

A 2010
4550

17.00.10

УДК 634.0.861.16+544+614.7+543.8

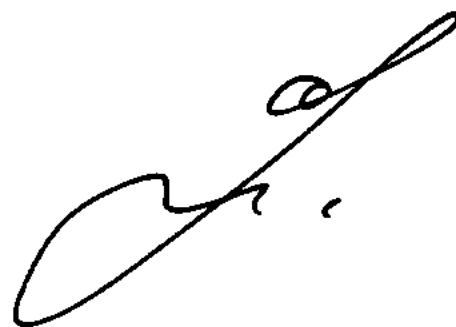
На правах рукописи

ЕФРЕМОВ СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**Технология производства углерод-минеральных материалов на основе
шунгитовых пород**

05.17.01 – технология неорганических веществ

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**



Республика Казахстан
Алматы, 2010

Работа выполнена в ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа» РГП «Казахский национальный университет им. аль-Фараби»

Научный консультант:

доктор технических наук,
профессор Наурызбаев М.К.

Официальные оппоненты:

академик АН РУз, доктор
химических наук, профессор
Тухтаев С.Т.

доктор химических наук,
профессор Баешов А.Б.

доктор химических наук,
профессор Чалов Т.К.

Ведущая организация:

Казахский национальный
технический университет им.
К.И. Сатпаева

Защита состоится « 8 » октября 2010 г. в 14⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного совета Д 53.18.01 при АО «Институт химических наук им. А.Б.
Бектурова» по адресу: 050010, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, Большой
конференц-зал им. академика С.Р. Рафикова.

e-mail: ics-diss@mail.ru

тел/факс: 8 (727) 291 28 03

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «Институт химических
наук им. А.Б. Бектурова» по адресу: 050010, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106

Автореферат разослан « 5 » августа 2010 г.

КАЗАХСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ АКАДЕМИЯЛЫҚ КІТАПХАНАСЫ
№ _____

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
доктор химических наук, профессор

Бектенова Г.А.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена разработке технологий получения композиционных материалов из углерод-минерального сырья - шунгитовых пород – для решения технологических и социальных задач Республики Казахстан. Разработана технология химико-флотационного обогащения шунгитовых пород и отвалов шунгитовых пород, образующихся в результате переработки золотодобывающих руд. На основе углеродных концентратов шунгитовых пород разработаны методы получения композиционных и наноструктурированных материалов различного функционального назначения. Показана возможность использования углеродсодержащих материалов в ряде технологических процессов.

Актуальность проблемы. Актуальной задачей современных производств является комплексное использование природных ресурсов и создание безотходных технологий. В этой связи в последнее десятилетие существенное изменение претерпело отношение к отходам. С точки зрения рационального природопользования промышленные отходы являются вторичными материальными ресурсами. Отходы, невостребованные «своей» отраслью промышленности, часто представляют ценное сырье для других отраслей. Утилизация отходов и получение вторичных материалов превратились в вид деятельности, приносящей многомиллионные прибыли, и отличаются высокими темпами роста.

Так, широко известно большое значение углеродных материалов (сажи, активированного угля и др.) для различных отраслей промышленности. Объемы мирового и казахстанского потребления этих видов твердого углерода за последние годы значительно выросли. Однако предприятия пищевой и химической отраслей нашей страны испытывают дефицит углеродных материалов в связи с отсутствием собственного производства многих из них. По этой причине выпуск углеродных материалов (композиционных материалов, сорбентов, наполнителей резиновых смесей и др.) на основе передовых экологически чистых и экономически выгодных технологий на сегодня необходим.

В связи с непрерывно расширяющимися потребностями в многофункциональных адсорбционных системах, наполнителях композиционных материалов разработка фундаментальных и технологических основ создания новых углеродсодержащих материалов на основе углерод-минерального сырья Казахстана приобретает особую актуальность. При достаточном уровне изученности таких систем возникают предпосылки для создания многоцелевых углеродсодержащих сорбентов, полимерных композиций, восстановителей рудотермических производств и т.д. Учитывая сложный минералогический и химический составы углеродсодержащего сырья, залегающего в рудном теле и в отвалах промышленных предприятий, разработка безотходной технологии переработки, получение новых многофункциональных материалов, становится актуальной проблемой имеющей как научное, так и практическое значение.

Целью работы является разработка научных основ получения углеродсодержащих материалов из шунгитовых пород, изучение структуры шунгитового углерода и разработка технологических схем и путей использования углеродных концентратов в различных технологических процессах.

Поставленная цель включала решение следующих задач:

- научно-техническое обоснование использования шунгитовой руды, как заменителя традиционных углеродсодержащих материалов в технологических процессах;
- исследование закономерностей флотационного обогащения шунгитовых пород, с целью стабилизации химического и минералогического составов

углерод-минерального материала, определение оптимальных технологических параметров извлечения углеродного концентрата;

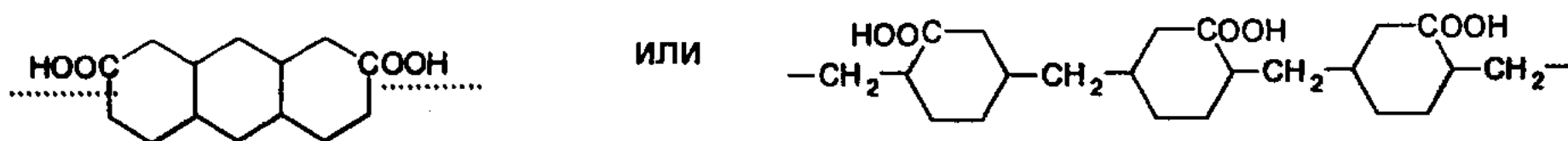
- изучение природы, физико-химических и технологических характеристик шунгитовых пород и концентратов;
- создание технологических основ использования углеродсодержащих сорбентов на основе минерального сырья РК для очистки воды и промышленных газовых выбросов, адсорбентов для процессов дезактивации почв от компонентов жидких ракетных топлив;
- разработка химической технологии получения новых комплексных восстановителей для рудотермических производств и усиливающих наполнителей композиционных материалов;
- разработка технико-экономического обоснования и нормативно-технологической документации промышленного производства углеродсодержащих материалов;
- проведение опытно-промышленной апробации углеродных концентратов в технологических процессах.

Научная новизна диссертации.

1. Сформулирован, теоретически обоснован и экспериментально доказан новый подход к использованию в технологических процессах, природного углерод-минерального сырья Казахстана – шунгитовых пород. Установлено, что изучаемые шунгитовые породы представлены, в основном, глинистыми породами калиевого типа с положительными величинами калиевого модуля, с кремнистой и алюмосиликатной основами, в различной степени обогащенные углеродистым веществом. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в шунгитовой руде присутствуют: мусковит; кальцит; кварц и каолинит. В высокочастотной области спектра наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний метиленовых групп алифатических углеводородов; в длинноволновой области спектра, в процессе обогащения по углероду, наблюдается проявление валентных колебаний Ca-O $342,319 \text{ см}^{-1}$. $\nu\text{OH} - 3424 \text{ см}^{-1}$, $\text{HOH} - 1618 \text{ см}^{-1}$.

2. Впервые разработана флотационная технология обогащения шунгитовых пород на установках колонного типа. Установлено, что за счет использования в качестве вспенивателя – керосина и собирателя – соснового масла, в одну перемешивающую стадию, содержание углерода в концентрате достигает 40,0%, при исходном содержании углерода в руде до 17,0 %. Дополнительное химическое обогащение концентрата позволяет достигать 90,0 % содержания углерода.

3. Впервые определена структура шунгитового углерода, которая характерна для турбостратной углеродной структуры, состоящей из поликонденсированных ароматических сеток малого размера, уложенных параллельно в пакеты и азимутально не ориентированных друг относительно друга. Физико-химическими методами установлено, что в органическом веществе шунгитов присутствуют одна графитоподобная фаза и три углеводородные. Шунгиты, в отличие от углей низких стадий метаморфизма, характеризуются отсутствием промежуточной фазы. По количественному содержанию графитоподобной и полинафтенной фаз, а также их соотношению, шунгиты близки к углям VI – VII стадии метаморфизма. Установлено, что при обогащении шунгитовых пород по углероду в результате окисления появляются кислородсодержащие -карбоксильные группы:

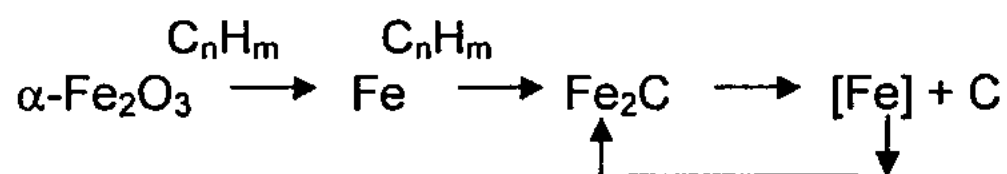


Выявлено, что графитоподобная и полинафтенная фазы углеродных частиц шунгитовых концентратов вступают в контакт с сорбентом гидрофобной частью, а кислородсодержащие группы отвечают за хемосорбционные процессы.

Показано, что шунгитовый углерод представляет сферические образования изометричной и дендритной формы. Дендритные скопления составлены мелкими округлыми образованиями величиной $20 \div 30$ нм, которые сложены тонкодисперсными частицами размером $1,5 \div 2,5$ нм, образующие скопления изометричной формы. Значение межплоскостного расстояния для первого кольца варьирует в зависимости от размера и плотности скопления в пределах от 0,34 до 0,36 нм.

4. Впервые исследованы процессы карбонизации шунгитовых пород, составы и свойства полученных материалов, созданы технологические основы получения активной формы углерод-минеральных материалов. Определены сорбционные характеристики углерод-минеральных сорбентов на основе концентратов шунгитовых пород. Установлено, что в процессе термической карбонизации с последующей активацией «острым» паром происходит увеличение сорбционной емкости за счет увеличения графитоподобных фаз и общей удельной поверхности. С помощью растровой электронной микроскопии установлено, что сферические образования шунгитовых композиций имеют наноразмерную структуру. Разработана технология получения гранулированного углерод-минерального сорбента.

5. Впервые предложена модель, объясняющая усиливающие свойства шунгитового наполнителя за счет образования химических связей между макромолекулами эластомеров и твердой поверхностью шунгитовых частиц. Установлено, что процесс образования шунгитового углерода происходит в результате термического разложения углеводородов по известному карбидному механизму:



Минеральная часть при этом природном процессе выполняет роль катализатора, в результате чего происходит интенсивное формирование графитоподобных слоев шунгита с «пустотами» - наиболее реакционными участками. Чем больше подобные дефекты, тем меньше упорядоченность структуры графитоподобных слоев шунгита, частицы которого представляет собой «кластероформный» материал, с энергетически неоднородной поверхностью. Места наибольшего скопления дефектов структуры графитоподобных слоев являются наиболее энергонасыщенными и сильнее проявляют усиливающие свойства эластомеров.

6. Определены физико-химические основы процессов дезактивации почвогрунтов модифицированными углерод-минеральными сорбентами. Установлено, что полученные углерод-минеральные сорбенты на основе шунгитовых пород, модифицированные ионами Mn^{4+} и Fe^{3+} , обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к КЖРТ, позволяющие до 97 % восстанавливать почвы, как за счет физической адсорбции, так и в результате окисления ионами переходных металлов, сорбционная емкость увеличивается за счет постоянного процесса сорбция-окисление-десорбция с периодической регенерацией сорбционных центров на поверхности сорбента.

7. Показано, что углеродкварцевые восстановители на основе концентратов шунгитовых пород могут быть использованы в рудотермических производствах, в частности, для процесса электровозгонки фосфора. Определены удельное электросопротивление $5,5$ Ом·см и реакционная способность $0,72$ см³/(г·с) к оксидам металлов при температурах процесса восстановления. Показано, что при

использовании углеродкварцитовых брикетов на основе концентратов шунгитовых пород возможно достичь регламентируемых показателей посадки электродов в шихте, с поддержанием высокой удельной мощности в реакционных зонах, за счет чего достигается быстрое протекание реакции восстановления фосфора. Степень извлечения фосфора из фосфорита углеродкварцитовыми брикетами составляет 72,8 %.

Основные положения, выносимые на защиту:

- обоснование использования углерод-минерального сырья в технологических процессах, результаты физико-химических исследований шунгитовых пород и концентратов;
- физико-химические закономерности стабилизации составов шунгитовых пород методом флотационного обогащения, технологический регламент промышленного производства углеродсодержащих материалов;
- физико-химические закономерности усиления композиционных материалов наполнителем на основе шунгитового углерода;
- углерод-минеральные сорбенты, позволяющих вести очистку промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов, концентрировать благородные и цветные металлы, проводить дезактивацию почв от органических соединений;
- химико-технологические основы получения углерод-кварцитовых брикетов для рудотермических процессов восстановления фосфорита.

Практическая значимость работы. По результатам проведенной работы создано опытно-экспериментальное производство, мощностью до 50 кг/сутки по выпуску углеродного концентрата на основе шунгитовых пород, с получением конечных углерод-минеральных материалов полифункционального назначения.

Разработана технология детоксикации участков, зараженных КЖРТ, разработано технико-экономическое обоснование эффективности использования предложенной технологии.

Разработан технологический регламент опытно-промышленного производства углерод-минеральных материалов полифункционального назначения мощностью до 3000 т/год.

Новизна и практическая значимость работы подтверждается 5 предпатентами РК и документами об испытаниях углеродсодержащих материалов на промышленных предприятиях Казахстана.

Полученные результаты, разработанные методики и установки используются в учебном процессе при чтении лекций по курсу «Основы проектирования химических производств» и в лабораторном практикуме по курсу «Технология неорганических веществ» на кафедре аналитической химии и химии редких элементов.

Связь диссертационной работы с государственными программами.

Научные исследования по теме диссертационной работы выполнялись согласно приоритетным направлениям научно-исследовательских работ:

- в рамках Государственных программ по поисково-прикладным исследованиям: «Комплексная переработка Казахстанских шунгитовых пород» (шифр 706-П, № 0102РК00252) 2001-2006гг.; «Разработка технологических основ производства углеродных сорбентов на основе минерального и природного сырья Республики Казахстан» (гос.рег. № 0104РК00267) 2004-2006 г.г.; «Пуск малотоннажного производства углерод-минеральных сорбентов» (гос.рег. № 0105РК00208) 2005 г.;

- в рамках фундаментальных научных программ «Научные основы создания перспективных материалов на основе шунгитового концентрата» (Ф-0354, № 0106РК01046) 2006-2008 г.г.; «Разработка научных основ получения сорбентов на основе углеродсодержащего сырья Казахстана и исследование их физико-химических свойств» (Ф-0500, №0109РК00570) 2009-2011г.г.;

- в рамках гранта Международного научно-технического центра (К-1700) «Разработка технологии получения высокоэффективных сорбентов и композиционных материалов на базе углеродсодержащих пород Республики Казахстан».

Метрологическое обеспечение научно-исследовательской работы. В работе использованы государственные стандарты на сырье, реактивы и методы анализа, сертифицированные и известные методики при проведении химико-аналитических определений. Физико-химические определения проведены на современных исследовательских и аналитических приборах: спектрофотометре «Specord M-80», на рентгеновском дифрактометре «ДРОН- 1,5», на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи (Венгрия), спектры электронно-парамагнитного резонанса углеродных концентратов и шунгитовых пород сняты на приборе «ЭПР-10Mini» (Россия) в Институте ядерной физики Национального ядерного центра Республики Казахстан. Микродифракционные картины исследуемых образцов получены на растровом электронном микроскопе «Quanta-3D-200i» в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби. Практическая апробация углеродных материалов на промышленных предприятиях и специализированных учреждениях (ДГП ЦФХМА РГП КазНУ им. аль-Фараби, АО «ЦНЗМО», ДГП «Институт биологии и биотехнологии растений» РГП «Национальный центр биотехнологии» МОН РК) позволила успешно решить поставленные задачи и обеспечить новизну и достоверность полученных результатов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Международных и научно-практических конференциях: I, II Межд. симп. «Физика и химия углеродных материалов» (Алматы, 2000; 2002); Материалы межд. конф. по анал. химии, посвящ. 100-летию со дня рожд. чл.-корр. НАН РК О.А. Сонгиной (Алматы, 2001); III Беремжановском съезде по химии и химической технологии (Усть-Каменогорск, 2001); Межд. научной конф. "Наука и образование – ведущий фактор стратегии "Казахстан – 2030" (Караганда, 2003); Менделеевском съезде по общей и прикладной химии: Материалы и нанотехнологии (Казань, 2003); III Межд. Научно-практ. конф. «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы биофилы в окружающей среде» (Семей, 2004); 4 Межд. съезде по химии и химической технологии (Алматы, 2004); 11th International Symposium "Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries", (2004. Praha. Czech Republic); Geophysical Research Abstracts of the EGU General Assembly (2005. Vienna, Austria); Научно-практической конференции «Опыт применения казахстанских шунгитов для оздоровления населения РК». (Алматы, 2005 г); II и III Всеросс. науч. конф. «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (Белгород, 2006, 2008 гг.); Межд. конф. «Экоаналитика Центральной Азии» (Алматы, 2007); V Межд. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (Харьков, 2008); 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, Unites States, 2008, IEC-109. Publisher: American Chemical Society, Washington; Межд. Конф. «Экологические проблемы глобального мира» (Москва, 2009); International Conference Exhibition on Soils, Sediments and Water, (Paris, March 2010)

Публикации. Основные направления работы и их результаты освещены в 53 научных публикациях (32 статья, 16 тезисов докладов, 5 предварительных патентов РК), из них 12 индивидуальных публикаций, 29 статей опубликовано в 8 изданиях, утвержденных Комитетом по контролю в сфере образования и науки, 7 работ опубликовано в научных журналах ближнего и дальнего зарубежья.

Практическая ценность работы. По результатам проведенной работы создано опытно-экспериментальное производство мощностью до 50 кг/сутки по выпуску углеродного концентрата на основе шунгитовых пород с получением конечных углерод-минеральных материалов полифункционального назначения.

Дана экологическая оценка степени заражения почвенного покрова ЮЖРТ в местах падения первых ступеней ракетоносителей Центрального Казахстана.

Разработана технологическая схема детоксикации участков, зараженных ЮЖРТ, разработано технико-экономическое обоснование эффективности использования предложенной технологии.

Разработан технологический регламент промышленного производства углерод-минеральных материалов полифункционального назначения, мощностью до 3000 т/год.

Новизна и практическая значимость работы подтверждается 5 предпатентами РК и документами об испытаниях углеродсодержащих материалов на промышленных предприятиях Казахстана.

Полученные результаты, разработанные методики и установки используются в учебном процессе при чтении лекций по курсу «Основы проектирования химических производств» и в лабораторном практикуме по курсу «Технология неорганических веществ» на кафедре аналитической химии и химии редких элементов КазНУ им. аль-Фараби.

Личный вклад автора заключается в теоретическом обосновании задач, в выборе направления и постановки исследований, в разработке экспериментальных подходов, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также непосредственном участии при проведении всех экспериментов и опытно-промышленных испытаний.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 разделов, заключения, списка использованных источников и приложений. Содержит 240 страниц машинописного текста, 54 таблицы, 62 рисунка. Список цитируемой литературы включает 210 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор

В обзоре литературы обобщены и проанализированы опыт работ и исследования шунгитовых пород, представлен анализ наиболее передовых технологий обогащения углистых сланцев, использования углеродных материалов в технологических процессах, представлен обзор состояния проблем и перспектив вовлечения новых видов углеродных материалов. Исходя из анализа литературы, определены направления исследований, цели и сформулированы задачи работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2. Исходные вещества и методы анализа

Объектом исследований явились черносланцевые шунгитовые породы Восточно-Казахстанской области, Шарского района, полиметаллического рудника «Большевик». Раздел содержит характеристику используемых материалов, методы исследования шунгитовых пород и методы определения характеристик углеродных концентратов, используемых в технологических процессах.

Изучены состав и структура шунгитовых пород и углерода, изменение динамики поведения и структурных преобразований исследуемых объектов физико-химическими методами (ИКС, ДТА, РФА, РЭМ, ЭПР и КР) анализов. Определены оптимальные условия использования углеродных концентратов в химико-технологических процессах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Характеристика шунгитовых пород Казахстана

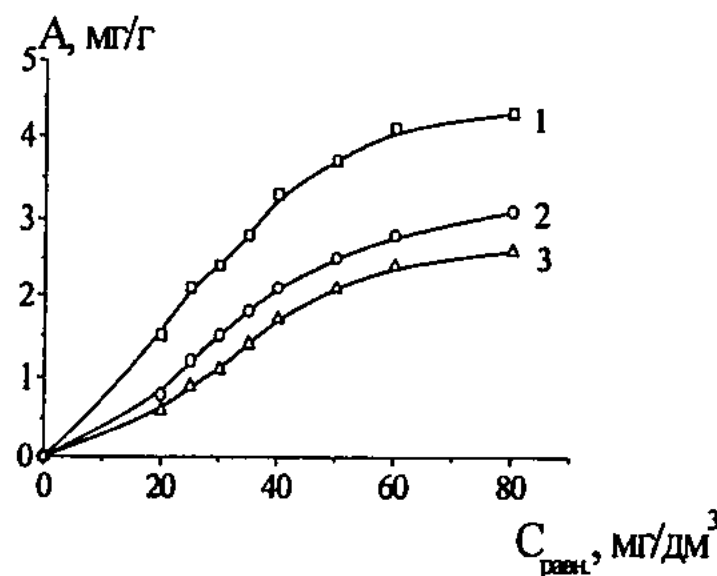
Из результатов химического анализа видна неоднородность состава шунгитовых пород, даже в рамках одного рудника (таблица 1). Результаты исследований говорят о том, что – это сложная система, в состав которой входят углерод, диоксид кремния, соединения щелочных и щелочноземельных металлов, а также соединения

железа, алюминия, титана. Учитывая непостоянство химического состава шунгитовых пород, даже в рамках одного месторождения, были проведены исследования по стабилизации состава шунгитовых пород.

Таблица 1-Химический состав шунгитовых пород (1, 3) и концентрата (2, 4)

№ образца	Содержание компонентов, % мас.										
	C	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	M _{Al}
1	19,1	50,7	0,6	12,3	4,6	2,0	3,3	2,8	1,0	2,2	0,28
2	43,8	32,1	0,5	8,6	2,6	2,2	2,8	0,9	1,5	1,8	0,19
3	28,4	36,4	0,9	7,3	2,1	1,3	9,6	8,2	2,0	1,9	0,23
4	60,2	17,3	0,3	3,8	1,1	0,6	6,9	5,0	1,3	0,9	0,12

При изучении химической флотации шунгитов, в качестве примера, рассматривается адсорбция бутилового ксантогената (БКс) на поверхности шунгита, данные исследований приведены на рисунке 1. Определено, что с увеличением pH среды адсорбция БКс снижается, что связано с гидрофилизацией поверхности шунгитов гидроксил-ионами. Показано, что с увеличением pH среды отрицательный заряд шунгитов увеличивается за счет преимущественной адсорбции гидроксил-ионов. Этот факт объясняется тем, что БКс адсорбируется на поверхности шунгитов за счет гидрофобных взаимодействий между его углеводородными радикалами и алифатическими метиленовыми группами циклических нафтеновых фаз шунгитов. В результате этого полярные группы БКс будут обращены в водную фазу, что придает шунгитам дополнительный отрицательный заряд.

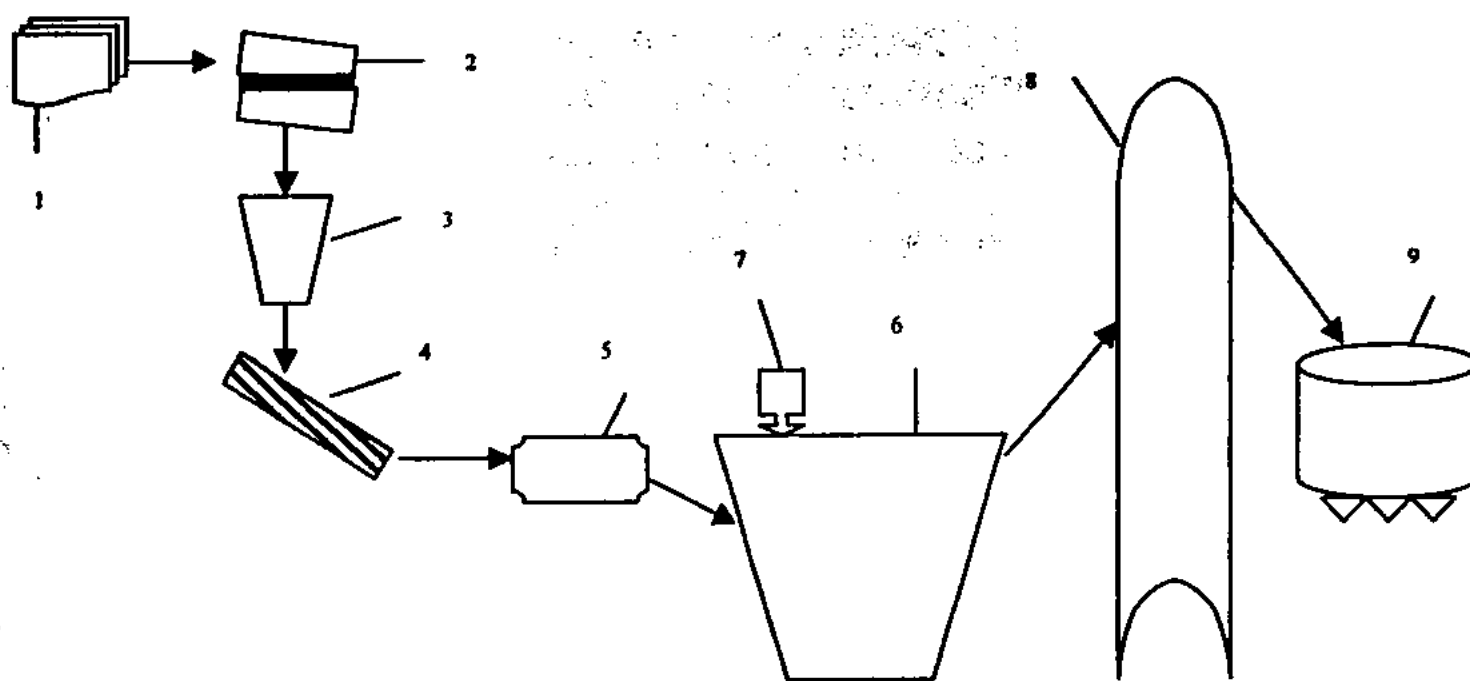


1 – pH = 6; 2 – pH = 8; 3 – pH = 10

Рисунок 1- Адсорбция БКс на поверхности шунгита при изменении pH среды

Разработана технология обогащения шунгитовых пород. Принципиальная схема обогащения шунгитовых пород представлена на рисунке 2.

В результате этих исследований выбраны оптимальные параметры получения углеродных концентратов, стабильных по химическому составу, позволяющие варьировать содержание углерода и минеральных компонент в концентратах, что является важным экономическим и технологическим фактором при расчете химико-технологических процессов.



1 – руда ; 2 – щековая дробилка; 3 – конусная дробилка; 4 – дробилка с грохотом; 5 – воздушный сепаратор; 6 – контактный чан процесса флотации; 7 – подача флотореагентов; 8 – флотоколонна; 9 – нутч-фильтр;

Рисунок 2 - Принципиальная схема переработки шунгитовой руды

Режимные параметры технологического процесса химико-флотационного обогащения приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Режимные параметры технологического процесса флотации.

Наименование параметра	Ед. изм.	Расход
Расход вспенивателя на 1 тонну руды	г	250
Расход собирателя на 1 тонну руды	г	250
Содержание класса -0,074 мм в питании флотации	%	65
Плотность питания основной флотации	% тв	25

Характеристики ведения процесса пенной флотации представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры процесса флотации шунгитовых пород

№ опыта	Расход флотореагентов, см ³ (на 1 кг руды)						Выход, %	Содержание углерода % мас.	Извлечение углерода %
	собиратель		пенообразователь			регулятор			
	керосин	ААР-2	Flotol В	Ксантогенат ...	Ацетат ...	жидкое стекло			
1	2	-	1	-	-	-	40,2	44,1	93,4
							59,8	1,1	-
2	2	-	1	-	-	5	40,6	43,9	93,8
							59,4	1,1	-
3	2	-	-	-	5	-	22,0	35,1	40,5
							78,0	14,5	-
4	-	8	1	-	-	5	36,2	32,2	61,3
							63,8	9,6	-
5	2	-	-	5	-	-	31,2	29,0	47,5
							68,8	14,5	-

3.2 Физико-химические свойства шунгитовых пород и концентратов

Изучены ИК-спектры природного шунгита и концентратов, на рисунках 3-5 представлены спектры изучаемых пород, различной степени обогащения по углероду

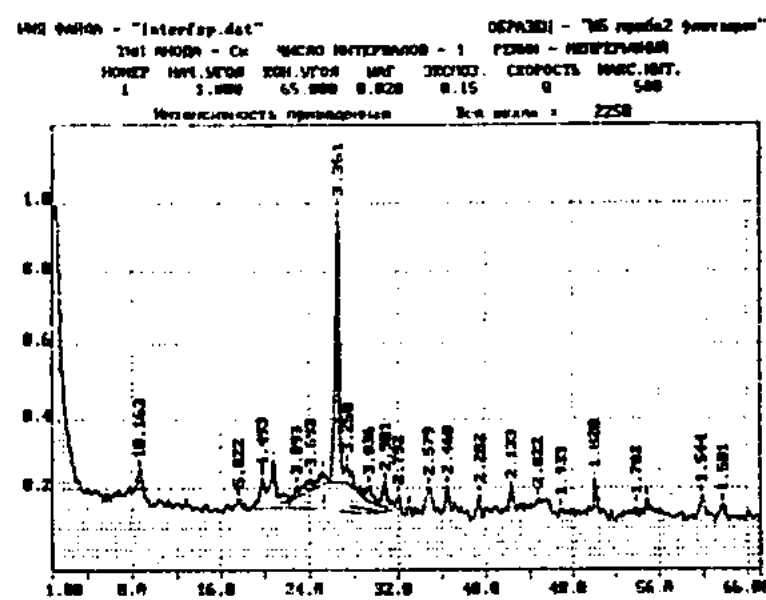
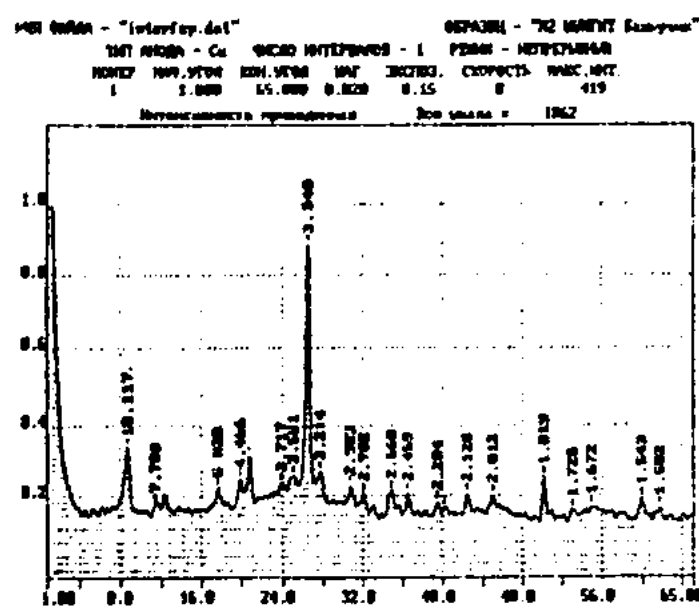


Рисунок 6 - шунгит, С -20,5% Рисунок 7 - концентрат, С- 40,0%

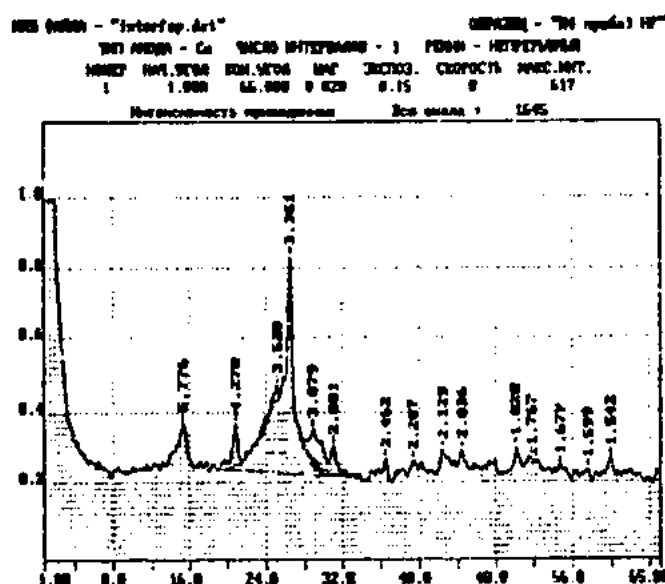


Рисунок 8 - концентрат, С - 90,0 %

Для шунгитового углерода были определены межслоевое расстояние d_{002} , степень графитизации C_r , размеры областей когерентного рассеивания L_a и L_c вдоль кристаллографических осей а и с. Результаты представлены в таблице 4.

Шунгитовый углерод диагностируется по рефлексу с межслоевым расстоянием $d_{002} \sim 0,35$ нм в районе $18^\circ \div 32^\circ \theta$. В составе минеральной части содержатся гидрослюды типа гидромусковита (иллита).

Таблица 4 - Результаты рентгенографического анализа

№ пробы	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм	$C_r = \frac{L_c \cdot 10^{-2}}{d_{002} - 3,35}$	С, %	Минеральные примеси
2, природный шунгит	0,348	2,6	-	2,00	20,0	Гидрослюды, хлорит, кварц, пирит, сидерит, доломит, полевой шпат
4, Кисл-щел. обогащение	0,354	2,3	7,0	1,20	90,0	Кварц, гидрослюды, пирит
5, флотоконц.	0,355	2,3	7,0	1,15	40,0	Кварц, гидрослюды, пирит
Сажа, П 803	0,360	2,9	6,5	1,16	95	-

Шунгиты, как и угли различных стадий метаморфизма, характеризуются сложным дифракционным спектром из-за присутствия помимо графитоподобной фазы различных углеводородных фаз: промежуточной, полинафтенной и двух кислородсодержащих, таблица 5.

Таблица 5 - Рентгенофазовый состав органической части углеродных материалов (I – промежуточная фаза, II – полинафтенная фаза, III, IV – кислородсодержащие фазы, V – графитоподобная фаза)

Наименование материала	Содержание фаз, %				
	I	II	III	IV	V
Шунгит Казахстана	-	18,0	11,0	11,0	70,0
Активированные угли*	-	16,0	11,0	9,2	64,0
Шунгиты Карелии	-	18,8	10,5	11,3	68,0
Уголь энергетический*	14,0	23,0	5,0	4,0	54,0
	27,0	29,0	6,0	5,0	33,0
	33,0	21,0	7,0	7,0	32,0

Примечание: * - по литературным данным.

Для изучения вещественного состава шунгитовых пород различных месторождений и концентратов, полученных на их основе, а также для сопоставления их с березовым активированным углем (БАУ) был проведен термический анализ этих веществ. Полученные в ходе опыта дериватограммы термического нагрева шунгитовых пород и углеродного концентрата сходны между собой. Это указывает на близость вещественного состава исследуемых образцов в качественном отношении.

По результатам термического анализа видно, что основными термоактивными минералами шунгитовых пород в интервале температур 0+600°C являются хлориты, карбонаты и гидрослюды. Кроме того, при температуре ~ 600+700°C происходит частичное выгорание углеродистого вещества (таблица 6). На рисунке 9 приведены типичные термограммы шунгитовой руды и БАУ.

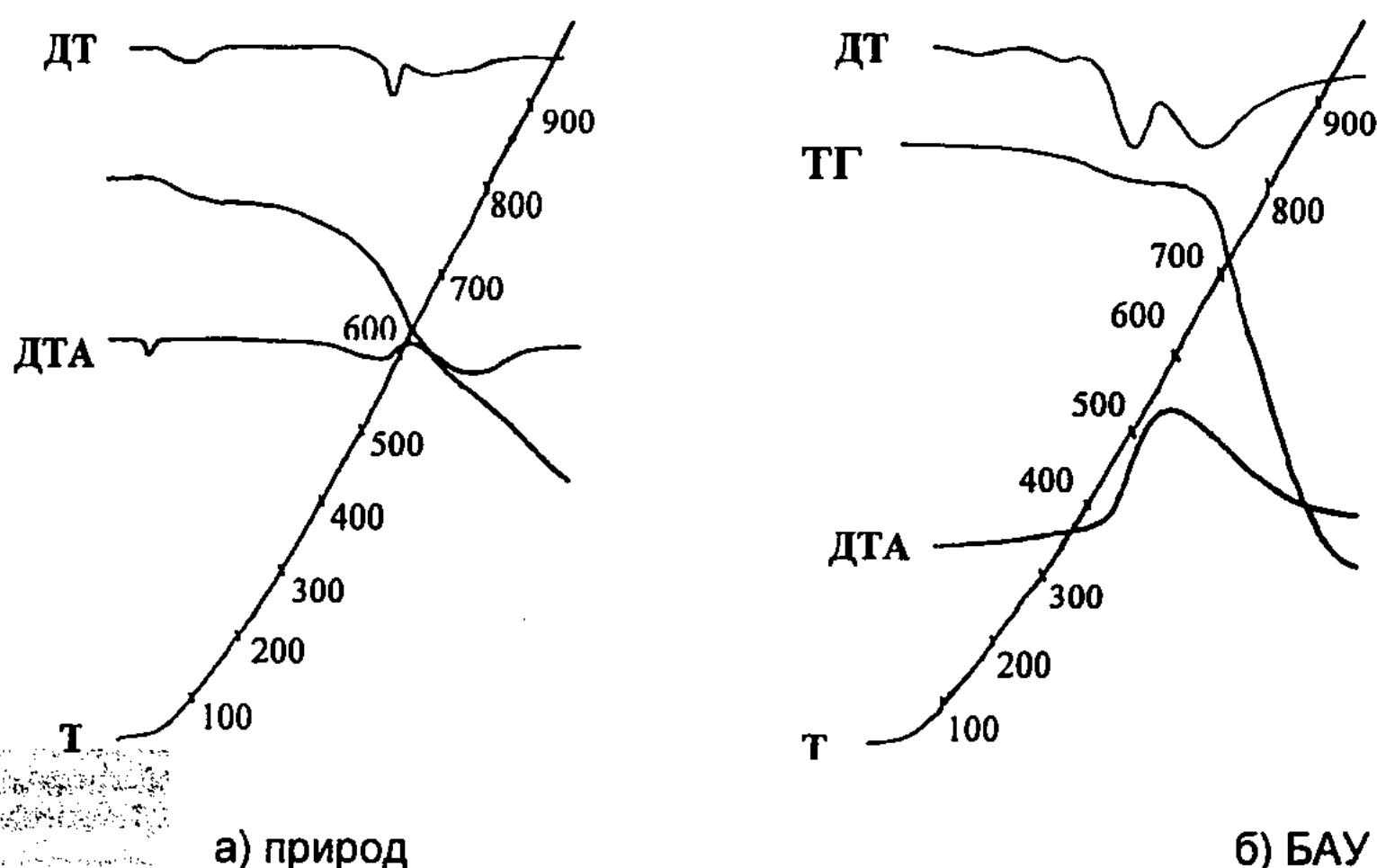


Рисунок 9 – термограммы исследуемых образцов

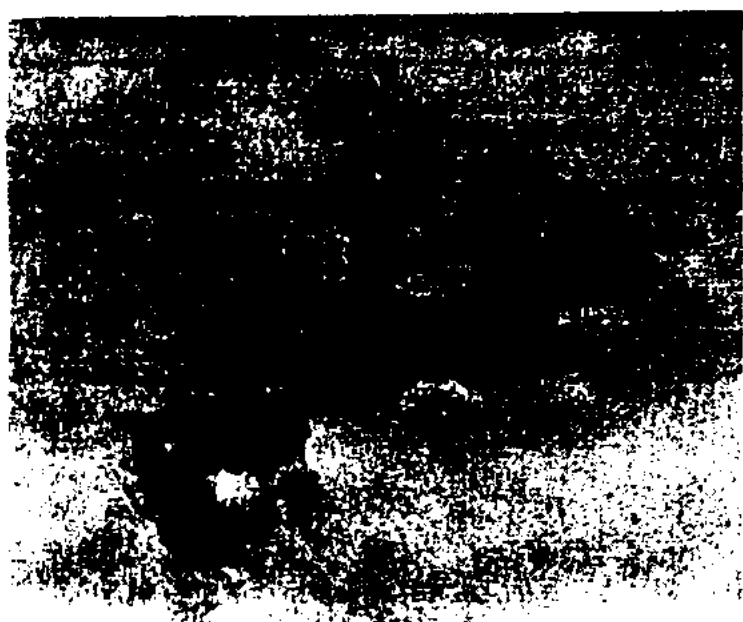
Таблица 6 - Результаты термического анализа шунгита и концентратов

№ пробы	H ₂ O _{адс.} , %	E _{0эф.} , ккал/моль	d ₀₀₂ , нм	Термоактивные минералы
1	1,5	4,50	0,354	хлорит, углеродистое вещество, карбонаты, гидрослюда
2	3,0	4,65	0,355	углеродистое вещество, карбонаты, гидрослюда
3	1,5	4,50	0,354	хлорит, углеродистое вещество, карбонаты, гидрослюда
4	2,8	4,65	0,355	углеродистое вещество, карбонаты, гидрослюда
БАУ	-	4,49	0,353	углеродистое вещество, летучие компоненты

Из результатов таблицы 6 видно, что по количественному содержанию графитоподобной и полинафтенной фаз, а также их соотношению, исследуемые шунгиты близки к углям VI – VII стадий метаморфизма, а в отличие от углей низких стадий метаморфизма, подобно активированным углям, характеризуются отсутствием промежуточной фазы. Установлено, что шунгиты способны графитизироваться с повышением температуры: термическая обработка образцов в среде аргона при 1400 °С, вызывает преобразование углеводородных фаз в графитоподобную.

Таким образом, по результатам рентгеновских исследований установлено, что минеральная основа шунгитовых пород образована гидрослюдами, хлоритом, карбонатами, кварцем и полевым шпатом. Углерод органической части определен как аморфный, характеризуется параметрами, подобными графиту.

Изучение структуры шунгитового углерода методом электронной микроскопии показало, что шунгитовый углерод представлен скоплениями дендритной (рисунок 10,а) и изометричной (рисунок 10,б) формами. Дендритные скопления составлены мелкими округлыми образованиями величиной 20 ÷ 30 нм и сложены тонкодисперсными частицами размером 1,5 ÷ 2,5 нм, которые образуют скопления изометричной формы. На рисунке 10 в, показано соседство скоплений тонкодисперсных частиц двух типов.



а) скопления гроздевидной формы



б) скопления изометричной формы



в) реплика тонкой структуры шунгита

Рисунок 10 - Микрофотографии шунгитов месторождения «Большевик» (× 160000)

Методом электронной микроскопии также были обнаружены скопления другого вида (рисунки 10 а и в), менее плотные образования, пронизанные пустотами, т.е. пористые образования, наноструктурной размерности. Размер пор достигает 5 нм, размер частиц – 4 нм.

3.3.1 Наполнитель композиционных материалов

Наиболее значимыми потребителями технического углерода в Республике Казахстан являются предприятия по производству резинотехнических изделий.

Одним из основных итогов проведенных физико-химических исследований является выявление сходства в структурах углерода шунгитовых пород и промышленного технического углерода. Наряду с этим, были установлены и некоторые отличия между этими углеродными материалами. Во-первых, шунгит характеризуется незавершенностью графитоподобных слоев (о чем свидетельствуют присутствие в его составе кислородсодержащих фаз) и, соответственно, более низкой степенью упорядоченности в их укладке относительно сажи. Кроме того, шунгитовый углерод отличается от промышленных саж более высокой дисперсностью первичных частиц.

Перспективным видом такого усиливающего наполнителя композиционных материалов, заменителей технического углерода, может служить концентрат шунгитового углерода с содержанием углерода 40,0 %.

Для полученных наполнителей был оценен ряд физико-химических характеристик. Найденные значения адсорбции дибутилфталата приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Адсорбция дибутилфталата и удельная адсорбционная поверхность.

Номер пробы	Адсорбция дибутилфталата, см ³ /100г	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г
Проба № 9	22	18
Тех. Углерод Т-900	29	15
Тех. Углерод К354	32	22
флотоконцентрат	30	21

Из таблицы 7 следует, что шунгитовый концентрат, в качестве усиливающего наполнителя по величинам удельной адсорбционной поверхности и адсорбции ДБФ, соответствует низкоструктурным маркам сажи К 354, Т 900.

В экспериментах с полной заменой сажи оценивался усиливающий эффект от наполнения резин шунгитами с различным содержанием углерода. При определении усиливающего эффекта от наполнения эластомеров шунгитовыми наполнителями оценивались упруго-прочностные свойства шунгитонаполненных изделий, (таблица 8).

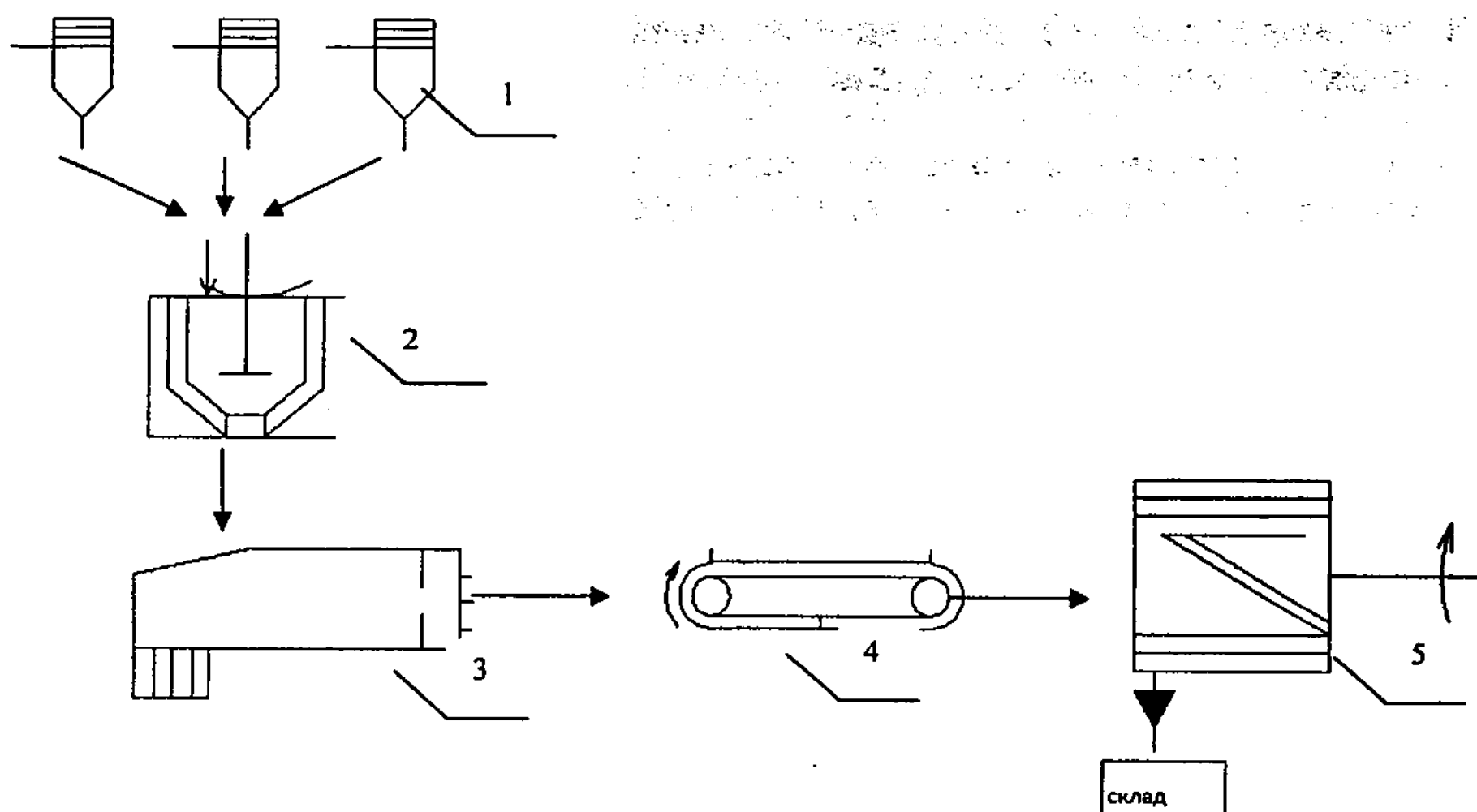
Таблица 8 - Физико-механические свойства резиновых поливных трубок

Наименование показателей	Состав резиновых смесей				
	1	2			Стандартный
	время вулканизации, мин.	время вулканизации, мин.			время вулканизации, мин.
	5	5	7	10	7 ÷ 8
Условная прочность при растяжении, МПа	4,6	5,1	5,4	3,6	Не менее 3,9
Относительное удлинение при разрыве, %	410	430	408	485	Не менее 250
Относительное остаточное удлинение, %	24	17	26	26	Не более 30
Твердость, усл. ед.	50	53	50	52	50-65

Как показали исследования, оптимальным вариантом является использование шунгитового наполнителя с содержанием углерода порядка 30 % - 50 % при одновременной замене стандартных углеродных и минеральных наполнителей.

3.3.2 Детоксикация почв, зараженных КЖРТ, модифицированными углерод-минеральными сорбентами

Для разработки сорбционной технологии детоксикации КЖРТ в почвах получены углерод-минеральные сорбенты на основе концентрата шунгитовых пород (УМС) и сорбенты, модифицированные ионами переходных металлов (МУМС), принципиальная схема получения сорбентов представлена на рисунке 11. В качестве модифицирующих агентов использовались оксиды ионов переходных металлов, оксиды железа (Ш), марганца (IV) в количестве 5 % от общей массы сорбента. Такое соотношение модифицирующей добавки и сорбента экспериментально определено как оптимальное, т.к. в результате проведенных предварительных лабораторных исследований показана возможность нейтрализовать КЖРТ в почвах до норм ПДК.



1 – дозаторы модификаторов; 2 – смеситель; 3 – экструдер; 4 – обогреваемый ленточный транспортер; 5 – печь активатор

Рисунок 11 - Технологическая схема получения модифицированных шунгитовых сорбентов

В таблице 9 представлены физико-химические свойства модифицированных углерод-минеральных сорбентов.

Таблица 9 – Физико-химические свойства МУМС и углеродных сорбентов

Наименование показателя	МУМС- Mn ⁴⁺	МУМС- Fe ³⁺	ДАК*	БАУМФ**
Насыпная плотность, г/см ³	1,2	1,2	не нормируется	
Влажность, %	1,5	1,5	не более 10	
Зольность, %			не более 6	не более 10
Удельная поверхность, м ² /г	24,0	24,0	не нормируется	
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	1,4	1,3	не менее 1,4	не нормир.
Адсорбционная активность по йоду, % мг/г	44,6	43,5	не менее 30	не менее 70
Сорбционная емкость по метиленовому синему, мг/г	18,2	18,0	не нормируется	
Сорбционная емкость по НДМГ, мг/г	33,2	31,7		
Сорбционная емкость по керосину, мг/г	35,5	31,9		
*- Активный древесный дробленый уголь для очистки парового конденсата от масла и других примесей.				
**- Активный древесный дробленый уголь для адсорбции из водных сред в фильтровальных установках [41].				

Для исследования процесса детоксикации с помощью МУМС – MnO₂, МУМС - FeCl₃ и УМС были использованы образцы почв с мест падения ОЧРН, зараженных

НДМГ и продуктами его распада. Качественный и количественный составы зараженных образцов почв, приведены в таблице 10.

Таблица 10 - Качественный и количественный составы продуктов трансформации ракетного топлива в почвах с мест падения ОЧРН

Содержание, мг/кг				
НДМГ	НДМА	ДМФА	МТА	ДМТ
8,0	0,430	0,166	0,620	0,480
12,0	0,330	0,612	0,421	0,302
32,0	0,484	0,131	0,256	0,377

Основными продуктами распада НДМГ являются НДМА, ДМФА, МТА и ТМТ. Образование этих продуктов можно объяснить неполным окислением НДМГ.

Окисление КЖРТ и его компонентов происходит под действием кислорода воздуха, а также в присутствии модифицирующих агентов, выступающих в качестве катализаторов этих реакций. В таблице 11 представлены результаты эффективности дезактивации почв модифицированными сорбентами. Исследование по детоксикации почв от НДМГ и продуктов его распада проводили при соотношении почва: МУМС; почва: УМС, равном 5:1, в сравнении с контролем.

Таблица 11 - Результаты детоксикации КЖРТ в почвах модифицированным шунгитовым сорбентами

C ₀ , мг/кг	Сорбент	C, мг/кг				ε, %
		Время, час				
		1	6	16	24	
0,8	МУМС – MnO ₂	0,23	0,16	0,04	0,00	100
	МУМС - FeCl ₃	0,56	0,32	0,16	0,13	83,8
	УМС	0,75	0,18	0,08	0,00	100
	контроль	0,79	0,69	0,63	0,55	30,4
1,2	МУМС – MnO ₂	0,26	0,23	0,11	0,01	99,17
	МУМС - FeCl ₃	0,47	0,45	0,16	0,00	100
	УМС	0,62	0,53	0,27	0,00	100
	контроль	0,95	0,84	0,76	0,66	30,5
3,2	МУМС – MnO ₂	0,89	0,67	0,04	0,00	100
	МУМС - FeCl ₃	1,02	0,60	0,29	0,00	100
	УМС	1,79	1,56	0,84	0,00	100
	контроль	3,10	2,65	2,31	2,18	29,68

Проведены полевые работы по дезактивации почв, зараженных КЖРТ, в местах падения первых ступеней ракетносителей «Протон», в Карагандинской области.

Проведенные полевые исследования показали практически полное очищение почв при использовании шунгитовых сорбентов, модифицированных оксидом марганца (IV) и хлоридом железа (III).

3.3.3 Углерод-минеральные сорбенты для очистки природных объектов от различных поллютантов

Принимая во внимание химический состав как самих шунгитовых пород, так и продуктов его обогащения, высокую адсорбционную активность шунгитового углерода, создаются все предпосылки для использования его в качестве исходного сырья при производстве углерод-минерального сорбента.

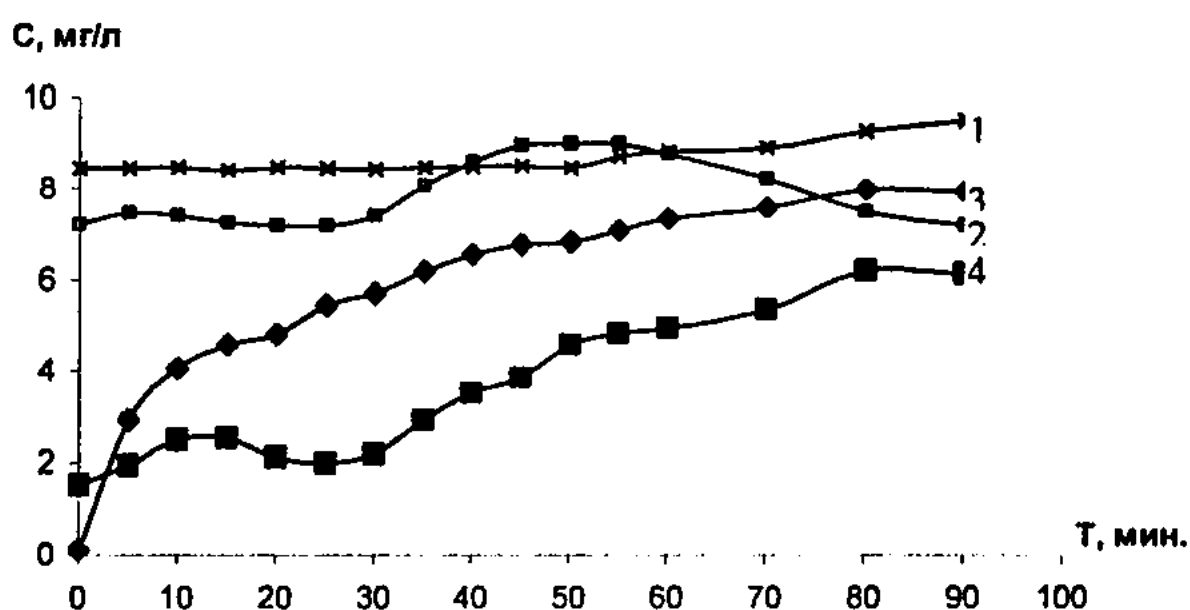
Проведены работы по разработке технологической схемы получения углерод-минерального сорбента на основе концентрата шунгитовых пород, изучения его физико-химических характеристик и апробации в процессах очистки воды от техногенных загрязнителей.

Физико-химические характеристики полученных углерод-минеральных сорбентов представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Физико-механические характеристики углерод-минерального сорбента

№ п.п.	Наименование показателя	Значение
1	Насыпная плотность, кг/м ³	620
2	Размер гранул, мм	1-3
3	Влажность, %	0,5
4	pH водной вытяжки	6,3
5	Суммарная пористость, см ³ /г	1,9
6	Удельная поверхность, м ² /г	450
7	Сорбционная емкость по йоду, %	62,0
8	Механическая прочность, кгс/см ²	44

На рисунке 12 представлена кинетика сорбции ионов свинца (II) при различных pH на углерод-минеральных сорбентах различной степени обогащения и технологических приемах изготовления.



- 1 – сорбент, С – 20,5 %, без активации при pH=2,5;
- 2 – сорбент, С – 40,0 %, без активации при pH=2,5;
- 3 – сорбент, С – 20,5 %, после активации при pH=6;
- 4 – сорбент, С – 40,0 %, после активации при pH=6.

Рисунок 12

Сорбент №2 в среде, близкой к нейтральной (pH=6), поглощает ионы свинца (II) эффективнее, чем сорбент №1. При этом сорбционная активность сорбентов не утрачивается в течение всего времени проведения опытов, что говорит об их высокой сорбционной емкости. В кислой среде сорбент №2 в течение длительного времени не теряет сорбционной активности. Немного иная зависимость наблюдается для сорбента №1. По истечении 60-80 минут наблюдается уменьшение сорбционной активности, что связано с насыщением сорбента ионами свинца.

На основании проведенных укрупненных лабораторных работ разработан технологический регламент производства углерод-минеральных сорбентов на основе концентрата шунгитовых пород.

3.3.4 Использование углеродкварцитовых брикетов на основе шунгитового концентрата в рудотермических процессах

В большинстве электротермических производств применение находит металлургический кокс, выступающий в качестве восстановителя, и кварциты, являющиеся флюсовыми добавками.

Результаты, полученные в ходе физико-химических исследований шунгитовых пород, подтвердили целесообразность их использования в качестве восстановителей для электротермических процессов. Присутствие в шунгитовых породах активного аморфного углерода в тесном контакте по развитым поверхностям с кремнеземом подтверждает тот факт, что шунгитовые породы проявляют высокую химическую активность и повышенное удельное электросопротивление в рудовосстановительных процессах. В работе были использованы концентраты с химическим составом, представленным в таблице 13.

Таблица 13 - Химический состав шунгитовых концентратов

№ образца	Содержание минеральной части*, % мас.					
	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
1	30,9	52,2	8,3	2,8	1,8	2,4
2	50,3	30,1	8,1	2,0	2,5	1,5

Таблица 14 - Физико-механические характеристики металлургического кокса и экспериментальных углеродкварцитовых брикетов

Наименование показателя	Шунг. брикет		Мет. кокс	Лит. кокс
	1	2		
Влага аналитической пробы, % мас.	4,1	7,1	1,5	-
Влага рабочей пробы, % мас.	4,2	7,1	1,5	5,0
Зола рабочей пробы, % мас.	14,3	9,2	11,0	11,0
Зола абсолютно сухой пробы, % мас.	15,4	12,3	11,2	-
Содержание летучих веществ, % мас.	3,3	4,2	3,1	-
Содержание общей серы, % мас.	0,6	0,6	0,6	2,0
Прочность M_{25} , %	72,0	87,4	-	-
M_{10} , %	6,0	9,2	-	8

На основе концентратов готовились углеродкварцитовые брикеты без дополнительных минеральных добавок, в качестве связующего использовался каменноугольный пек.

Физико-механические характеристики металлургического кокса и экспериментальных углеродкварцитовых брикетов представлены в таблице 14.

На рисунке 14 и в таблице 15 представлены реакционная способность, теплота сгорания и удельное электрическое сопротивление углерокварцитовых брикетов в сравнении с металлургическим коксом.

Таблица 15 - Характеристики реакционной способности, теплоты сгорания и температурной зависимости удельного сопротивления шунгитовых пород - 3, концентратов - 1 и металлургического кокса - 2.

№	Низшая теплота сгорания рабочего топлива, кДж/кг	Теплота сгорания горючей массы в условиях бомбы, кДж/кг	Реакционная способность, см ³ /(г·с)
1	22027	33097	0,43
2	28604	33285	0,68
3	8370	33480	0,69

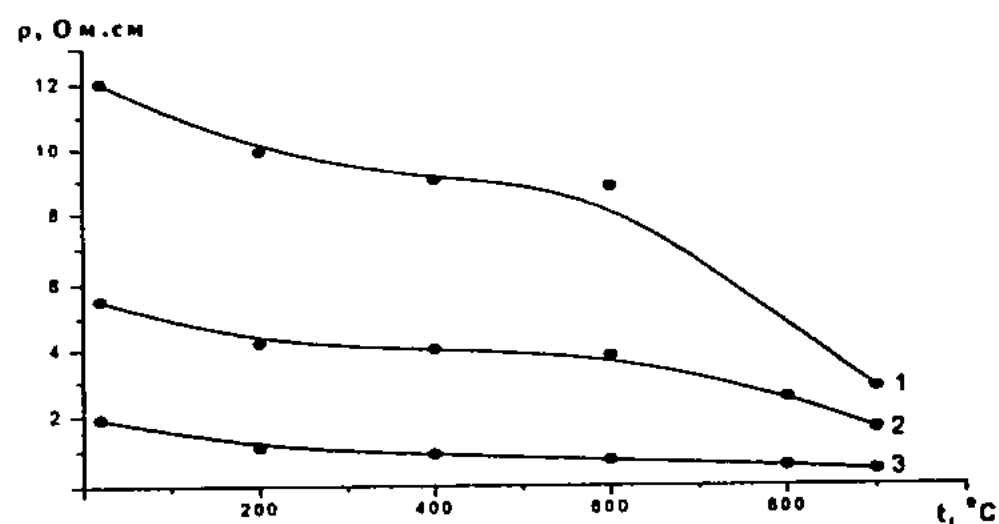


Рисунок 14 - Температурная зависимость удельного сопротивления шунгитовых брикетов

На основании проведенных исследований можно заключить, что шунгитовые брикеты имеют реакционную способность, близкую к металлургическому коксу, а сопротивление на порядок выше, по сравнению с коксом.

Испытания по восстановлению фосфоритов Каратау (состав фосфорита P_2O_5 - 18 %, CaO - 35 %, SiO_2 - 19 % мас.) были проведены с использованием шунгитового брикета II серии. Данный образец был выбран потому, что имеет постоянный состав, близкий к стехиометрическому по уравнению реакции восстановления фосфора. На рисунке 15 представлены результаты опытов в виде кривых восстановления фосфорита шунгитом и коксом.

По истечении 1 часа времени степень извлечения фосфора из фосфорита шунгитом составляет 72,8 %, а коксом - 82,2 %.

Однако, есть основания предполагать, что в промышленной печи шунгитовые брикеты будут проявлять более высокую активность по сравнению с коксом. В печи расплав фосфорита в результате, так называемой, «фильтрации», за счет исчезновения третьей зоны, прорывается через слой углеродного восстановителя.

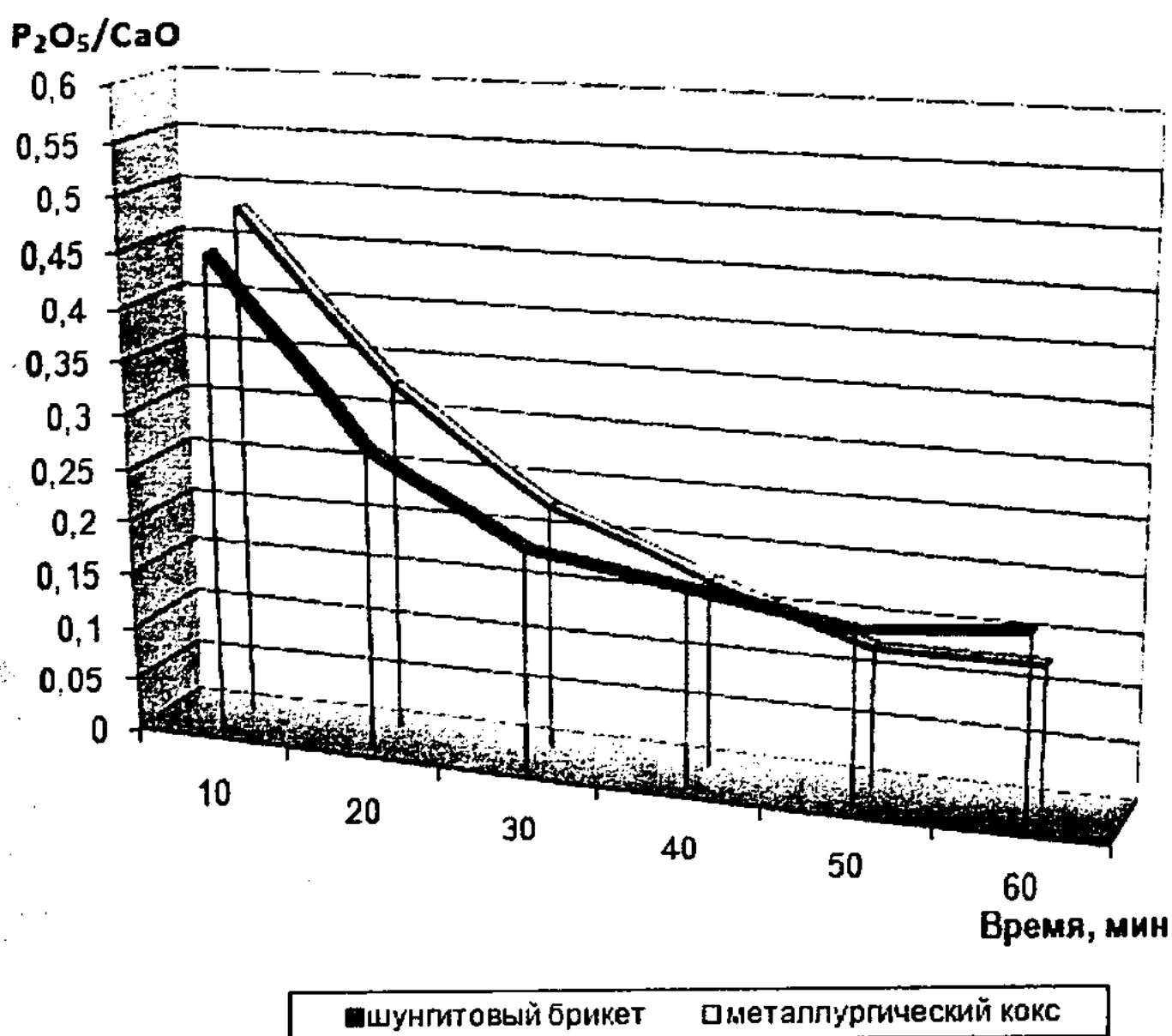


Рисунок 15 - Восстановление фосфорита

Таким образом, в печи взаимодействие между углеродным материалом и фосфоритной породой происходит в объеме и каждый кусок восстановителя своей поверхностью будет реагировать с расплавом фосфорита. За счет того, что шунгитовый восстановитель выполнен в виде углекварцевых брикетов, поверхность контакта расплава фосфорита с шунгитовым углеродом будет больше, чем с коксом, что положительно скажется на степени восстановления фосфора шунгитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что исследуемый углеродный минерал относится к группе шунгитов. Черносланцевые породы месторождения «Большевик» представляют собой многофазную систему, в составе которой содержатся углеродистое вещество в аморфном состоянии и минеральные составляющие. Минеральная часть шунгитовых пород представлена, в основном, оксидами кремния, алюминия, а также кальция, магния, калия и натрия, железа и титана. Среди минеральных компонент идентифицированы следующие минералы: кварцит, гидрослюды, хлорит, карбонаты (сидерит, доломит), в меньших количествах - пирит и полевой шпат.

Определены адсорбционные и электрокинетические характеристики шунгитовой руды (на примере БКс). Показано, что с увеличением pH среды адсорбция БКс снижается за счет гидрофилизации поверхности шунгитов гидроксил-ионами. При увеличении концентрации БКс отрицательный заряд поверхности шунгитов увеличивается. Установленный факт дает возможность моделировать процесс флотации, определять оптимальное соотношение флотореагентов при обогащении шунгитовых пород.

2. Впервые разработана технология флотационного обогащения шунгитовых пород месторождения «Большевик», Восточно-казахстанской области. Определены технологические параметры процесса обогащения: определен оптимальный фракционный состав исходной шунгитовой руды для получения пульпы обогащения, условия подачи флотореагентов. Показано, что при использовании в качестве флотоореагентов собирателя – керосин (250 г/т) и пенообразователя - Flotol B (300 г/т) позволяет в процессе флотационного обогащения в одну стадию без перечистки увеличивать содержание углерода до 40,0 % независимо от состава исходной шунгитовой руды. Получен углеродный концентрат заданного химического состава.

3. Впервые определена структура шунгитового углерода, дифракционная картина которого характерна для турбостратной углеродной структуры, состоящей из поликонденсированных ароматических сеток малого размера, уложенных параллельно в пакеты и азимутально не ориентированных друг относительно друга. Рентгенографическим анализом, установлено, что в органическом веществе шунгитов присутствуют одна графитоподобная фаза ($d_{002}=0,357$ нм) и три углеводородные ($d_{002}=0,47; 0,8; 2,2$ нм). Шунгиты, в отличие от углей низких стадий метаморфизма, характеризуются отсутствием промежуточной фазы. По количественному содержанию графитоподобной и полинафтеновой фаз, а также их соотношению, шунгиты близки к углям VI – VII стадии метаморфизма. Установлено, при обогащении шунгитовых пород по углероду, что в результате окисления появляются кислородсодержащие -карбоксылные группы. Методом электронной микроскопии показано, что шунгитовый углерод представляет собой сферические образования изометричной и дендритной формы. Значение межплоскостного расстояния для первого кольца варьирует в зависимости от размера и плотности скопления в пределах от 0,34 до 0,36 нм. Исследуемые шунгитовые композиты имеют наноструктурную размерность образованную наночастицами углерода (~ 500 Å), диаметры и длина которых зависят от изменения условий карбонизации.

4. Впервые методами химического и физико-химического анализа определены кинетические характеристики процесса горения шунгитового углерода. Показано, что эффективная энергия активации горения в ряду низкоуглеродистые–высокоуглеродистые шунгитовые породы падает и, в целом, ниже энергии активации горения различных видов кокса. Определены величины приведенной эффективной энергии активации ($E_{o\text{ эф}}$) шунгитовых пород 15,3 кДж/моль и шунгитовых концентратов 17,6 кДж/моль, причем сохраняется зависимость роста значений при переходе от пород с высоким содержанием углерода к высокоминерализованным породам.

Методом комбинационного рассеяния света показана структурная близость шунгитового углерода с коксом и древесным углем. Методом электронной микроскопии установлена идентичность надмолекулярной гроздевидной (дендритной) структуры шунгита и надмолекулярной цепочечной структуры технического углерода.

5. Теоретически обоснованы и экспериментально доказаны научные основы использования природного углерод-минерального сырья Казахстана – шунгитовых пород в технологических процессах, в качестве заменителей традиционных углеродных материалов (технического углерода, кокса, адсорбентов).

6. Предложена принципиальная технологическая схема получения усиливающего наполнителя композиционных материалов, в качестве заменителя технического углерода при производстве композиционных материалов (на примере резиновых смесей) без изменения технологии их изготовления и с перспективой улучшения физико-механических свойств готовых изделий. Установлено, что шунгитовые породы с высоким содержанием углерода (40 ÷ 50 %) являются более активными наполнителями эластомерных композиций по сравнению с низкоуглеродистыми

породами и даже промышленной сажей и соответствуют низко- и среднеактивным маркам технического углерода. Это объясняется низкой степенью упорядоченности графитоподобных слоев шунгита и высокой дисперсностью частиц шунгитового углерода, по сравнению с сажей. Предложена модель, объясняющая усиливающие свойства шунгитового наполнителя образованием химических связей между макромолекулами эластомеров и твердой поверхностью шунгитовых частиц.

На базе Алматинского технологического парка создана укрупненная технологическая линия получения усиливающего наполнителя, мощностью до 50 кг/смена. Полученный углеродный материал прошел промышленную апробацию в технологическом цикле завода по производству резинотехнических изделий ТОО «Резина» г. Есик. Разработан технологический регламент производства усиливающего наполнителя мощностью до 3 тыс. тонн/год, получены гигиенические и радиологические заключения РСЭС о безопасности продукции.

7. Впервые получены модифицированные ионами железа (Ш) и марганца (IV) углерод-минеральные сорбенты (МУМС) со следующими характеристиками: прочность – 38 – 41% , суммарная пористость - 0.30-0.35 г/см³, сорбционная емкость 28-32 мг/г, для процессов дезактивации почв от компонентов ракетного топлива. Определены условия детоксикации ракетного топлива (ракетного керосина, НДМГ и продуктов их трансформации) модифицированными углерод-минеральными сорбентами. Оптимальными условиями ведения процесса является соотношение почва : МУМС = 5 : 1 и время контакта 24 часа, при концентрации продуктов КЖРТ от 1 мг/кг до 200 мг/кг. Установлено, что в процессе накопления НДМГ и продуктов его распада в МУМСе происходит окисление КЖРТ, что связано с каталитическим действием ионов марганца и железа. Разработана адсорбционная технология детоксикации почв, зараженных компонентами ракетного топлива с помощью модифицированного сорбента на основе шунгитовых пород. Проведенные полевые испытания эффективности МУМСа по дезактивации почв в районе падения отделяющихся частей ракетносителей «Протон» показали их полную состоятельность.

8. Впервые получены углерод-минеральные сорбенты на основе углеродного концентрата шунгитовых пород. Определены сорбционные параметры углерод-содержащих сорбентов. Установлено, что увеличение сорбционных характеристик происходит в результате парогазовой активации углерод-минеральных сорбентов, за счет образования большого количества макро-, микро-, мезопор, а также в результате химической сорбции, которая вызвана взаимодействием с поверхностными функциональными группами. Определена эффективность углерод-минерального сорбента в процессах очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов (Pb, Cu, Co, Ni, Cd). Опытным путем доказано протекание физической сорбции за счет сил Ван-дер-Ваальса при адсорбции ионов тяжелых металлов.

Рассчитан материальный баланс процессов и технико-экономические расчеты производства углерод-минерального сорбента. Разработан технологический регламент получения углерод-минеральных сорбентов (для поглощения ионов тяжелых и цветных металлов) на основе шунгитовых пород Казахстана. Получены Санитарно-гигиенические заключения РСЭС по эффективности очистки хозяйственно-бытовой воды углерод-минеральным сорбентом, разработаны и утверждены технические условия на данную продукцию и сертификат качества. Ведется промышленное производство бытовых фильтров, по очистке питьевой воды с использованием углерод-минеральных сорбентов на основе концентрата шунгитовых пород.

9. Разработана технология получения углеродкварцитовых брикетов на основе шунгитовых пород с использованием в качестве связующего