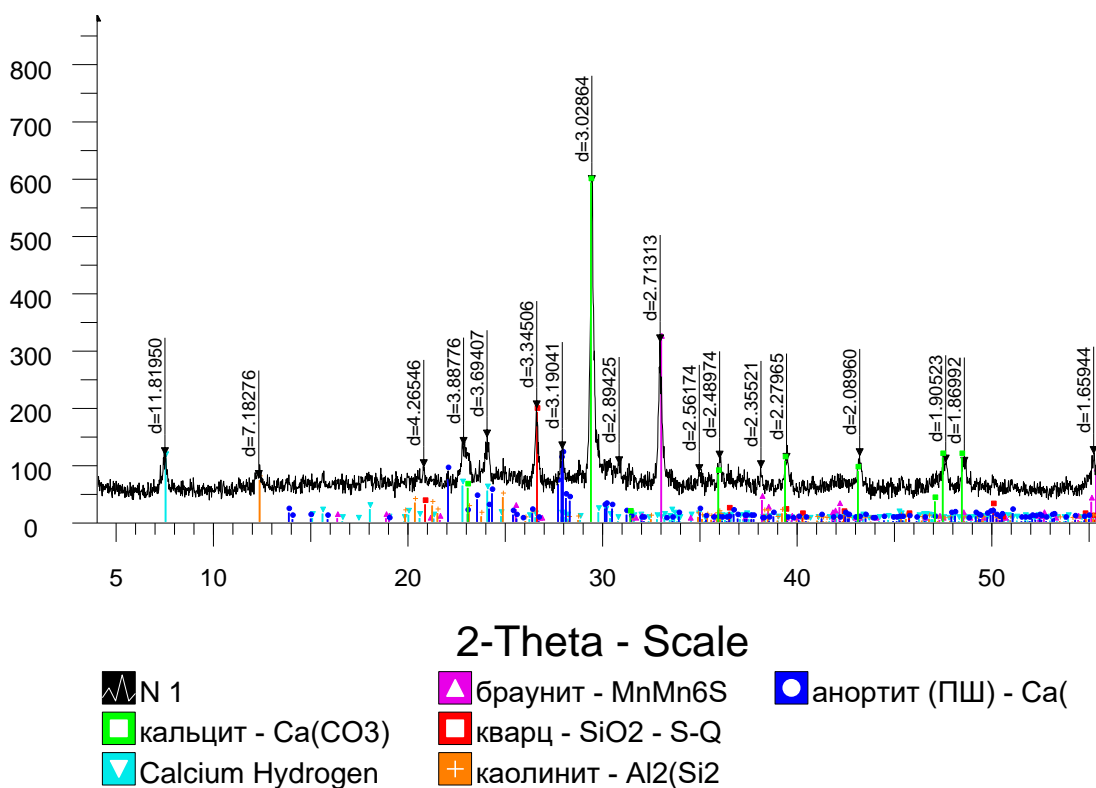


Рисунок 6 – Дифрактограмма синтезированного воздушно-сухого продукта

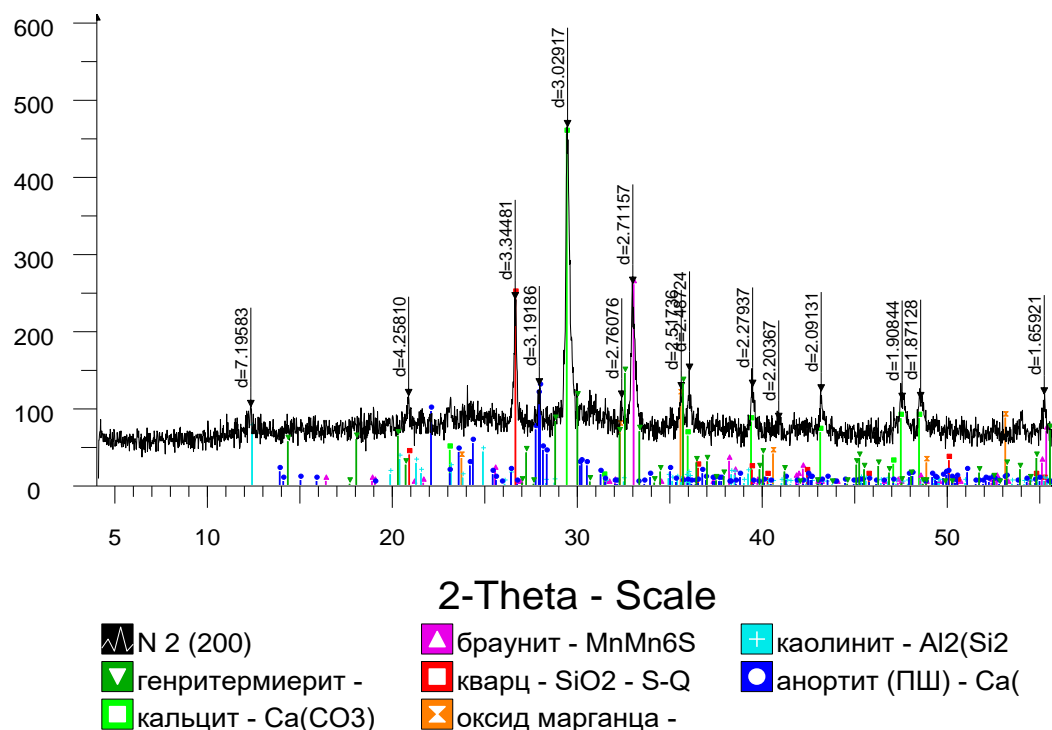


Рисунок 7 – Дифрактограмма синтезированного продукта, прокаленного при 200°C

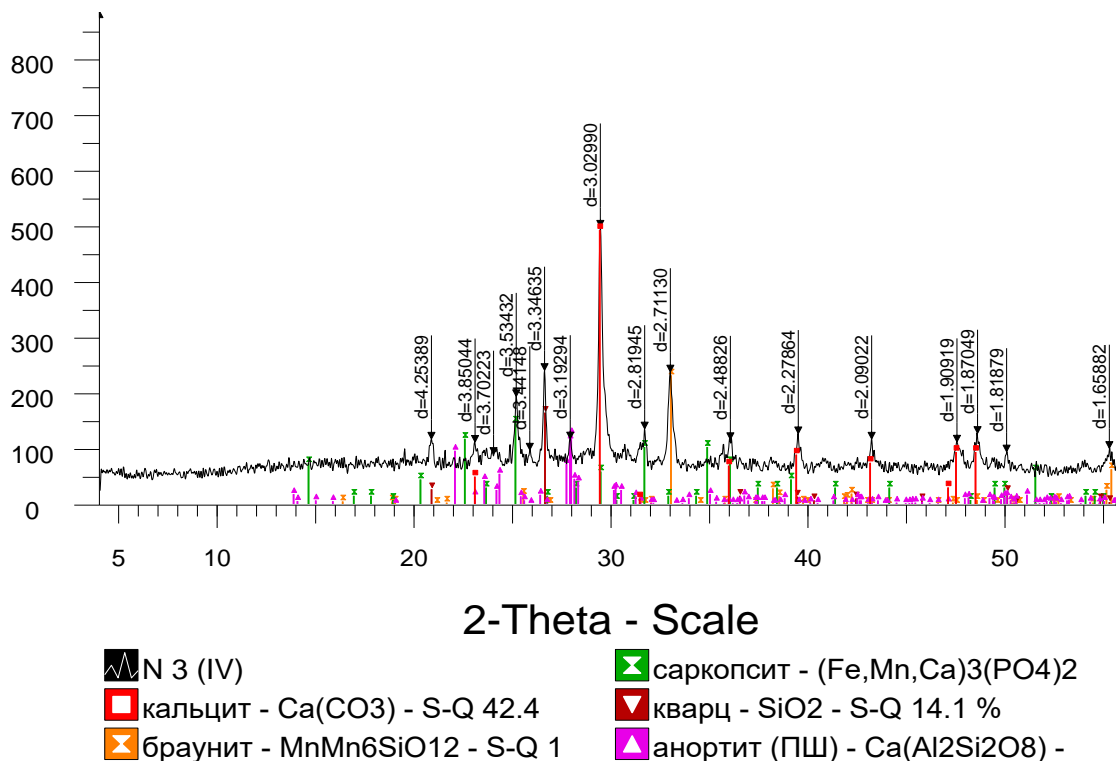
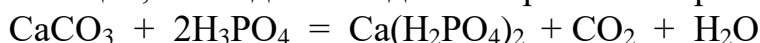


Рисунок 8 – Дифрактограмма синтезированного продукта, прокаленного при 600°C

Таблица 4 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

наименование	Химическая формула	Температура сушки или прокалики, °С		
		20	200	600
		Содержание, масс. %		
Кальцит	CaCO ₃	34,2	20,4	42,4
Генритермиерит	Ca ₃ (Mn _{1.5} Al _{0.5})(SiO ₄) ₂ (OH	0,0	38,2	0,0
Дигидрофосфат кальция, гидрат	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ H ₂ O	23,8	0,0	0,0
Саркопсит	(Fe,Mn,Ca) ₃ (PO ₄) ₂	0,0	0,0	15,8
Браунит	MnMn ₆ SiO ₁₂	18,4	11,6	19,9
Оксид марганца	Mn ₂ O ₃	0,0	8,7	0,0
Кварц	SiO ₂	11,1	11,0	14,1
Каолинит	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	7,0	5,4	0,0
Анортит (ПШ)	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	5,6	4,7	7,7

Из результатов РФА следует, что на первой стадии синтеза при смешении образца вскрышных пород с фосфорной кислотой происходит образование дигидрофосфата кальция, очевидно вследствие протекания реакции:

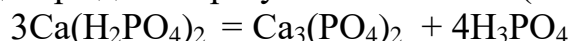


Остальные кристаллические фазы (кварц, полевые шпаты, соединения марганца) остаются практически неизменными.

Отсутствие дигидрофосфата кальция в продуктах термообработки при 200° и 600°С может говорить либо о протекании процесса дегидратации монофосфата с образованием аморфизированных полифосфатных соединений:



либо о потере структурносвязанной воды и превращении дигидрофосфата в ортофосфат, что и подтверждается результатами РФА (таблица 4):



Чтобы проверить высказанное предположение, был проведен ИК-спектроскопический анализ синтезированных кремнефосфатных продуктов на основе вскрышных пород м.Жайрем. Результаты показаны на рисунках 9-12.

Из результатов ИКС следует, что воздушно-сухой продукт содержит структурносвязанную воду о чем свидетельствуют полосы поглощения в области 3449; 3379; 3127 см⁻¹, характеристичные валентным колебаниям ОН-групп и полоса в области 1659, характеристичная деформационным колебаниям молекул НОН (рисунок 9).

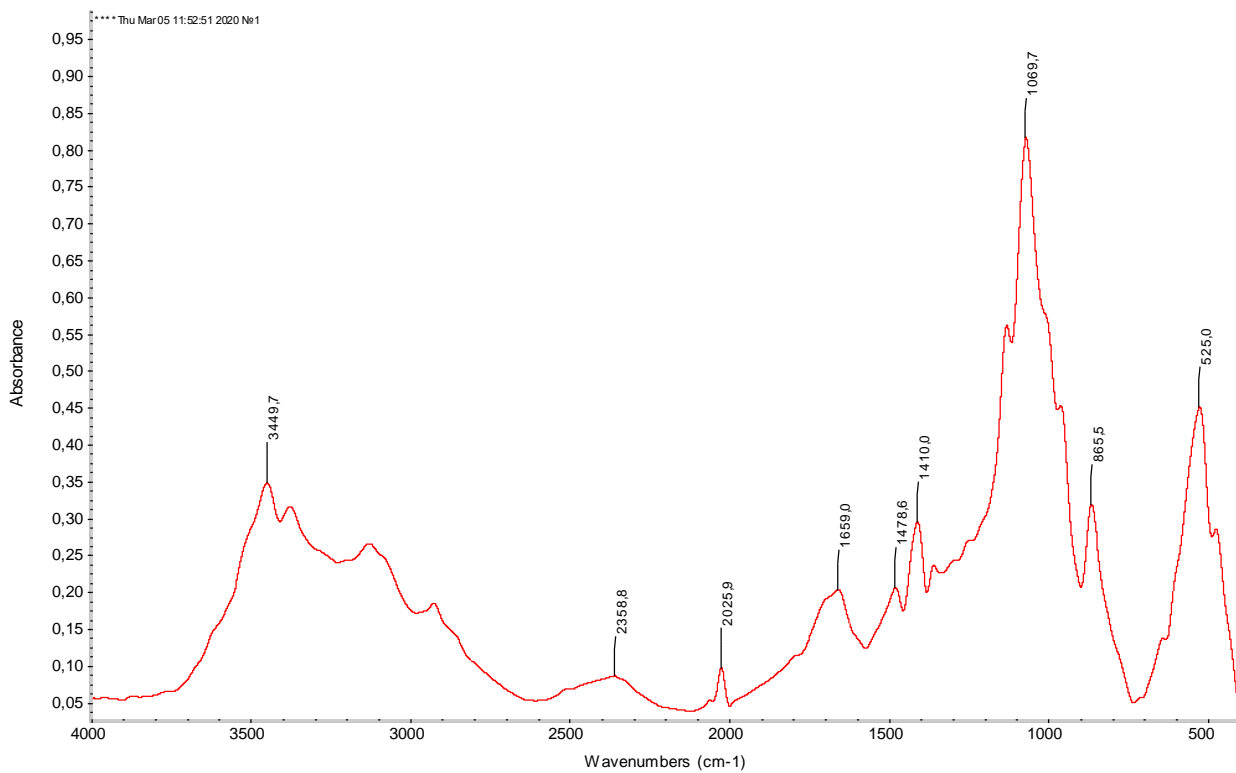


Рисунок 9 – ИК-спектр синтезированного воздушно-сухого продукта

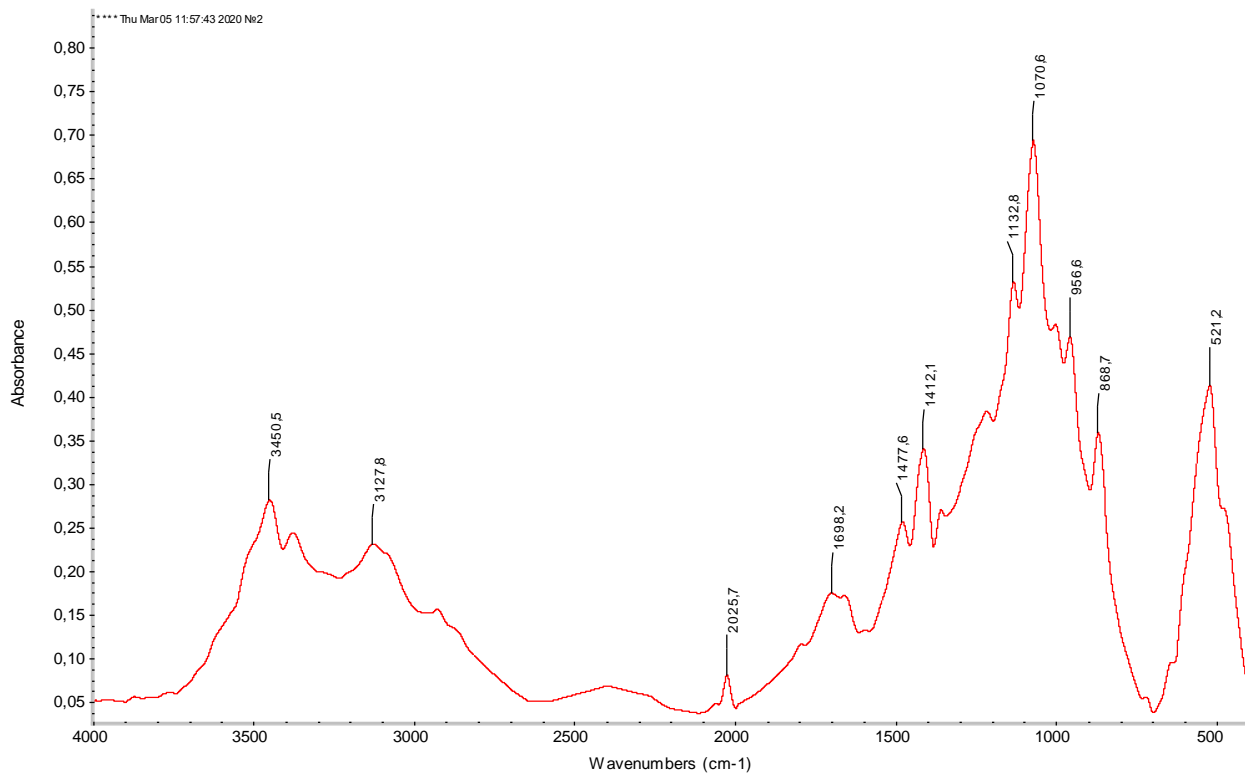


Рисунок 10 – ИК-спектр синтезированного продукта, прокаленного при 200°C

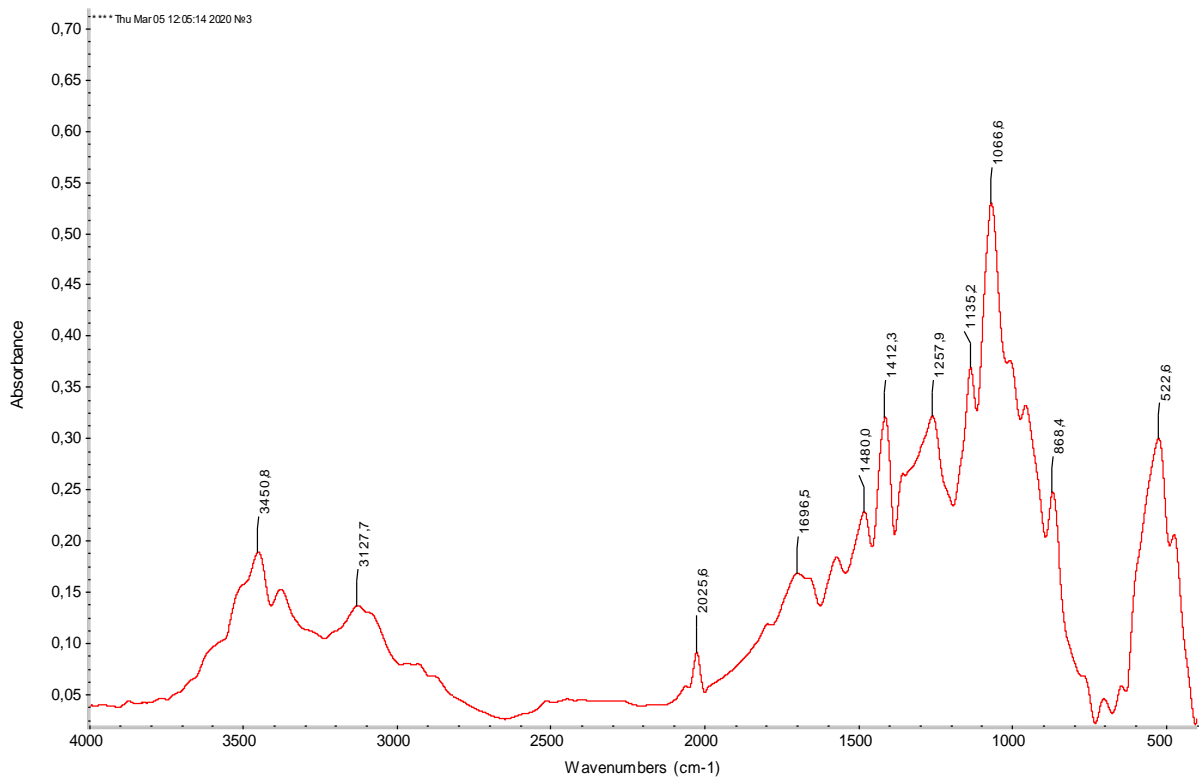


Рисунок 11 – ИК-спектр синтезированного продукта, прокаленного при 400°C

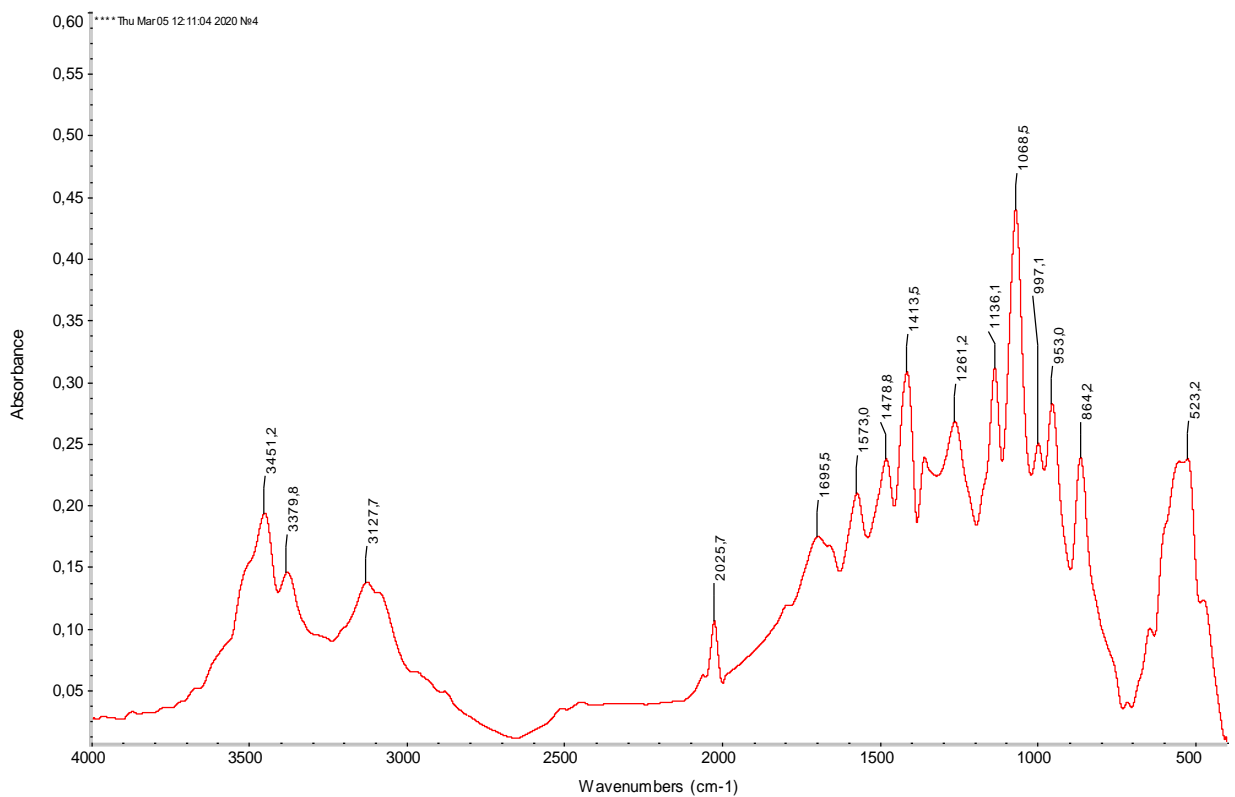
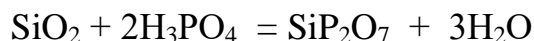


Рисунок 12 – ИК-спектр синтезированного продукта, прокаленного при 600°C

Кроме того, на ИКС наблюдаются полосы в области 2358 и 2026 см⁻¹ (рисунок 9), характеристичные дифосфату кремния SiP₂O₇, который вероятно образуется при взаимодействии некоторого количества SiO₂ с фосфорной кислотой:



Также следует отметить, что ИКС имеет довольно диффузный характер, что свидетельствует об аморфизированности образовавшихся продуктов.

Повышение температуры синтеза до 200°; 400° и особенно до 600°С приводит к появлению на ИКС полос, характеристичных валентным колебаниям РОР-связей (997; 1138 см⁻¹) и срединных РО₂-групп (1260 и 853 см⁻¹) полимерных фосфатных соединений (рисунки 10-12). Что и подтверждает высказанное выше предположение о протекании процесса дегидратации дигидрофосфатного аниона с образованием конденсированных фосфатных анионов.

Вещественный состав синтезированных продуктов был изучен с использованием электронно-зондового анализа (рисунки 13-14, таблицы 5-6).

Таблица 5 – Вещественный состав воздушно-сухого продукта, синтезированного на основе вскрышных пород месторождения Жайрем

Спектр	Содержание компонентов в пересчете на оксиды, масс. %										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	BaO
1	0,36	0,88	1,95	8,71	44,51	0,53	0,49	27,83	11,9	1,97	0,85
2	0,76	1,23	2,35	9,17	35,64	1,11	0,48	35,80	9,40	2,27	1,79
3	0,74	1,55	3,33	11,73	28,94	0,76	0,85	24,00	19,45	7,90	0,75
4	0,64	1,11	2,60	13,86	38,33	0,30	0,49	26,47	12,41	2,48	1,34
среднее	0,62	1,20	2,56	10,87	36,86	0,67	0,58	28,52	13,29	3,65	1,18
Станд. Отклон.	0,18	0,28	0,58	2,40	6,45	0,35	0,18	5,10	4,31	2,84	0,48
Max	0,76	1,55	3,33	13,86	44,51	1,11	0,85	35,80	19,45	7,90	1,79
min	0,36	0,88	1,95	8,71	28,94	0,30	0,48	24,00	9,40	1,97	0,75

Из результатов следует, что содержание практически всех компонентов идентично во всех продуктах (таблицы 5-6), за исключением содержания кальция и фосфора. Так, отношение оксидов кальция и фосфора в воздушно-сухом продукте составляет CaO:P₂O₅ = 1:1,29, тогда как в продукте, прокаленном при 600°С это отношение уменьшается до CaO:P₂O₅ = 1:1,14, что косвенно подтверждает возможность превращения дигидромонофосфата в ортофосфат, высказанную выше.

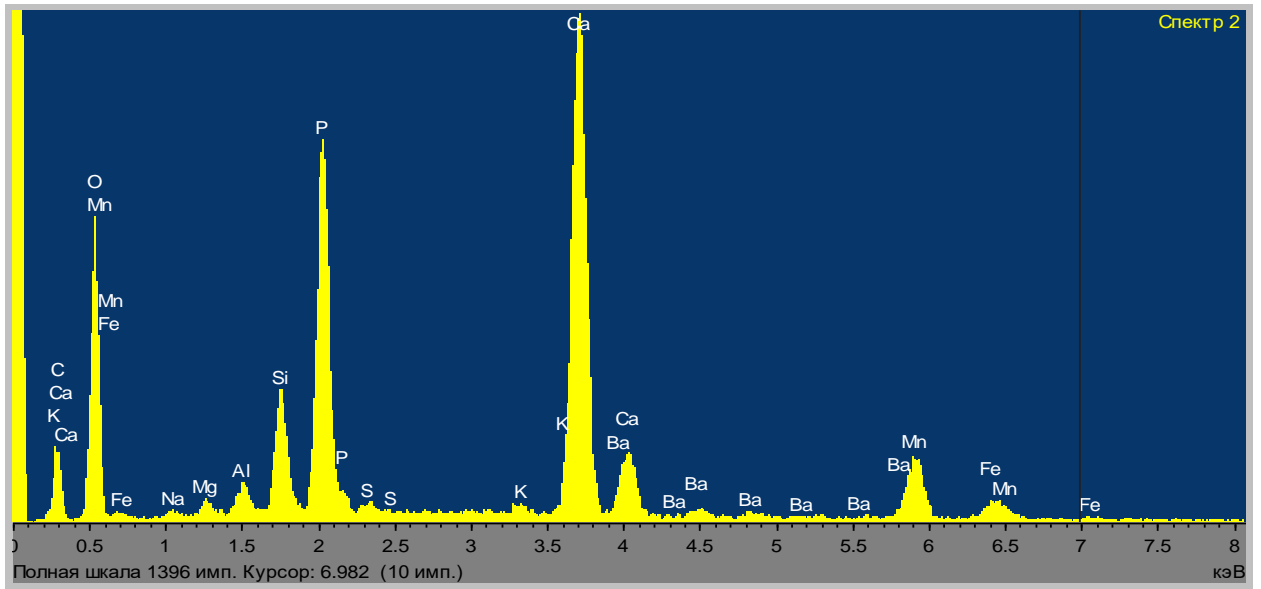


Рисунок 13 – Спектрограмма синтезированного воздушно-сухого продукта

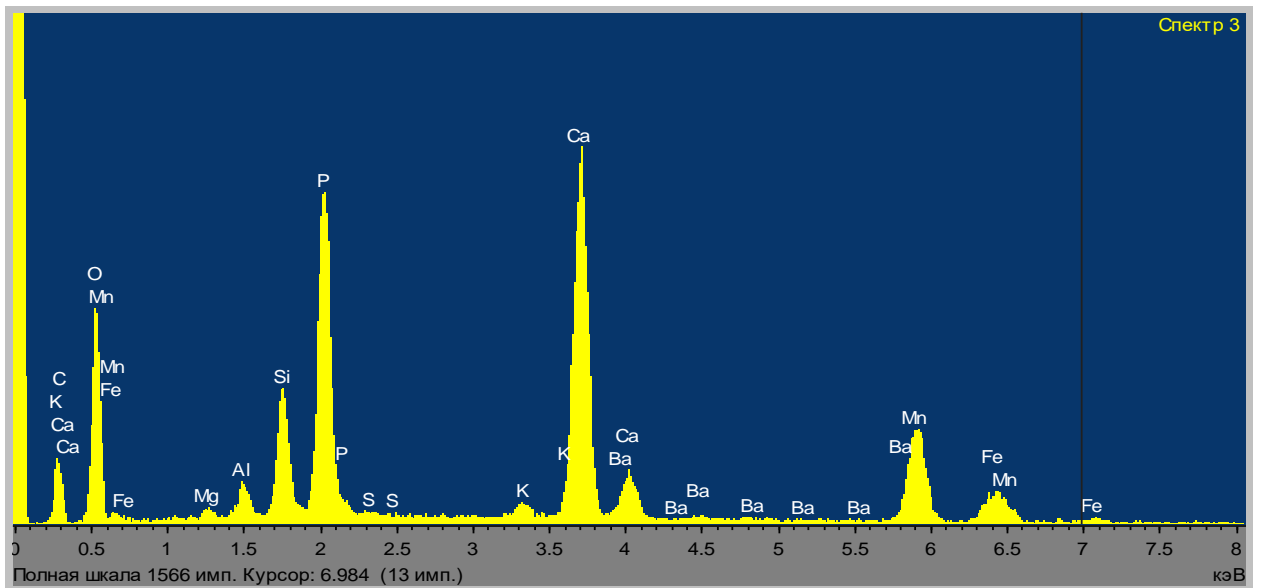


Рисунок 14 – Спектрограмма продукта, прокаленного при 600°C

Таблица 6 – Вещественный состав продукта, синтезированного на основе вскрышных пород месторождения Жайрем и прокаленного при 600°C

Спектр	Содержание компонентов в пересчете на оксиды, масс. %										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	BaO
1	0,0	0,95	2,69	10,46	39,67	0,61	1,39	28,14	12,55	2,52	1,01
2	0,0	2,70	2,16	8,90	31,67	0,62	0,42	37,53	12,76	2,16	1,07
3	0,0	1,12	2,74	10,64	35,44	0,44	0,84	28,08	15,56	4,35	0,78
среднее	0,0	1,59	2,53	10,00	35,59	0,56	0,88	31,25	13,63	3,01	0,96
Станд. Отклон.	-	0,97	0,32	0,96	4,00	0,10	0,48	5,44	1,68	1,17	0,15
Max	-	2,70	2,74	10,64	39,67	0,62	1,39	37,53	15,56	4,35	1,07
Min	-	0,95	2,16	8,90	31,67	0,44	0,42	28,08	12,55	2,16	0,78

Электронно-микроскопические изучения поверхности синтезированных продуктов продемонстрировали, что продукт, полученный при 400°C кристаллический, владеет свободным пористым пространством, представляющим собой тоннель из увеличений и сужений всевозможной конфигурации с габаритами от 0, 2 до 50 мкм (рисунок 15). Повышение температуры прокаливания до 600°C также приводит к образованию кристаллических пористых продуктов (рисунок 16). Получение пористых материалов дает возможность их тестирования в качестве сорбентов для очистки водных сред от различных загрязнений, к том числе и от катионов тяжелых металлов.

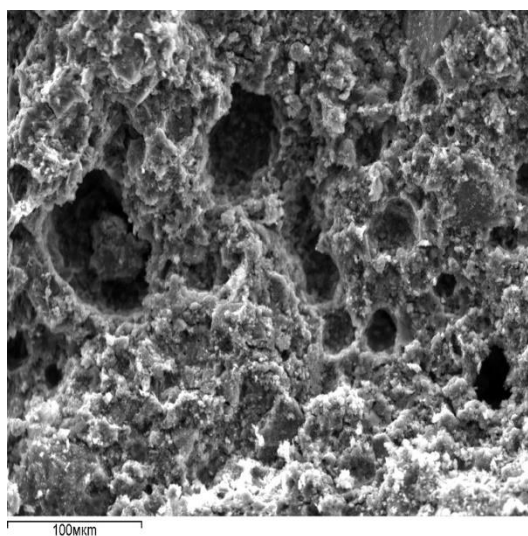


Рисунок 15 – ЭМ-фотография образца, синтезированного на основе вскрышных пород месторождения Жайрем при 400°C

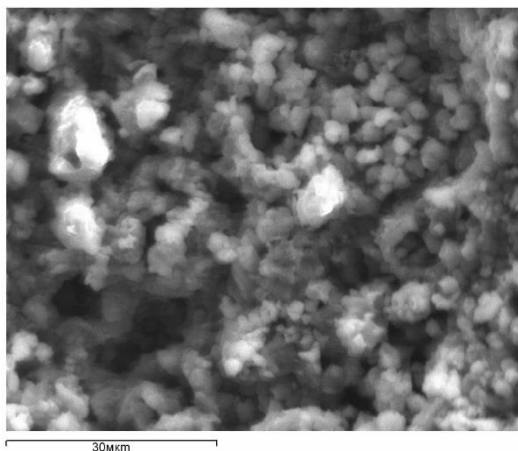


Рисунок 16 – ЭМ-фотография образца, синтезированного на основе вскрышных пород месторождения Жайрем при 600°C

3.3 Исследование свойств продуктов, синтезированных на основе вскрышных пород месторождения Жайрем

Исследование водной растворимости синтезированных продуктов от температуры синтеза показало (рисунок 17), что зависимость носит экстремальный характер с максимумом растворимости 30,94 % для образца, прокаленного при 200°C. Увеличение температуры прокаливания до 400° и тем более до 600°C снижает растворимость продуктов до 7,34% и 6,58 % соответственно.

Для изучения сорбционных свойств был выбран продукт с минимальной растворимостью – образец, прокаленный при 600°C. Данный продукт был подвергнут декатионированию путем выдержки в 1 М растворе соляной кислоты в течение 1 часа. Затем продукт тщательно промывали дистиллированной водой до нейтрального pH смыва и сушили при 105 °C в течение 1 часа. Охлажденный продукт снова испытывали на растворимость в воде (глава 2), которая после кислотной обработки составила 0,87 %.

Далее была изучена механическая прочность продукта, прокаленного при 600°C до и после кислотной обработки. Установлено, что механическая прочность кремнефосфатного продукта до обработки кислотой составила 95,3 %, а декатионированного продукта – 95,7 %.

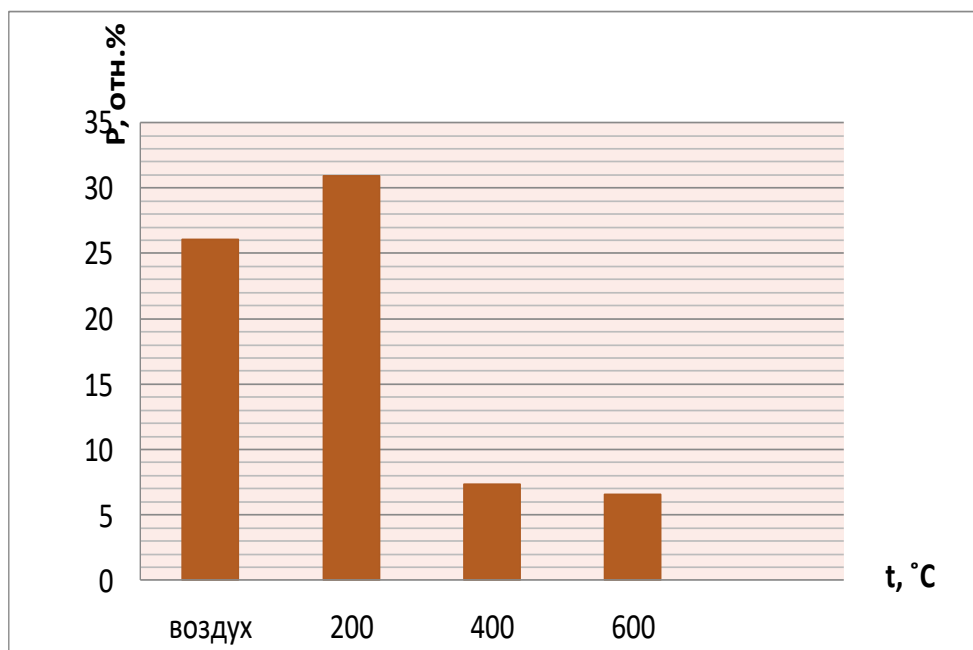


Рисунок 17 – Зависимость растворимости синтезированных кремнефосфатных продуктов от температуры синтеза

Далее были исследованы сорбционные свойства продуктов, синтезированных на основе вскрышных пород месторождения Жайрем, прокаленных при 600°C. В качестве объектов исследования были приготовлены растворы соли хлорида железа $FeCl_3$ с концентрациями 0,01; 0,025 и 0,05 моль/л.

Следует подчеркнуть, что поглотительная склонность сорбционных материалов обуславливается как от состава, так и от конфигурации совокупного объема пор и их удельной поверхности. Поэтому-то нами предусмотрительно по знаменитой методике (глава 2) был вычислен суммарный объем пор изначального и декатионированного продукта, а потом в статических обстоятельствах вычислена их сорбционная емкость. Итоги продемонстрированы в таблице 7.

Из результатов следует, что декатионирование увеличивает как суммарный объем пор с 0,27 см³/г до 0,31 см³/г, так и статическую сорбционную емкость по отношению к катионам железа в растворе, что позволяет рекомендовать полученный кремнефосфатный материал в качестве сорбента для очистки воды от катионов тяжелых металлов.

Таблица 7 – Сорбционные свойства кремнефосфатного материала, состава вскрыша: $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:0.35$, полученного на основе вскрышных пород месторождения Жайрем и прокаленного при 600°C

Суммарный объём пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Исходная концентрация ионов железа в растворах, моль/л	Масса сорбента, г	Статическая обменная емкость, $\text{мгFe}^{3+}/\text{г}$	Остаточная концентрация ионов железа в растворах, моль/л
До кислотного декатионирования				
0,27	0,010	1,02	0,2525	0,0054
	0,025	1,00	0,2800	0,020
	0,050	1,10	0,2545	0,045
После кислотной активации в 1М HCl (60 минут)				
0,31	0,010	1,00	0,2744	0,0051
	0,025	1,01	0,3327	0,019
	0,050	1,02	0,3843	0,043

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из проведенных исследований можно сделать следующие краткие выводы:

1. Изучен вещественный и фазовый состав вскрышных пород месторождения марганцевой руды Жайрем и установлено, что их основными компонентами являются кальцит CaCO_3 – 29,5 масс.%, при среднем содержании CaO 28,79 масс.% и браунит $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$ – 14,6 масс.% при среднем содержании MnO 31,67 масс.%. Кварц SiO_2 составляет 10,7 масс.%. Кремний также входит в состав глинистых минералов (каолинит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ - 19,8 масс.%), полевых шпатов ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, KAlSi_3O_8) и слюд ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$). Вскрышные породы также содержат природный барит BaSO_4 в количестве 8,5 масс.%.

2. На основе вскрышных пород м.Жайрем кислотнo-термическим способом синтезирован ряд продуктов при комнатной температуре, 200°; 400° и 600°С. Показано, что с повышением температуры прокаливания увеличиваются потери в газовую фазу, что, вероятно, связано не только с потерей гигроскопической и химически связанной воды, но и с разрушением карбонатов и выделением CO_2 .

3. С использованием современных инструментальных методов анализа (ИКС, РФА, электронно-зондовый анализ) изучен состав полученных продуктов и установлено, что на первой стадии синтеза при комнатной температуре образуются дигидромонофосфаты кальция, а также, по данным ИКС дифосфат кремния. Увеличение температуры синтеза до 400 и 600°С приводит к конверсии монофосфатов в полимерные формы.

4. Изучена водная растворимость полученных продуктов и показано, что зависимость растворимости от температуры синтеза носит экстремальный характер с максимумом растворимости 30,94 % для образца, прокаленного при 200°С. Увеличение температуры прокаливания до 400° и тем более до 600°С снижает растворимость продуктов до 7,34% и 6,58 % соответственно. Показано, что кислотная активация снижает растворимость кремнефосфата, синтезированного при 600°С в 7,5 раз до 0,87 %.

5. Изучена механическая прочность продукта, прокаленного при 600°С до и после кислотной обработки. Установлено, что механическая прочность кремнефосфатного продукта до обработки кислотой составила 95,3 %, а декатионированного продукта – 95,7 %.

6. В статических условиях на модельных растворах хлорида железа изучена сорбционная емкость синтезированного продукта, а также определен суммарный объем пор продукта до и после кислотной активации. Показано, что декатионирование увеличивает как суммарный объем пор с 0,27 $\text{см}^3/\text{г}$ до 0,31 $\text{см}^3/\text{г}$ продукта, так и статическую сорбционную емкость по отношению к катионам железа в растворе с $\text{COE} = 0,2800 \text{ мгFe}^{3+}/\text{г}$ (до кислотной активации) до $\text{COE} = 0,3843 \text{ мгFe}^{3+}/\text{г}$, что позволяет рекомендовать полученный

кремнефосфатный материал в качестве сорбента для очистки воды от катионов тяжелых металлов.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все поставленные в работе задачи выполнены в полном объеме: изучен вещественный и фазовый состав вскрышных пород месторождения марганцевых руд Жайрем и на их основе синтезирован кислотно-термическим способом ряд кремнефосфатных продуктов. Изучен состав и свойства синтезированных продуктов и показана возможность использования малорастворимых кремнефосфатов, синтезированных при 600°C, в качестве сорбционных материалов для очистки водных сред от различных загрязнений.

Оценка достоверности полученных результатов. Все полученные результаты достоверны, так как выполнены с применением современных физических и физико-химических методов исследования (РФА, ИК-спектроскопия, электронно-зондовый анализ).

Перечень сокращений

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

ГОСТ – государственный стандарт

ОСТ – отраслевой стандарт

МПК – международная патентная классификация

УДК – универсальная десятичная кодировка

МОН – Министерство образования и науки

РК – Республика Казахстан

СНГ – содружество независимых государств

ЖРО – жидкие радиоактивные отходы

СПАВ – синтетические поверхностно-активные вещества

Перечень терминов

мг – миллиграмм

см – сантиметр

л – литр

г – грамм

мл – миллилитр

мм – миллиметр

м – метр

ИК – инфракрасная спектроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

Т°С – температура

отн.% – относительные проценты

масс.% – массовые проценты

нм – нанометр

г – год

тыс – тысяча

т – тонна

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Патковская Н. А., Цукерман В. А. Инновационные технологии очистки питьевых и сточных вод: получение и использование природного сорбента из отходов горного производства // Научные чтения им. акад. Ф. Ю. Левинсона-Лессинга: Международная конференция «Экологическая геология и рациональное недропользование», Санкт-Петербург, 2000: Материалы конференции. - СПб, 2000. - С. 376-377.

2 Губайдуллина Г.М., Капралова В.И., Джусипбеков У.Ж. Пористые силикополифосфатные материалы для тонкой очистки питьевой воды и промышленных стоков / Тезисы докладов Второй международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – Санкт-Петербург, 2006. – Т.6 – С.44-45.

3 Шилина А.С., Милинчук В.К. сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклеидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента//Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010, т.10. – Вып.2. – С.237-245.

4 Удаление ионов тяжелых металлов из воды сорбцией на модифицированном монтмориллоните. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite / Lin Su-Hsia, Juang Ruey-Shin / J. Hazardous Mater. – 2002. – 92, № 3. – С. 315-326.

5 Сорбционное извлечение ионов тяжелых металлов при фильтровании сточных вод через активированный алюмосиликатный адсорбент / Марченко Л. А., Боковикова Т. Н., Полуляхова Н. Н., Привалова Н. М. / Естеств. и техн. науки. - 2002. - № 2. - С. 36-38.

6 Е.Е.Ергожин, А.М.Акимбаева Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. Алматы: ТОО «Print-S», 2007. – 373 с.

7 Сыздыкбаев М.И., Фишбейн О.Ю., Капралова В.И., Жакитова Г.У., Джусипбеков. Влияние условий получения на свойства силикофосфатных сорбентов / Сб. матер. междунар. науч. конф. «Химия. Химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2006. – Т. 1. – С. 143-144.

8 Капралова В.И., Сейткалиева К.С., Жакитова Г.У., Фишбейн О.Ю. оптимизация условий получения и исследование свойств пористых алюмосиликофосфатных материалов/Химический журнал Казахстана – 2008. - №2. – С.102-105.

9 Разработка технологии получения пористых материалов из отходов производства алюминия / Тарасова Ю. В., Шевченко Т. В. // Хим. промышленность. - 2002. - № 9. - С. 22-28.

10 Вскрышные работы/Глав.ред. Козловский Е.А. – Горная энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1989. Т.1.

11 Тен С. Полиметаллы Жайрема / Горно-металлургическая промышленность. - 2017, № 5-6.

- 12 Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.
- 13 Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.
- 14 Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Ленинград: Химия, 1982.
- 15 Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 37 с.
- 16 Г.Ш. Султанбаева, У.Ж. Джусипбеков, Р.М. Чернякова. Перспективы использования цеолитов в качестве сорбентов для очистки фосфорной кислоты/ Химический журнал Казахстана – 2004, №2, - с.52-58.
- 17 Г.Ш. Султанбаева, М.Ж. Кусаинова, Д.С. Бержанов, Р.М. Чернякова, У.Ж. Джусипбеков. Исследование процесса сорбции мелкодисперсных частиц в шламовой фосфорной кислоте природным цеолитом/ Химический журнал Казахстана – 2010, №4. -с.35-39.
- 18 Wingenfelder U., Furrer G., Schulin R. Sorption of antimonite by HDTMA-modified zeolites // Micropor. Mesopor. Mat. – 2006. – V. 95. – P. 265–271.
- 19 Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. / Под. ред. Дж. Рабо. — Мир, 1980.-506 с.
- 20 Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. / Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973. - 653 с.
- 21 Г.Ш. Султанбаева, У.Ж. Джусипбеко, Р.М. Чернякова. Перспективы использования цеолитов в качестве сорбентов для очистки фосфорной кислоты/ Химический журнал Казахстана – 2004, №2, - с.52-58.
- 22 Г.Ш. Султанбаева, У.Ж. Джусипбеков, Р.М. Чернякова. Перспективы использования цеолитов в качестве сорбентов для очистки фосфорной кислоты/ Химический журнал Казахстана – 2004, №2, - с.52-58.
- 23 Г.Ш. Султанбаева, М.Ж. Кусаинова, Д.С. Бержанов, Р.М. Чернякова, У.Ж. Джусипбеков. Исследование процесса сорбции мелкодисперсных частиц в шламовой фосфорной кислоте природным цеолитом/ Химический журнал Казахстана – 2010, №4. -с.35-39.
- 24 Р.М.Чернякова, Р.А. Кайынбаева, Н.Н. Кожабекова, Г.Ш. Султанбаева, У.Ж. Джусипбеков. Сорбция катионов кадмия (II) природным цеолитом. Сообщение 1. Влияние концентрации катионов кадмия на их сорбцию цеолитом/ Химический журнал Казахстана – 2015, № 1.-с.125-130.
- 25 Кожабекова Н.Н., Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Джунусбекова Г.Б. Особенности поведения цеолита Шанканайского месторождения в концентрированной серной кислоте. Сообщение 1. Исследование процесса декатионирования и декальюминирования при 25 С // Химический журнал Казахстана. – 2007, №1. – с. 82-86.
- 26 Чернякова Р.М., Кайынбаева Р.А., Кожабекова Н.Н., Агатаева А.А., Ермакова К.Е., Джусипбеков У.Ж. Влияние температуры и времени на сорбционные характеристики термоактивированного цеолита./Химический журнал Казахстана. – 2017, №3. – С.143-148.8.

27 У.Ж.Джусипбеков, А.А. Агатаева, Р.М. Чернякова, Р.А. Кайынбаева, Н.Н. Кожабекова. Исследование сорбционной способности цеолита и гексацианоферрата железа по отношению к катионам серебра/ Химический журнал Казахстана-2017, № 3.-с.203-209.

28 Christidis G., Moraetis D., Keheyan E. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece // Applied Clay Science. – 2003. – V. 28. – P. 79–91.

29 Wingenfelder U., Furrer G., Schulin R. Sorption of antimonite by HDTMA-modified zeolites // Micropor. Mesopor. Mat. – 2006. – V. 95. – P. 265–271.

30 Дудкин, Б.Н. Механическая активация каолинита в присутствии концентрированной серной кислоты. / Б.Н. Дудкин, И.В. Лоухина, В.П. Исупов, Е.Г. Абакумов. II Журн. прикл. химии. 2005. - Т. 78, вып. 1. -С. 36-40.

31 М.Ж. Кусаинова, ХамдиТемел, У.Ж.Джусипбеков, Р.М. Чернякова. Сорбция солей свинца (II) модифицированным цеолитом в фосфорных кислотах/ Химический журнал Казахстана-2015, № 3.-с.105-109.

32 Новый неорганический сорбент для очистки сточных вод / Л.А. Марченко, Т.Н. Боковинова, Е.А. Белоголов и др. // Экология и промышленность России.-2010. - №1.- С. 57-59.

33 Патент РФ № 2320406. Способ получения неорганического сорбента/Адамович Д.В., Арустамов А.Э., Гелис В.М., Дмитриев С.А., Милютин В.В.; заявл. 25.05.2005. Оpubл. 27.03.2008.

34 Патент РФ № 2113024. Неорганический сферогранулированный композиционный сорбент на основе гидроксида циркония и способ его получения/ Шарыгин Л.М., Моисеева В.Е., Муромский А.Ю., Барыбин В.И.; заявл.20.02.1996. Оpubл. 10.06.1998.

35 Патент РФ №2428249, Гранулированный наносорбент и способ его получения/сержантов В.Г., Скиданов Е.В., Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Сидоров А.Р., заявл. 13.07.2009. Оpubл.10.09.2011.

36 Гордина, Н.Е. Сорбент на основе цеолита NaA для извлечения катионов Cu(II) из растворов. / Н.Е. Гордина, В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин. // Хим. техн-гия. -2003.-№6.-С. 10-12.

37 К.С. Сейткалиева, Г.У. Жакитова, В.И. Капралова, О.Ю. Фишбейн. Оптимизация условий получения пористых алюмосиликофосфатных материалов и исследование их свойств/ Химический журнал Казахстана – 2008, №2. – с. 102-106.

38 М.И. Сыздыкбаев, Г.У. Жакитова, У.Ж. Джусипбеков, Л.А. Жусупова. Исследование процесса сорбции ионов поливалентных металлов силикополифосфатными сорбентами/ Химический журнал Казахстана – 2007, № 3, - с. 99-102.

39 Губайдуллина Г.М., Жакитова Г.У. Синтез и свойства продуктов поликонденсации в фосфат-силикатных системах // Химия и технология удобрений и материалов: сб. научных трудов, посвященный 70-летию Д.З.Серазетдинова. - Алматы, 2004. - С.58-62.

40 Способ получения кристаллического силикаалюмофосфата: Пат. 2024430 Россия, МКИ⁵ С 01 В 33/26 /Жданов С.П., Феоктистова Н.Н., Смирнова Е.И., Васильева Е.А.; Заявл.26.06.91. Опубл.15.12.94. Бюлл. №23.

41 М.И. Сыздыкбаев, Г.У. Жакитова, У.Ж. Джусипбеков, Л.А. Жусупова. Исследование процесса сорбции ионов поливалентных металлов силикополифосфатными сорбентами/ Химический журнал Казахстана – 2007, № 3, - с. 99-102.

42 Способ очистки сточных вод URL: http://www.ntpo.com/patents_water (дата обращения: 02.02.2014).

43 Свергузова, С.В. Очистка сточных вод от фосфатов с помощью шлаков Оскольского металлургического комбината / С.В. Свергузова, Т.А. Василенко // Наука – производству. – 2001.- № 3. – С. – 13-16.

44 Свергузова, С.В. Модификация шлака ОЭМК при очистке сточных вод / С.В. Свергузова, Т.А. Василенко, А.Б. Мирошников // Современные проблемы промышленной экологии: материалы. Междунар. научно-практ. конф. - Орел. – 2000. – С. 92-95.

45 Свергузова, С.В. Использование шлака Оскольского электрометаллургического комбината для очистки сточных вод ионов тяжелых металлов (Ni²⁺, Cu²⁺) / С.В. Свергузова, И.И. Проскурина // Сотрудничество для решения проблемы отходов: матер. II Междунар. конф. – Харьков, 2005. – С. 214-218.

46 Никольский Б.П., Рабинович В.А. Справочник химика. Том 5. Сырые продукты промышленности неорганических веществ, процессы и аппараты, коррозия, гальванотехника, химические источники тока / Москва, 1968. – С. 716.

47 Очистка металлосодержащих сточных вод сорбционными материалами из отходов производства / Дарманкая Т.А. – 2008. – С.120.

48 Свойства минеральных сорбентов применительно к технологиям топливосжигания / Буваков К.В. – 2007. – С.159.

49 Обеспечение экологической безопасности при использовании металлургических шлаков в сорбционных технологиях очистки вод / Грайворовская И.В. / Харьков, Украина / 2014. – С. 233.

50 Гордиенко А. И. Приоритетные направления использования углеродных сорбентов в Украине / А. И. Гордиенко // Сборник научных трудов XVI международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Харьков: УкрВОДГЕО, 2008. – С. 126-131.

51 Штейнберг Э. А. Производство углеродных сорбентов как одно из направлений развития коксохимической промышленности / Э. А. Штейнберг // Кокс и химия. – 1994. – № 12. – С. 20-26.

52 Свергузова С. В. Очистка сточных вод от фосфатов с помощью шлаков Оскольского электрометаллургического комбината / С. В. Свергузова, Т. А. Василенко // Наука – производству. – 2001. – № 3. – С. 13-17.

53 Василенко Т. А. Использование шлака ОЭМК для очистки сточных вод / Т. А. Василенко, Л. А. Порожняк, С. В. Свергузова // Экология ЦЧО РФ. No 2. – 1999. (3). – С. 108-112.

54 Кирюшина Н. Ю. Исследование очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью шлака ОЭМК / Н. Ю. Кирюшина, Г. И. Тарасова, С. В. Свергузова / Материалы V Международной научно-практической конференции при участии молодых ученых и студентов «Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов. – Х., 2010. – С. 23.

55 Свергузова С. В. Очистка сточных вод от азота аммонийного / С. В. Свергузова, Т. А. Василенко / Сборник научных статей XII международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2004. – С. 166.

56 Свергузова С. В. Использование шлаков после очистки сточных вод / С. В. Свергузова, Т. А. Василенко / Сборник научных статей XIII международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 54.

57 Свергузова С. В. Возможность использования электросталеплавильных шлаков в водоочистке / С. В. Свергузова // Сборник научных статей XIII международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 55.

58 Lopez F. A. Removal of copper ions from aqueous solutions by a steel-making by-product / F. A. Lopez, M. I. Martin, C. Perez // Water Res. – 2003. – Vol. 37, N. 167. – P. 3883-3890.

59 Чантурия В. А. Сорбционная технология извлечения меди из стоков горнорудных предприятий гранулированными пиритсодержащими отходами /

60 А. Чантурия, В. Н. Калмыков, И. В. Шадрунова и др. // СО РАН. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2004. – No 6. – С. 92-97.

61 Кинле Х. Активные угли их промышленное применение / Х. Кинле, Е. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

62 Приймак Т. И. Равновесие и термодинамика сорбции никеля на натриевом шлакосиликатном сорбенте / Т. И. Приймак, А. П. Зосин, Н. В. Куценко, О. И. Лукьянова / Природные и техногенные силикаты для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 172-181.

63 Приймак Т. И. О природе натриевого шлакосиликатного сорбента / Т. И. Приймак, А. П. Зосин, Н. В. Куценко, О. И. Лукьянова / Природные и техногенные силикаты для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 181-186.

64 Зосин А. П. О сорбционных свойствах шлакосиликата / А. П. Зосин, Б. И. Гуревич, И. Б. Милованова / Химия и технология силикатных материалов. – Л.: Наука, 1971. – С. 100-105.

65 Приймак Т. И. Использование магнезиально-железистых шлаков сухой грануляции для производства шлакосиликатных сорбентов / Т. И. Приймак, В. В. Тимашев, В. И. Черкесова и др. / Минеральное сырье и отходы промышленности для производства строительных и технических материалов. – Л.: Наука, 1982. – С. 105-108.

66 Зосин А. П. Адсорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Л. Б. Кошкина, В. А. Маслобоев / Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11, № 3. – С. 502-505.

67 Зосин А. П. Геоцементный камень на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии – устойчивый материал для иммобилизации радиоактивных отходов / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Х. Б. Авсарагов / Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11, № 3. – С. 506-511.0

68 Зосин А. П. Синтез и применение адсорбционно-активных материалов на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Л. Б. Кошкина, В. А. Маслобоев / Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 70-74.

69 Челядин Л. І. Дослідження очистки стічної води через техногенний матеріал / Л. І. Челядин, В. Л. Челядин / Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 4. – С. 47-50.

70 Зосин А. П. МЖС-сорбенты для очистки технологических стоков жидких радиоактивных отходов с последующей иммобилизацией / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Л. Б. Кошкина, В. А. Маслобоев / Материалы (тезисы докладов) пятой Международной научно-практической конференции «Проблемы природопользования, устойчивого развития и ликугольной безопасности регионов». Часть I. – Днепропетровск, 06-09.10.2009. – С. 149-150.

71 Зосин А. П. Технические адсорбенты на основе отходов обогащения апатит-нефелиновых руд для решения задач комплексной переработки сложных по минеральному составу руд / А. П. Зосин, В. К. Самохвалов, В. А. Маслобоев, В. А. Григорьев / Материалы II международной научной конференции «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». – Петрозаводск, 2005. – С. 73-75.

72 Зосин А. П. Адсорбционно-активные материалы на основе твердеющих минеральных дисперсий в управлении движением отходами переработки горнорудного сырья / А. П. Зосин, Т. И. Приймак. – Апатиты, 1999. – 249 с.

73 Давтян М. Л. Железосодержащий шлам как твердое основание для нейтрализации кислых растворов и осаждения малорастворимых гидроксидов /

М. Л. Давтян, В. Н. Волков, Б. И. Лобов / Цветные металлы. – 2001. – No 11. – С. 28-32.

74 Касиков А. Г. Использование отходов медно-никелевого производства для получения коллекторов цветных и благородных металлов / А. Г. Касиков / Материалы научно-практической конференции «Обращение с отходами. Материалы природоохранного назначения». – С.-П., 2003. – С. 38-40.

75 Климов Е. С. Использование ферритизированных гальванических шламов в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Е. С. Климов, В. В. Семенов / Перспективные материалы. – 2003. – No 5. – С. 66-69.

76 Зильберман М. В. Гранулирование ферроцианидных сорбентов с полимерным связующим / М. В. Зильберман, Е. А. Тиньгаева / Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Перспективные химические технологии и материалы». – Пермь, 1997. – С. 22-23.

77 Тиньгаева Е. А. Гальваношламы – сырье для получения неорганических ионообменных материалов / Е. А. Тиньгаева, М. В. Зильберман / Экология и промышленность России. – 2005. – No 11. – С. 17-18.

78 Бутенко Э. О. Термические исследования слоистых двойных гидроксидов / Э. О. Бутенко, А. Е. Капустин, Е. В. Капустина / Сборник научных статей XVII международной научно-практической конференции «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». Т. 2. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2009. – С. 346-349.

79 Лупейко Т. Г. Глубокая очистка водных растворов от хрома (Ш) техногенным карбонатсодержащим отходом / Т. Г. Лупейко, М. О. Горбунова, Е. М. Баян / Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, вып. 10. – С. 1648-1650.

80 Баян Е. М. Осаждение ряда тяжелых металлов из водных растворов карбонатсодержащим техногенным отходом / Е. М. Баян / Автореферат диссертации канд. техн. наук. – Новочеркасск, 2004. – 19 с.

81 Герасимова Л. Г. Утилизация твердых отходов производства с получением пигментов и других неорганических материалов / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев / Экология промышленного производства. – 2007. – No 2. – С. 34-43.

82 Галич С. А. О возможности использования шлаков Змиевской ТЭС для фильтров водоподготовки / С. А. Галич / Сборник научных трудов XVIII международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Бердянск, 2010. – С. 88-94.

83 Долина Л. Ф. Сорбционные методы очистки производственных сточных вод / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск, 2000. – 84 с.

84 Шабловский В. О. Исследование свойств сорбентов ЦМП и ЦБФ, полученных из отходов ПО «Полимир» / В. О. Шабловский, В. Ф. Тикавый, А. Ф. Полуян / Тезисы докладов IV международной научно-технической

конференции «Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов». – Гродно, 2000. – С. 132-133.

85 Романенков В. Е. Синтез блочных высокопористых носителей и адсорбентов из порошкообразных компонентов / В. Е. Романенков, Е. В. Болотникова, А. И. Ратько, Д. И. Клевченя / Тезисы докладов IV международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов». – Гродно, 2000. – С. 163.

86 Цыбуляк О. Н. Использование углеродных волокон для очистки никель- и хромсодержащих сточных вод / О. Н. Цыбуляк, Ю. С. Введенская, Л. М. Смоленская / Сборник трудов XIX международной научно-практической конференции «Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения» / КАЗАНТИП-ЭКО-2011, 6-10 июня 2011 г, г. Щелкино, АР Крым: в 3 т. Т. 3. УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: «НТМТ» – 2011. – С. 244-245.

87 Остапчук В. В. Исследование сорбционной способности титаносодержащих соединений, полученных из отходов производства / В. В. Остапчук, М. А. Барсукова, О. Ю. Мараховская / Збірник тез доповідей I

88 Толымбеков М. Ж., Святков Б. А. Состояние марганцевой базы Казахстана и пути ее развития / Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана: сб. научн. тр. ХМИ. - Алматы, 2002. - Т. 30. - С. 92-99.

89 Ужкенов Б. С., Мазуров А. К., Селифонов Е. М. и др. Состояние сырьевой базы железных, марганцевых и хромитовых руд Казахстана и перспективы развития черной металлургии на период до 2030 года // Индустрия Казахстана. — 2003. — № 10(18). — С. 23-24.

90 Deane M. Electrolytic manganese dioxide production in Ireland // Transaction Institute of Mining and Metallurgy. Sec. A. - 1985.-№ .7 .- P . 169-175.

91 Исследование месторождений железомарганцевых руд в Рипон Хилзе, марганцевая рудная провинция Пилбара. Западная Австралия / Ин-т «Черметинформация». - 1977. - № 10340. - С. 10-17.

92 Жучков В. И., Жданов А. В. К вопросу о металлургической оценке марганцеворудного сырья различных месторождений / Теория и практика ферросплавного производства: сб. научн. тр. Серовского завода ферросплавов. - Нижний Тагил: «Медиа-Принт», 2008. -С. 38-42.

93 Кармазин В. И. Обогащение руд черных металлов. Учебник для вузов. - М.: «Недра», 1982. - С. 216.

94 Жучков В. И., Жданов А. В., Заякин О. В. Исследование температур размягчения марганцевого сырья // Расплавы. - 2006. - № 3. - С. 29-32.

95 Поволоцкий Д. Я., Роцин В. Е., Рысс М. А. и др. Электрометаллургия стали и ферросплавов. - М.: Металлургия, 1974.- С. 551.

96 Сутырин Ю. Е. Карбонатные руды - основа сырьевой базы марганца России / Металлург. - 2002. - № 10. - С. 26-28.

97 Чернобровин В. П., Мизин В. Г., Сиринов Т. П. и др. Переработка карбонатных марганцевых руд для производства высококачественных сплавов // Сталь. - 2005. - № 2. - С. 52-56.

98 Томчук В. С., Юрьева Н. Л. Месторождение Ушкатын III - перспективная сырьевая база черной металлургии для производства низофосфористых марганцевых ферросплавов // Тезисы докл. II Всес. совещания. - Тбилиси, 1977. - С. 180.

99 Байсанов С. О., Толымбеков М. Ж., Габдуллин С. Т. и др. Перспективы развития марганцевой отрасли Казахстана // Современные проблемы металлургии: сб. науч. трудов. ДМетИ - Днепропетровск. — Днепр, 2001. - Т. 2. - С. 55-58.

100 Святков Б. А. Разработка и освоение технологии ферросиликомарганца в ферросилициевых печах с использованием марганцевого сырья месторождения Тур / Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана: сб. научн. тр. ХМИ. — Алматы, 2002. — Т. 30, -С. 191-205.

101 Основы эколого-экономического обоснования использования техногенных ресурсов форстерита из отходов обогащения для производства удобрения / Трушников В.Е. – Ульяновск, 2010. – С. 4-5.

102 У. Б. Назарбек, О. К. Бейсенбаев, С. П. Назарбекова, А. Б. Иса. Получение и исследование комплексного полимерсодержащего удобрения на основе фосфорного шлама и вермикулита // Шымкент, 2014. №14.

103 Баткаев Р.И., Холошенко Л.Х., Назарбекова С.П., Мырхалыков Ж.У., Назарбек У.Б., Баткаева Л.Р. Способ получения фосфорного удобрения из техногенных отходов. – Алматы, 2015.

104 Патент. Способ получения фосфорного удобрения из техногенных отходов. 2014.

105 Патент. Способ получения моноаммонийфосфата на основе техногенных отходов. – 2014.

106 Патент. Нугманов А.А., Баткаев Р.И., Баткаев И.И., Шевченко В.А. Способ получения поликомпонентного фосфорсодержащего удобрения из техногенных отходов. – Москва, 1992.

107 Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

108 Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. – М.: Химия, 1972. – 320 с.