

6D072000 - «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алуға арналған «Фосфорқұрамдас шламдарды тазалау үшін табиғи минералды шикізаттардан сорбенттерді алу технологиясын жасақтау» тақырыбы бойынша **Арыстанова Салтанат Дауытбековнаның** диссертациясының

АҢДАТПАСЫ

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қазіргі кезде ғылым мен техниканың дамуындағы өзекті мәселелердің бірі табиғи және техногенді қалдықтарды өңдеу болып табылады. Соңғы жылдары еліміздегі өндірістің зиянды қалдықтары елеулі экологиялық проблема тудырғандықтан, қазіргі уақытта оларды қайта өңдеп, кәдеге жарату қазіргі таңда басты назарға алынып отыр.

Осыған орай, ауа бассейінінің ластанып, бұзылуы күрделі мәселеге айналғаннан кейін, қоршаған ортаның бастапқы қалпын яғни, балансын орнына келтіруге, экологиялық жағдайды жаңа технологиямен жақсартуға және қалдықтарды қайта өңдеудің экономикалық тиімділігін жоғарылату жолдарына көп көңіл бөліне бастады.

Бұл бастаманың ықпалымен бүгінде Қазақстан аумағындағы 30 млрд. тоннадан асатын тұрмыстық, өнеркәсіптік оның ішінде 7,5 млрд. т. уытты және сұйық қалдықтар өңделген. Қазіргі уақытта өңделмеген қалдықтар қоршаған ортаны қорғаудың күрделі проблемасын тудырады.

Сол себепті, өңірлердегі экологиялық ахуалды жақсарту үшін атмосфераға түсетін зиянды қалдықтардың мөлшерін сатылай және кешенді түрде азайтатын іс-шараларды жүзеге асырып, ауаға бөлінетін технологиялық газдардың кешенді және толықтай тазартуын қамтамасыз ету қажет.

Көптеген жылдар бойы жүргізілген зерттеу нәтижелері көрсеткендей, соңғы жылдары фосфор өндірісінен ауаға бөлінетін зиянды заттар шоғырының көлемі едәуір артты.

Еліміздегі индустриялық-инновациялық даму стратегиясы бойынша ғылым мен техникасының жетістіктерін ескере отырып, химия өндірісінің оның ішінде, фосфор өндірісінің заманауи саласын жүзеге асыру тиіс. Технологиялық тұрғыдан алғанда, қалдықтарды қайта өңдеу үрдістері дайын өнеркәсіп өнімдерін алуға бағытталған. Сонымен бірге, негізгі мақсат - өнімнің спектрін кеңейту, ішкі нарықтың қажеттіліктерін қанағаттандыру және экспорттық әлеуетті арттыру болып табылады.

Фосфор өндірісі - фосфор шламы, коттрельді шаң және газ тәрізді қосылысты техногенді қалдықтардың пайда болуымен сипатталады. Ауаның зиянды заттармен ластанушылардың негізгі көздері фосфор мен оның қосылыстарын өндіретін кәсіпорындар болып саналады. Осыған байланысты соңғы уақытта қоршаған ортаның жағдайын едәуір жақсартқанымен, әлі де түйіткілікті мәселелер орын алуда. Сондықтан табиғи және техногендік

қалдықтарды қайта өңдеуге бағытталған зерттеу - бұл өзекті болып табылады.

Осы орайда, фосфор шламдарын кәдеге жарату және оны қайта өңдеу бойынша ұсынылған әдістердің көптігіне қарамастан, олар тиісті жабдықтардың жоқтығы мен экономикалық тұрғыда қол жетімді болмағандықтан кең қолданысқа ие бола алмады. Шламдардан фосфорды бөліп алу үшін, келтірілген әдістер бір-бірінен технологиялық айырмашылықтары бойынша ерекшеленеді. Сондықтан шламнан фосфорды бөліп алудың ұтымды жолдарын табуға бағытталған жаңа идеялар даусыз қызығушылық туындатады.

Сіңіру әдісі бойынша шламдардан фосфорды бөліп алу үшін, дамыған гидрофильді бетке ие және мезокеуекті сорбенттер жергілікті алюмосиликат минералдарының негізінде жасалынған. Динамикалық үрдіс жағдайында бұндай сорбенттер судағы фосфор эмульсиясын тұрақтандыратын минералды және органикалық қоспаларды сіңіруге қабілетті. Нәтижесінде фосфор шламының құрылымы бұзылып, сұйық фосфор өз салмағының әсерінің таралуымен жүреді.

Зерттеудің мақсаты мен міндеттері.

Жұмыстың мақсаты – жергілікті табиғи минералдардан сорбенттерді дайындап, оларды фосфор шламынан фосфор бөліп алу үшін қолдану.

Ұсынылған әдістің артықшылығы, басқа қолданыстағы әдістерге қарағанда, төмендегідей сипатталады:

- үрдіс барысында жаңа сорбентпен толықтыру және қолданылған сорбентті алып тастау арқылы, үздіксіз жүргізу мүмкіндігі;
- кез-келген дисперсиялы шламды өңдеу мүмкіндігі;
- құрамындағы фосфоры <50% шламды өңдеу мүмкіндігі;
- жергілікті кенорындарындағы алюмосиликатты минералдардан алынған сорбенттер түрін пайдалану мүмкіндігі;

Қойылған мақсаттарға жету үшін диссертациялық жұмыста келесі міндеттерді шешу қарастырылды:

- зерттеу барысында қолданылған бастапқы шикізаттардың химиялық және минералды құрамдарын анықтау;
- алюмосиликатты минералдардың қышқыл-негіздік қасиеттерін, текстуралық ерекшеліктерін зерттеу (бастапқы материалдардың физика-химиялық қасиеттерін анықтау);
- технологиялық қоспалардың сорбенттердің механикалық беріктігіне және суға төзімділігіне әсерін зерттеу;
- жүйелерді термодинамикалық модельдеу, фосфорқұрамдас шламдардан фосфорды бөліп алудың кинетикалық заңдылықтары мен механизмін (термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтарын ашу) анықтау;
- қатты алюмосиликатты сорбенттермен сіңіру әдісі арқылы фосфор шламының құрылымының бұзылуын зерттеу;
- алюмосиликатты материалдарынан алынған қатты, кеуекті сорбенттер арқылы фосфор шламдарынан фосфор алу үрдісінің технологиялық сұлбасын әзірлеу;

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы.

Диссертациялық жұмыста келесі ғылыми нәтижелерге қол жеткізілді:

- қолданылған шикізаттадың физика-химиялық және механикалық сипаттамаларын анықтау үшін, физика-химиялық зерттеулердің заманауи әдістері пайдаланылды;

- сорбенттерге қышқылдық белсендіру жүргізу арқылы, олардың беттік сіңіру сыйымдылығы арттырылды;

- термоөндеудің тәртібі бойынша алынған сорбенттердің беріктік қасиеттеріне температураның әсері зерттелді;

- көпфакторлы талдау әдісімен сорбенттерді алу үрдісінің математикалық моделі алынды;

- сіңіру үрдісінің термодинамикалық модельденуі, элементтер мен қосылыстардың бөлінуіне, температура мен оны жүргізу уақытының тәжірибелік ұзақтығы зерттелді;

- кеуектелген беттік сорбенттер арқылы минералды бөлшектердің сіңірілу үрдісінің кинетикалық заңдылықтары және механизмі анықталды;

- «Фосфор құрамдас шламдардан фосфорды бөліп алу үшін сорбенттерді алу тәсілі» өнертабыс ретінде мойындалған (ПМ 98255 өнертабыс бюл. № 11 жария. 15.06.2016).

Жұмыстың практикалық құндылығы.

Жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижесінде жергілікті кенорындардан алынған алюмосиликатты минералдары сорбенттер негізінде фосфор шламынан таза фосфорды бөліп алу үрдісіне технологиялық шешімдер жасалды және ұсынылды.

Шламдардан фосфорды бөліп алу үшін алюмосиликатты сорбенттерді қолдану үрдісінің принципіалды технологиялық сұлбасы жасақталды.

Жасалынған технология бойынша фосфордың негізгі өндіріс қалдықтары - фосфор шламдарын өндеуге мүмкіндік береді.

Алынған тәжірибелік нәтижелер «Қазфосфат» ЖШС және «Қайнар» ЖШС-да жүзеге асырылған жартылай өнеркәсіптік сынақтарының актілері арқылы расталады.

Сондай-ақ, жұмыс нәтижелері оқу және өндірістік тәжірибеден өту үшін «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасының оқу үрдісіне енгізілді.

Зерттеу нысаны. Зерттеу нысаны ретінде фосфор өндіретін «Қазфосфат» ЖШС және «Қайнар» ЖШС кәсіпорындардың фосфор шламдары алынды. Ал, жоғары сапалы алюмосиликатты минералдары сорбенттерді алу үшін, Дарбаза бентониті, Құлантау вермикулиті және Леңгірдің қиын балқитын саз-балшығы сияқты жергілікті кенорындары алынған алюмосиликатты материалдар қолданылды.

Зерттеу әдістері. Пайдаланылатын шикізаттардың негізгі физика-химиялық және құрылымдық сипаттарын анықтау үшін, жұмыс барысында сапалық және сандық құрамын анықтап, физика-химиялық зерттеулер мен химиялық талдаулар үшін, заманауи әдістер (РФА, ДТА, ИКС, РЭМ) қолданылды.

Математикалық модельдену регрессиялық теңдеулерді қолдану арқылы көпфакторлы тәжірибелік бағдарламасын пайдалану арқылы жүзеге асырылды.

Термодинамикалық модельденуде жүйелердің нақтылығы Outkumru жасақтамасының HSC-5.1 бағдарламалық пакеті арқылы жүзеге асырылды.

Кинетикалық нәтижелерінің заңдылығын анықтау үшін, Ротинян – Дроздов теңдеуі қолданылды.

Зерттеу пәні. Фосфорқұрамдас шламдардан фосфорды бөліп алу үшін алюмосиликатты минералдардан сорбенттерді дайындау.

Тақырыптың ғылыми жұмыстардың жоспарларымен байланысы. Диссертациялық жұмыс «М.Әуезов Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университетінің», «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасының ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспары бойынша мемлекеттік бюджеттік Б-16-02-03 «Әртүрлі кәсіпорын салаларының техногенді қалдықтарынан және табиғи кен-минерал қорларынан бейорганикалық қоспалар синтезінің өнімін алу және шикізатты байытудың альтернативті – инновациялы технологиясын құруды зерттеу» және ҚР ҒЖБМ тарапынан гранттық қаржыландыру жүйесі бойынша №68-31 «Фосфорқұрамдас шламдардан фосфорды алу үшін алюмосиликатты сорбенттерді пайдалану» жобасы өз талаптарына сай орындалып, «Қайнар» ЖШС және Қазфосфат ЖЖФЗ ЖШС зертханаларында, Ленсовет атындағы Санкт-Петербург мемлекеттік технологиялық институтының (Техникалық университеті) арнайы ғылыми зертханасында зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Қорғауға ұсынылатын жағдайлар:

- фосфор шламы, бентонит, вермикулит және отқа төзімді қиын балқитын саз-балшық шикізаттарының құрамын және қасиеттерін кешенді зерттеу нәтижелері;

- сорбенттерді алу үрдісінде физикалық-химиялық қасиеттеріне технологиялық режимінің (Т, Р) әсер етуі;

- меншікті беттің сіңіру сыйымдылығын арттыру үшін, сорбенттердің қышқылдық белсендірілуі;

- ең кіші квадраттар әдісімен эмпирикалық коэффициенттерді есептеу бағдарламасын қолдану арқылы сорбенттерді алу үрдісінде тәжірибелерді математикалық жоспарлау;

- реакцияға қатысатын элементтер мен қосылыстардың тепе-теңдік дәрежесін анықтауда негізгі жүйелердің термодинамикалық модельденуі;

- Ротиньян-Дроздов теңдеуімен фосфор алу үрдісінің кинетикалық заңдылықтарын «болжамды» белсендіру энергиясының мәндері арқылы зерттеу.

- алюмосиликатты шикізаттардан алынған сорбенттер арқылы минералды бөлшектер мен органикалық қоспалардың сіңіру механизмін құру;

- техникалық және экономикалық негіздемесі бар технологияның принципіалды сұлбасын ұсыну.

Зерттеудің негізгі нәтижелері. Фосфорқұрамдас шламдарды тазалау үшін табиғи минералды шикізаттардан сорбенттер алу технологиясын жасақтау бойынша жүргізілген диссертациялық жұмыста келесідей қорытындыларды келтіруге болады:

1. Әдебиет көздерінен, тәжірибелік зерттеулерден және мәліметтерді талдаудан алынған фосфор шламы - минералды бөлшектермен тұрақтандырылған фосфордың судағы эмульсиясы болып табылады. Фосфорды орныққан құрылымы бар фосфор шламынан бөліп алу үшін, минералды бөлшектері жоғары дамыған бетке ие, қатты, кеуекті алюмосиликаттардың негізінде алынған сорбенттермен сіңіру ұсынылады.

2. Талдаудың қазіргі әдістерімен бастапқы материалдардың физикалық-химиялық сипаттамасы анықталды. РФА, ДТА, ИКС, РЭМ әдістері мен химиялық талдаулар арқылы бастапқы шикізаттардың негізін құрайтын негізгі қосылыстар мен минералдар анықталды. Фосфор шламдарының негізгі қосылыстары фосфор, фосфор ангидридi, кальций, алюминий және магний орто- және моносиликаттары екені анықталды. Қарастырылған жергілікті кен орындарындағы бентонитті сазы, вермикулит және Ленгірдің қиын балқитын саз балшығы үшін негізгі минерал монтмориллонит болып табылатындығы анықталынып, зерттелді. Сонымен қатар, негізгі минералдардан басқа профиллит, мүйізді обманка және басқа минералдардың шамалы қоспалары бар каолинит, гидраргилит, гидросолюдтер қатысады.

3. Диссертациялық жұмыс барысында қолданылған алюмосиликатты саздардың элементтік және салмақтық құрамын талдау % тұрғыда: Si-22,95, Al-7,85-10,26, K-1,84-2,45, Na-0,6-1,17. Сілтілі-жер металдардың құрамы 0,62-1,74% аралығында болады. Дарбаза сазының текстуралық ерекшеліктеріндегі ісінуі 2,5-3,4 және үйінді тығыздығы 0,23 – 0,37г/см³ сипатталады. Вермикулит пен Ленгірдің баяу балқитын сазымен салыстырғанда бентонит сазының ісінуі 3,3-тен 4,6-ға дейін және үйінді тығыздығы 0,32-ден г/см³ екендігін көрсетті.

4. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде химиялық белсендіру арқылы сорбенттердің сіңіру қабілеттілігі арттырылды. Химиялық белсендірудің кемшіліктері: сорбенттердің механикалық беріктілігін және қышқылдық сулардың пайда болуын төмендетеді. Қышқылдық белсендіру кезінде гидроксил топтары, алюминий силикаттарымен және сутегі иондары бар әртүрлі органикалық радикалдармен көлемді беттік алмасуы орын алады. Саз минералдарын ыстық қышқылдармен өңдеу олардың каталитикалық, сіңірулік және тазартқыш қасиеттерінің артуына алып келеді.

5. Тәжірибелік деректерді өңдеуді модельдеу үшін екі факторлы талдау әдісі пайдаланылып, сызықтық және квадраттық функциялардың дисперсиясы анықталды. Баламалы математикалық модель Фишер критерийі бойынша тексерілді. Алынған регрессияның сызықты және квадраттық функциялары тәжірибелік деректер адекватты түрде сипатталады. Осылайша, үрдістің математикалық үлгілеу ең аз тәжірибелік зерттеулерден максималды ақпаратты алуға мүмкіндік береді.

6. Зерттелген бентонит, вермикулит және Ленгірдің баяу балқитын саздарға сәйкес келетін силикатты, алюмосиликатты және алюмосиликокальцийлі қосылыстар арқылы фосфор шламдарынан фосфорды бөліп алуда термодинамикалық жүйелерді модельдеу.

- Зерттелген барлық жүйелердің жалпы ерекшелігі H_2O және газ тәріздес қосылыстар $PH_3(g)$ моль саны ретінде, H_3PO_4 қалыптасуын арттыру болып табылады.

- Бұл $P_4 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, $P_4 \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$, $P_4 \cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$, $P_4 \cdot nH_2O$, $P_4 \cdot CaO \cdot nH_2O$, $P_4 \cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, $P_4 \cdot 2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, $P_4 \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$, $P_4 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ жүйелердің ерекшелігі, фосфор қышқылы және фосфин қалыптастыру мүмкін болып табылады.

7. Сорбенттердің алюмосиликатты минералдар негізінде фосфор шламынан фосфордың бөліну дәрежесін кинетикалық тұрғыда есептеу барысында $60-90^\circ C$ температурада және 30-150 минутқа дейін әсерін зерттеу, осы факторлардың мәндерінің жоғарылауы, фосфордың бөліну деңгейінің жоғарылауына алып келетінін көрсетті. Сонымен қатар, α -ның окшаулануының максималды дәрежесі іс-жүзінде 120 мин. аяқталады. Сондықтан, уақытты одан әрі жоғарылату тиімсіз. Алынған тәжірибелік деректердің нәтижелері Ротинян-Дроздов теңдеуі арқылы өңделді. Орындалған зерттеулер негізінде, үрдістің шектелу сатысы сорбент бетіндегі және кеуектеріндегі фосфор шламының минералды бөлігінің бөлшектерінің диффузиясы деп саналады. Диффузиялық үрдістер фосфор шламының құрылымын бұзуға әкеліп, одан таза фосфордың бөлінуіне ықпал етеді.

8. Алюмосиликатты сорбенттерді қолдану арқылы, фосфор шламынан таза фосфорды бөліп алу үрдісінде техникалық және экономикалық көрсеткіштерін нақтылайтын негіздемесі, принципіалды технологиялық сұлбасы ұсынылды.

Жұмыстың талқылануы. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері келесі конференцияларда баяндалды: «III International conference «Industrial technologies and engineering» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, ICITE - 2015); «Әуезов оқулары-14: Жаңа жаһандық ахуалдағы Қазақстанның білім мен ғылымдағы инновациялық әлеуеті» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында, (Шымкент, 2016 жыл); «Internatinalisation of higher education. Methodology of teaching technical and humanitarian disciplines in the context of globalization of higher education» (Брюссель, Бельгия, 2017). «Әуезов оқулары-15: Қазақстанның үшінші жаңғыруы-жаңа концепциялар және заманауи шешімдер» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2017); «IV International conference «Industrial technologies and engineering» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, ICITE - 2017); Әуезов оқулары-16: «Төртінші өнеркәсіптік революция: Қазақстанның ғылым, білім және мәдениет саласындағы жаңғырудың жаңа мүмкіндіктері» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2018) және «Төртінші өнеркәсіптік революцияға 10 қадам: адами капиталды

байыту мүмкіндіктері» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2018) баяндалды.

Жарияланымдар туралы мәліметтер. Ғылыми жұмыстың зерттеу нәтижелері бойынша 18 мақала, оның ішінде ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитетінің бұйрығымен бекітілген басылымдарда 5 мақала, сілтемелендірудің рейтингтік журналдарында (Scopus және Web of Science базасына кіретін) 4 мақала, ҚР және алыс шетелдегі Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияларда 9 мақала жарияланды. Қазақстан Республикасының 1 пайдалы моделіне патент алынды.

Жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 152 бет көлеміндегі компьютерлік теріммен басылған мәтінде келтірілген, 37 кесте, 81 суретті қамтиды. Жұмыс кіріспеден, 6 тараудан, қорытынды, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен және қосымшалардан тұрады.