

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті

ӘОЖ 661.63:622.772

Қолжазба құқығында

РАЙЫМБЕКОВ ЕРКЕБҰЛАН БАТЫРБЕКҰЛЫ

Қазақстан Республикасы фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтарын байыту технологияларын дайындау

8D07160 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы білім беру бағдарламасы бойынша

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер
техника ғылымдарының докторы,
профессор
Бестереков У.

доктор PhD
Назарбек У.Б.

Шетелдік ғылыми кеңесшілер
техника ғылымдарының докторы,
профессор
Петропавловский И.А.

техника ғылымдарының докторы,
профессор
Почиталкина И.А.
(Д.И. Менделеев атындағы РХТУ
Мәскеу)

Қазақстан Республикасы
Шымкент, 2022

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	5
КІРІСПЕ	6
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	11
1.1 Фосфориттердің сипаттамасы және олардың ресурстық көрсеткіштері	11
1.2 Төменсұрыпты фосфат шикізатын байытудың әдістері.....	23
1-бөлім бойынша қорытындылар.....	34
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ. ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ МЕН НЫСАНДАРЫ	35
2.1 Зерттеу әдістері.....	35
2.2 Зерттеу нысандары.....	37
2.2.1 Жаңатас кен орнының фосфат-кремнийлі қатпар тастары.....	37
2.2.2 Ақжар кен орнының төмен сұрыпты фосфориттері.....	42
2.2.3 Шилісай кен орнының төмен сұрыпты фосфориттері.....	49
2-бөлім бойынша қорытындылар.....	54
3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ	55
3.1 Фосфат шикізатын химиялық байытудың химизмі және термодинамикалық талдауы.....	55
3.2 Байыту үрдісінің оңтайлы режимдік көрсеткіштері.....	63
3.3 Тәжірибелік мәліметтерді кинетикалық өңдеу.....	69
3.4 Тәжірибелік деректерді статистикалық және математикалық өңдеу нәтижелері.....	74
3.5 Байыту үрдісінің принципіалдық сызбанұсқасы.....	86
3.6 Байытылған шикізаттардың физика-химиялық сипаттамалары және олардың фосфор өнімдерінің өндірісіне жарамдылығын бағалау.....	87
3.7 Жанама өнімдердің физика-химиялық сипаттамалары.....	92
3.8 Байыту үрдісін техника-экономикалық негіздеу.....	97
3-бөлім бойынша қорытындылар.....	99
4 ҚОЛДАНЫЛҒАН СІРКЕ ҚЫШҚЫЛЫН РЕГЕНЕРАЦИЯЛАУ	100
4.1 Регенерациялау үрдісінің химизмі және термодинамикалық талдауы... ..	100
4.2 Қолданылған сірке қышқылын регенерациялаудың оңтайлы режимдік көрсеткіштері.....	103
4.3 Регенерациялау үрдісінің тәжірибелік мәліметтерін кинетикалық өңдеу.....	107
4.4 Қолданылған сірке қышқылын регенерациялаудың принципіалдық сызбанұсқасы.....	112
4.5 Регенерацияланған сірке қышқылының және жанама өнімдердің сипаттамалары.....	114
4-бөлім бойынша қорытындылар.....	118
ҚОРЫТЫНДЫ	119
ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	121
ҚОСЫМША А – Пайдалы модельге патент	131

ҚОСЫМША Ә – Сынақ актісі.....	132
ҚОСЫМША Б – ҚР ҰСО хаттамасы №1.....	134
ҚОСЫМША В – ҚР ҰСО хаттамасы №2.....	136

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесідей нормативтік құжаттарға сілтемелер жасалынды:

МЕСТ 21560.0-82. Минералды тыңайтқыштар. Сынамаларды іріктеу және дайындау әдістері.

МЕСТ 21560.1-82. Минералды тыңайтқыштар. Гранулометриялық құрамды анықтау әдісі.

МЕСТ 4212-2016. Реактивтер. Колориметриялық және нефелометриялық талдауға арналған ерітінділерді дайындау әдістері.

МЕСТ 12083-78. Фотоэлектрлік зертханалық колориметрлер. Түрлері, негізгі параметрлері. Техникалық талаптар.

МЕСТ 25794-83. Реактивтер. Қышқыл-негіздік титрлеу үшін титрленген ерітінділерді дайындау әдістері.

МЕСТ 20851.2-75. Минералды тыңайтқыштар. Фосфаттарды анықтау әдістері (N 1-5 өзгерістерімен).

МЕСТ 20851.4-75. Минералды тыңайтқыштар. Суды анықтау әдістері.

МЕСТ 20851.3-93. Минералды тыңайтқыштар. Калийдің массалық үлесін анықтау әдістері.

МЕСТ 26318.2-84. Металл емес материалдар. Кремний диоксидінің массалық үлесін анықтау әдістері.

МЕСТ 26318.3-84. Металл емес материалдар. Темір оксидінің массалық үлесін анықтау әдістері.

МЕСТ 26318.3-84. Металл емес материалдар. Темір (III) оксидінің массалық үлесін анықтау әдістері.

МЕСТ 26318.4-84. Металл емес материалдар. Алюминий оксидінің массалық үлесін анықтау әдістері.

МЕСТ 26318.7-84. Металл емес материалдар. Калий және натрий оксидтерінің массалық үлесін анықтау әдістері.

ҚР СТ 2211-2012. Қаратау ұсақ тартылған фосфат шикізаты. Техникалық шарттар.

ҚР СТ 2213-2012. Қаратау ұнтақталған фосфат шикізаты. Техникалық шарттар.

ТУ 9182-086-00203766-2005. Сірке қышқылы (мұзды).

МЕСТ 61-75. – Реактивтер. Сірке қышқылы. Техникалық шарттар.

МЕСТ 19814-74. Синтетикалық және регенерациялынған сірке қышқылы. Техникалық шарттар.

МЕСТ 4389-72. Сульфаттардың құрамын анықтау әдістері.

АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар қолданылған:

Төмен сұрыпты фосфорит – құрамындағы негізгі көрсеткіші фосфор бестотығы P_2O_5 бойынша өндірістік талаптарға сай келмейтін фосфориттер.

Фосфат-кремнийлі қатпар тастар – фосфориттерді ашық өндіру үрдісі кезінде түзілетін аршылған тау жыныстары.

Химиялық байыту – минералды концентраттардың зиянды қоспаларынан тазартылған шикізатты алу мақсатында кендерді, төмен сұрыпты концентраттарды, өнеркәсіптік өнімдерді және байыту қалдықтарын химиялық әдістермен бастапқы қайта өңдеу технологиясы.

ҒЗЖ	– ғылыми-зерттеу жұмысы
ДТТ	– дифференциалдық термиялық талдау
ЕККӘ	– ең кіші квадраттар әдісі
ЖЖФЗ	– Жаңа Жамбыл фосфор зауыты
ЖШС	– жауапкершілігі шектеулі серіктестік
КСРО	– Кеңестік Социалистік Республикалар Одағы
Окс.қайта есепт.	– оксидтерге қайта есептегенде
P_2O_5 ҰД	– фосфор бестотығының ұлғаю деңгейі
Салм.кұр.	– салмақтық құрамы
ТМТ	– техногенді минералдық түзілімдер
ҰСО	– Ұлттық сараптама орталығы
ФКТ	– термиялық өңдеуге арналған Қаратау фосфориті
ФКЭ	– экстракциялауға арналған Қаратау фосфориті

КІРІСПЕ

Мәселенің өзектілігі. Қаратау фосфорит алабы еліміздегі фосфорлы қосылыстарды өндіретін өндірістері үшін негізгі шикізат көзі болып табылады. Әлемдік деңгейде ол ірі фосфорит кен орнына жатады. Қаратау бассейндегі фосфорит жыныстарының қоры P_2O_5 бойынша шамамен 700 млн тоннаны құрайды.

Фосфориттерді өндірудің жер асты және ашық тәсілдері бар екендігі белгілі. Қазақстан Республикасында фосфориттерді ашық тәсілмен өндіру кезінде сұрыптаусыз қазылып, кен орындары айналасында фосфат-кремнийлі қатпар тастар күйіндегі қалдықты тау жыныстары көп қордаланады. Олар орташа P_2O_5 мөлшері 14-15% болатын Қаратау фосфориттерінің теңгерімнен тыс қорын құрайды. Қазіргі таңда фосфат-кремнийлі қатпар тастар күйіндегі қалдықты тау жыныстарының 25 млн тоннасы жинақталған. Жақын болашақта аталған қалдықты тау жыныстарының 18-19 млн. т. жинақталады деп күтілуде. Оның біршама бөлігі қордалану орнында байытуға ұшыратылып, фосфорлы өнімдер өндірісіне жөнелтілуде. Осы кезде олардың химиялық құрамына байланысты карбонатты және кремнийлі байыту қалдықтары түрлеріндегі жаңа екіншілей қалдықтар түзілуде. Аталмыш қалдықтар тек бір ғана Жаңатас суспензиялық байыту фабрикасы аумағында құрамында P_2O_5 мөлшері шамамен 15% болатын 350 мың тонна құрайды. Ал, Қаратау флотациялық байыту фабрикасы аумағындағы осындай екіншілей қалдық мөлшері 13 млн. тонна құрайды. Оның құрамындағы P_2O_5 орташа мөлшері шамамен 14-17%. Жоғарыда аталған екіншілей фосфаттық қалдықтарды байытып, фосфор саласы өндірістеріне қолданысқа ұсыну мәселелері бүгінде ұтымды шешімін тапқан жоқ. Бірқатар, бүгінге белгілі, қақтау, флотациялау әдістері мен арнайы депресанттар, беттік активті заттар қолданыстарында жүргізілген ізденістер нәтижелері зертханалық зерттеулер деңгейлерімен ғана шектеліп, тиімділігі мен ұтымдылығы дәйекті негізделмегендіктен, өндірістік жағдайларда әлі күнге дейін қолданысқа ендірілмеуде.

Сонымен қатар, еліміздегі фосфор саласы үшін аса маңызды өзекті мәселелердің бірі фосфатты шикізаттардың кедей қорларын өндірістік қолданысқа ендіру мүмкіндіктерін анықтау. Бұл мақсатта оларды байытудың технологиялық шешімдерін іздестіріп, тауып, қолданысқа ендіру қажет. Қазіргі кезде қолданыстан тыс қалған төменсұрыпты фосфориттердің қоры шамамен 20 млн. т. құрайды. Қазіргі кезде қолданыстағы фосфорит кен орындарының сарқылуы, олардың құрамындағы негізгі көрсеткіштің төмен және орта деңгейде болуы отандық тау-кен шикізаты мен олардан өндірілетін өнімдердің әлемдік нарықта сұраныстың төмендеуі салдарынан оларды байытудың тиімді әдісін әзірлеу Қазақстан Республикасы Үкіметінің 2012 жылғы 13 тамыздағы №1042 Қаулысымен бекітілген «Қазақстан Республикасының геология саласын дамытудың 2030 жылға дейінгі тұжырымдамасының» [1] мақсатты міндеттеріне сәйкес келеді.

Осы орайда, жарамдылығы төмен фосфорит шикізаттары мен қалдықтарды байытудың жаңа, оңтайлы технологиялық, экономикалық тиімді, экологиялық қауіпсіз мүмкіндіктерін анықтап, алынған нәтижелерді қолданысқа ендіру «Қазақстан-2050» даму стратегиясының мақсатты мазмұнына сай келетін өзекті мәселе болып табылады.

Ғылыми-зерттеу жұмысының жоспармен байланысы. Диссертациялық жұмыс М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасының 2016-2020 жж. арналған Б-16-02-03 «Шикізатты байытудың және өнеркәсіптің әртүрлі салаларының табиғи кен-минералдық ресурстары мен техногендік қалдықтарынан бейорганикалық қосылыстар синтезі өнімдерін алудың баламалы-инновациялық технологияларын жасау жөніндегі зерттеулер» және 2021-2025 жж. арналған ҒЗЖ-21-03-02 «Бейорганикалық өнімдерді, экологиялық қауіпсіз тыңайтқыштарды және минералдық шикізат пен техногендік қалдықтар негізінде өсімдіктердің өсуін ынталандырғыштарды алудың жаңа перспективалы технологияларын әзірлеу және дәстүрлі технологияларын жетілдіру» ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспары аясында орындалған.

Зерттеу жұмысының нысандары. Жаңатас кен орнының фосфат-кремнийлі қатпар тастары, Ақжар және Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттері; байытылған фосфатты концентраттар, байытудан түзілген жанама өнімдер.

Зерттеу әдістері. Химиялық талдау жүргізуде фотометриялық, гравиметриялық және титриметриялық зерттеу әдістері қолданылды. Үлгілердің элементтік-салмақтық анықтауда кескінді электронды микроскобы қолданылды. Минералогиялық құрамын анықтау металлографиялық микроскопта орындалды, ал инфрақызыл спектроскопия ИК-Фурье аспабында жүргізілді. Рентген-дифракциялақ талдау Қ.Сәтпаев атындағы ҚазҰТЗУ құрамына енетін Металлургия және кен байыту институты базасындағы Bruker D8 диффрактометрінде (Германия) жүзеге асырылды. Төменсұрыпты фосфориттерді сірке қышқылымен байыту үрдістерінің термодинамикалық талдауы заманауи, көп функционалды, максималды энтропия және Гиббс энергиясын минимизациялау принципіне негізделген HSC 9.3 бағдарламалық кешені қолданылды. Алынған тәжірибелік деректердің статистикалық және математикалық өңдеуі Статистика Онлайн қолданбасында жүргізілді.

Зерттеудің мақсаты және міндеттері. Фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты (Ақжар, Шилісай фосфориттері) мен қалдықтарының (фосфат-кремнийлі қатпар тастар) құрамындағы фосфор бестотығы (P_2O_5) бойынша сірке қышқылының көмегімен байытудың ғылыми негізделген технологиясын жасау.

Мақсатқа жету үшін келесі ғылыми міндеттер шешілді:

– белгілі ғылыми жарияланымдар мен патенттік ізденістер негізінде төменсұрыпты фосфат шикізатын байытудың әдістері мен тәсілдеріне талдау жасау;

– химиялық талдау, элементтік-салмақтық, ИК-спектроскопиялық, рентген-дифракциялық және минералогиялық талдау негізінде Жаңатас кен орнының фосфат-кремнийлі қатпар тастары, Ақжар және Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттерінің заттық құрамын анықтау;

– фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтарын сірке қышқылының көмегімен байыту үрдістерінің химизмін зерттеу және термодинамикалық негіздеу;

– байыту үрдістерінің оңтайлы режимдік көрсеткіштерін анықтау, осында орын алатын үрдістердің кинетикасын зерттеу, тәжірибелік деректерді статистикалық және математикалық өңдеу;

– байытылған концентраттардың және жанама өнімдердің физикалық-химиялық қасиеттерін сипаттау, жарамдылығын бағалау;

– фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтарын сірке қышқылының көмегімен байыту үрдістерінен қалған ацетатты ерітінділерді регенерациялау үрдісін зерттеу, оңтайлы режимдік көрсеткіштерін анықтау;

– байыту үрдісінің принципіалдық сызбанұсқасын әзірлеу, техника-экономикалық негізделуін жүргізу;

– фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтарын сірке қышқылының көмегімен байыту технологиясын әзірлеу.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы:

– алғашқы рет фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты (Ақжар, Шилісай фосфориттері) мен қалдықтарын (фосфат-кремнийлі қатпар тастар) сірке қышқылының көмегімен байыту үрдісінің заңдылықтары орнатылды;

– байыту үрдісінде температура мен уақытта көрсеткіштерін арттырған сайын реакция жылдамдығының 2-3 есеге төмендеуі анықталды. Себебі, фосфат шикізаты құрамындағы карбонаттар мен сірке қышқылының әрекеттесуі нәтижесінде қойыртпақта түзілетін ацетат тұздары зерттелуші үрдіске айтарлықтай диффузиялық кедергі келтіреді. Фосфат шикізатын сіркеқышқылды байыту үрдісінің есептелген «болжамды» белсендіру энергиясы үш шикізат түрі үшін сәйкесінше 24,5 кДж/моль, 19,7 кДж/моль және 23,3 кДж/моль тең, сондай-ақ көрсетілген мәндер негізінде зерттелуші үрдістің сыртқы диффузиялық аймақта орын алатындығы анықталды;

– фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты (Ақжар, Шилісай фосфориттері) мен қалдықтарын (фосфат-кремнийлі қатпар тастар) сірке қышқылының көмегімен байыту үрдістерінің химизмі орнатылды және термодинамикалық негізделді;

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:

– Жаңатас кен орнының фосфат-кремнийлі қатпар тастары, Ақжар және Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттерінің заттық құрамы;

– фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты (Ақжар, Шилісай фосфориттері) мен қалдықтарын (фосфат-кремнийлі қатпар тастар) сірке қышқылының көмегімен байыту үрдістерінің химизмі және термодинамикалық талдау нәтижелері;

– байыту үрдістерінің анықталған оңтайлы режимдік көрсеткіштері, осында орын алатын үрдістердің кинетикасы, тәжірибелік деректерді статистикалық және математикалық өңдеу нәтижелері;

– байыту үрдісінің әзірленген принципіалдық сызбанұсқасы, техника-экономикалық негізделуі;

– байытылған концентраттардың және жанама өнімдердің зерттелген физикалық-химиялық қасиеттері, жарамдылығын бағалауы;

– фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтарын сірке қышқылының көмегімен байыту үрдістерінен қалған ацетатты ерітінділерді регенерациялау үрдісінің химизмі, анықталған оңтайлы режимдік көрсеткіштері.

Жұмыстың тәжірибелік құндылығы.

- Жаңатас кен орнының фосфат-кремнийлі қатпар тастары, Ақжар және Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудың экономикалық тиімді технологиясы әзірленді.

- байыту үрдісі төмен температура мен қысқа уақыт аралығында жүргізілетіндігі анықталды;

- байыту нәтижесінде алынған концентраттардың жарамдылығын бағалау барысында оларды фосфор өндірісінде қолдану мүмкіндігі анықталды;

- байыту үрдісінен қалған өнімдерді кәдеге жарату, регенерациялау үрдістерінің мүмкін екендігі де зерттелді;

- жүргізілген зерттеулер нәтижесінде пайдалы модельге патент алынған.

Сенімділік дәрежесі және нәтижелер апробациясы.

Алынған нәтижелердің сенімділігі заманауи зертханалық құрылғылар мен жабдықтарды, зерттеулерді жүргізудің апробацияланған әдістерін қолдану, сондай-ақ тәжірибелік деректерді статистикалық өңдеу әдістерін пайдаланумен расталады. Фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтарын сірке қышқылының көмегімен байыту үрдісінің апробациясы «ҚазФосфат» ЖШС Жамбыл филиалы (ЖЖФЗ) зерттеу-іздістіру зертханасында жүргізілген тәжірибелік-зертханалық сынақтар түрінде жүргізілді.

Жұмыс тақырыбы бойынша жарияланымдар.

Web of Science/Scopus деректер базасына енетін журналдарда жарияланған ғылыми мақалалар:

1. Beneficiation of phosphate-siliceous slates via acetic acid // International Journal of Chemical Reactor Engineering (De Gruyter). – 2021. – Vol. 19, №11. – P. 1187-1195.

2. Review of methods and technologies for the enrichment of low-grade phosphorites // Reviews in Inorganic Chemistry. – 2022.

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитетінің тізбесіне енетін басылымдарда жарияланған ғылыми мақалалар:

1. Қаратау фосфориттерінің жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтары өндірістік тауарлы шикізат ретінде // Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ Хабаршысы. – 2020. – №1(137). – Б. 664-668.

2. Review of methods for enrichment of phosphate raw materials in the world // Bulletin of the Karaganda University, Chemistry Series. – 2020. – №2(98). – P. 92-96.

3. Recovery of used acetic acid via sulfuric acid // Bulletin of the Karaganda University, Chemistry Series. – 2020. - №4(104). – P. 149-162.

Конференция еңбектерінде:

1. Resource Indicators of Phosphate Raw Materials in the World // Proceeding VII International Conference «Industrial Technologies and Engineering» (ICITE – 2021) (Shymkent: M. Auezov South Kazakhstan University, 2021. – 10-11 November 10-11. – Vol. 1. – P. 60-62.

Диссертация құрылымы мен көлемі.

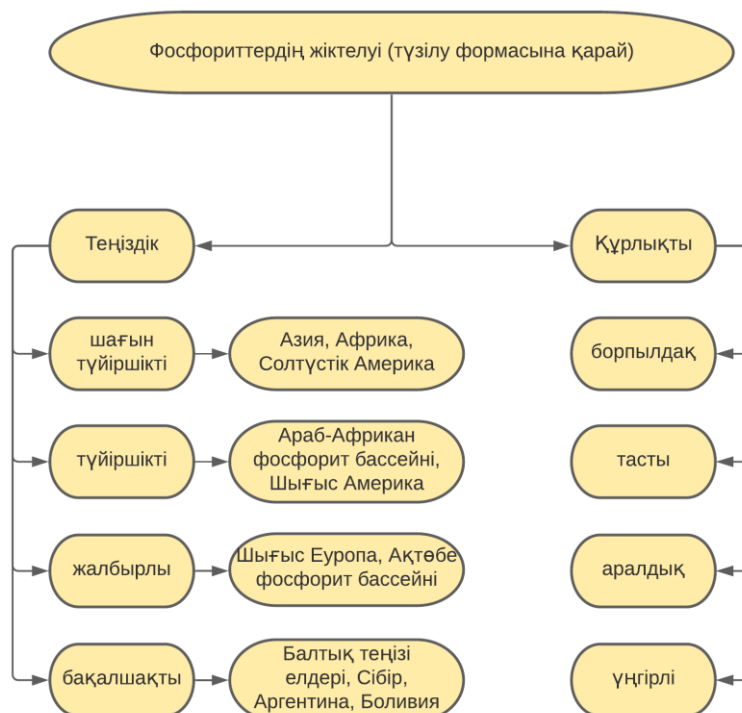
Диссертациялық жұмыс 137 беттен, соның ішінде 4 бөлімнен, 61 сурет пен 60 кестеден, 154 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен, 4 қосымшадан тұрады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Фосфориттердің сипаттамасы және олардың ресурстық көрсеткіштері

Фосфор жер бетіндегі көп таралған элементтердің бірі болып табылады және геологиялық әрі биологиялық үрдістерде маңызды рөл атқарады. Минералогия саласында фосфориттер құрылымы жағынан күрделі және әр түрлі болып келеді. Фосфор элементі өсімдік пен жануарлар ағзасындағы барлық биологиялық/физиологиялық үрдістердің ажырамас бөлігі. Сондай-ақ, фосфат минералдары ауылшаруашылық тыңайтқыштары ретінде кеңінен қолданылатын құнды табиғи ресурс [2].

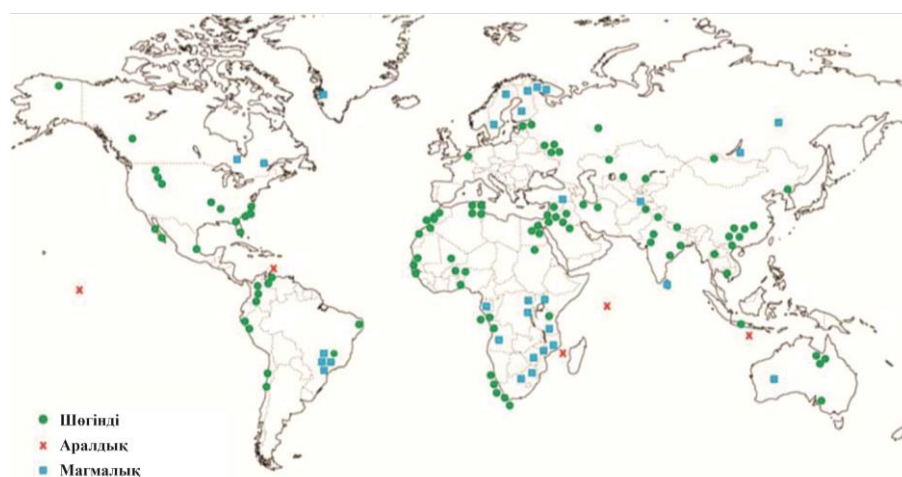
Фосфориттер әртүрлі геологиялық ортада және көптеген күрделі минералогиялық құрылымдарда кездеседі. Магмалық және метаморфты жыныстарда апатит тобының өкілдері, атап айтқанда фторапатит түріндегі фосфориттер басым болып табылады [3]. Түзілу формасына қарай фосфориттер екі түрлі генетикалық топқа жіктеледі: теңіздік және құрлықты. Теңіздік фосфориттер өз кезегінде келесідей литоголиялық жіктелуден тұрады: шағын түйіршікті, түйіршікті, жалбырлы және бақалшақты. Мұндай атаулардың қойылуы кездейсоқ емес, себебі олардың әрқайсысының геологиялық түзілім ерекшеліктері, стратиграфиялық деңгейлердегі орналасуы, географиялық мекеніне байланысты [4]. Фосфориттердің негізгі жіктелімі 1.1-суретте келтірілген.



Сурет 1.1 – Фосфориттердің түзілу формасына қарай жіктелуі

Фосфорит жіктелімінің ішіндегі түйіршікті фосфориттер ең көп кездесетіні болып табылады және оның үлесі 70% жуықтайды. Шағын түйіршікті фосфориттердің үлесі шамамен 12% және көбінесе Солтүстік Америка, Азия және Аустралия құрлықтарында кең таралған. Фосфориттердің жалбырлы (желваковый) және бақалшақты (ракушечный) түрлері жалпы фосфориттердің әлемнің қорының 1-2% тиесілі.

Тыңайтқыштарды дамытудың Халықаралық Орталығының (IFDC-International Fertilizer Development Center) мәліметіне сай, әлем бойынша фосфорит кен орындарының олардың жіктеліміне байланысты картасы құрастырылған және 1.2-суретте келтірілген.



Сурет 1.2 – Фосфорит кен орындарының жіктеліміне қарай орналасу картасы

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [5]

Картадағы деректерден әлемде фосфориттердің шөгінді (теңіздік) түрі магмалық және аралдық типтес кен орындарға қарағанда көп таралғаны көрінеді.

Шөгінді фосфориттердің әлемдік қоры бойынша негізгі елдер қатарында АҚШ, Марокко, Қытай және Ресей бар. Африка құрлығындағы фосфориттері, соның ішінде Мароккодағы кен орындары, құрамындағы P_2O_5 35% жетеді және қосымша байыту үрдістерін қажет етпейді. АҚШ-тағы негізгі кен орындары Флорида және Солтүстік Каролина фосфорит бассейнінде орналасса, Қытайдағы фосфориттердің басым бөлігі Хубэй-Хунан бассейнінде жинақталған. Аталған кен орындарындағы P_2O_5 мөлшері шамамен 18-29% құрайды [6]. Көршілес Ресейде Хибин тобына кіретін апатит кен орындары қоры бойынша ірі фосфорит кен орындарына жатады [7].

АҚШ Геологиялық қызметінің (U.S. Geological Survey) 2020 жылғы мәліметіне сай [8] әлемдегі ірі фосфорит кен орындарының тізімі жасақталып, олардың қорлары бойынша зерттеулер жүргізілген. Зерттеу нәтижелері бойынша ақпарат 1.1-кестеде келтірілген.

Кесте 1.1 – Әлем бойынша фосфориттердің кен орындары мен олардың қоры (U.S. Geological Survey, 2020)

Мемлекет атауы	Қоры, млн. т	Негізгі кен орындары
Марокко (Африканы қоса алғанда)	50 000	Хурибга, Бу-Краа, Юсуфия, Абу-Тартур, Махамид
Қытай	3 200	Гуйчжоу, Кайян, Кунмин, Юннан
АҚШ	1 000	Флорида, Солтүстік Каролина
Аустралия	1 100	Джорджина, Квинсленд, Клинтон, Кэтфорд, Мокулта
Ресей	600	Хибин, Селигдар, Вятко-Камский, Кировский
Сауд Арабиясы	1 400	Ас-Санам, Кураймиз, Аль-Амуд, Турайф-Сирхан
Қазақстан	260	Ақжар, Герес, Көксу, Жаңатас, Шилісай
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [8; 9-14]		

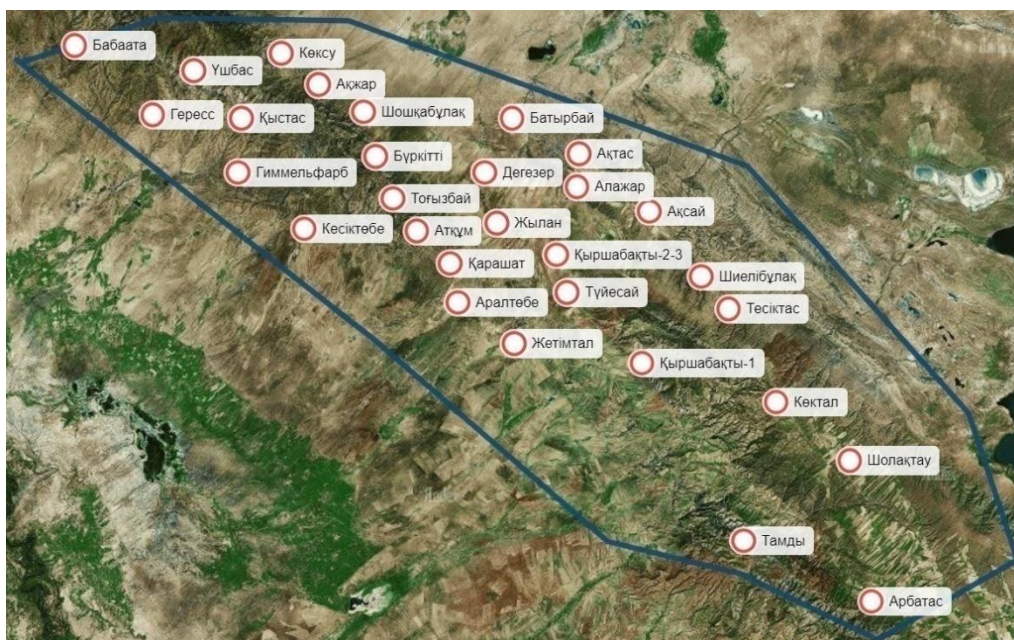
Африка құрлығындағы фосфорит кен орындарының басым бөлігі Мароккоға тиесілі, сондай-ақ Батыс Сахара аталатын аумақ елдері – Алжир, Тунис, Мысырда да бірқатар фосфорит кен орындары кездеседі. Жалпы осы аталған елдердегі фосфорит кен орындары қорларының жиынтық мөлшері шамамен 50 000 млн т құрайды және сапасы бойынша да рентабелді болып табылады [9, р. 72]. Қытайдағы негізгі кен орындардың бірі – Гуйчжоу елдің оңтүстік бөлігінде орналасқан және оның қоры 801 млн т жуықтайды. Аталған кен орны осыған дейінгі ірі деп саналып келген Кайян кен орнынан қоры бойынша екі есеге үлкен және аумағы 50 ш.ш. құрайды [10; 15].

Аустралиядағы Джорджина, Квинсленд және Солтүстік Аймақ (North Territory) кен орындары қоры бойынша бүкіл құрлықтағы фосфориттердің 90% құрайды. Аустралиялық фосфориттердің ерекшелігі шикізат құрамындағы алюминий және темір тотықтарының шамадан тыс көп болуы оның тауарлық қасиеттерін төмендетеді, сондай-ақ шикізатты механикалық және флотациялық байытуға ұшырату тиімсіз болып саналады. Осы орайда, химиялық өңдеусіз минералды тыңайтқыштар өндірісі жіті қолға алынған [11].

Көршілес Ресейге фосфорит қоры бойынша әлемдік үлестің 2-2,5% тиесілі. Қоры жөнінен 4-орын, ал фосфор өнімдерін өндіру бойынша 5-орында. Хибин фосфоритті ауданы Ресейдегі барлық фосфорит қорының 40% құрайды және мұнда 10 жуық ірі нефелин-апатитті кен орындарының шоғыры бар [12].

Өзінің географиялық орналасуына қарай Сауд Арабиясы шығыс-ортатеңіздік фосфорит бассейніне жатады және мұндағы ірі фосфорит кен орындары Турайф-Сирхан ауданында көптеп кездеседі. Алғашқы кен орындары өткен ғасырдың 50-60 жж. ашылып, қазіргі таңға дейін эксплуатациялануда. Кен орындарының өндірістік-геологиялық түрі – фосфорит қабаттары бар кремнийлі, сазды және карбонатты жыныстардың қабаттасуымен келтірілген түйіршікті фосфориттер [13, р. 16].

Қаратау фосфорит бассейні еліміздегі фосфорлы қосылыстары өндіретін өндірістері үшін негізгі шикізат көзі болып табылады. Әлемдік деңгейде ол ірі фосфорит кен орындарының қатарына кіреді. Қаратау фосфорит бассейні Оңтүстік Қазақстандағы Кіші Қаратау жотасының солтүстік-шығыс сілемінде орналасып, солтүстік-батыс бағытта шамамен 120 км созылған, ені 25 км. Бассейн кен орындарының картасы 1.3-суретте келтірілген.



Сурет 1.3 – Қаратау фосфорит бассейні (Yandex Map деректері негізінде)

Қаратау бассейніндегі фосфорит жыныстарының қоры P_2O_5 бойынша шамамен 700 млн. тоннаны құрайды [16]. Фосфаттардың әлемдік қорларының елеулі үлесі бар Қаратау фосфориттік бассейні фосфаттар мен олардың туындыларының жетекші экспорттаушысы болып табылады. Фосфориттер қорының басым бөлігін карбонатты минералдардың едәуір саны бар шөгінді түрдегі жыныстар құрайды. Бұл кен орындарының фосфориттері химиялық құрамы мен минералдық-петрографиялық сипаттамалары бойынша бес түрге бөлінеді (1.2-кесте).

1.2-кестедегі мәліметтерге сәйкес өзінің минералдық және құрылымдық ерекшеліктеріне байланысты Қаратау фосфориттерінің ішінде метаморфизрленбеген кендер саны көптеу кездеседі. Соның ішінде Ақсай және Жаңатас кен орындарының фосфориттері пайдалы құрамдастың мөлшері бойынша үш типке де жататыны көрсетілген.

Кесте 1.2 – Қаратау фосфориттерінің құрылымы бойынша жіктелуі

Топ	Түрі	Пайдалы құрамдастың мөлшері бойынша сұрыпқа жіктелуі	P ₂ O ₅ , %	Кен орындары
Метаморфизрленбеген кендер	Монофосфатты	Бай	28-32	Жаңатас, Көкжон, Көксу
	Карбонатты		23-27	Көкжон, Герес, Гиммельфарб
	Кремний-карбонатты		23-24	Ақсай (оңтүстік-шығыс бөлігі), Жаңатас (оңтүстік-шығыс бөлігі)
	Карбонатты-кремнийлі	Қатардағы	20-23	Ақсай (солтүстік-батыс бөлігі), Түйесай, Шолақтау, Көксу, Жаңатас
	Пелитоморфтік карбонатты-кремнийлі		20-23	Жаңатас, Көксу, Акжар, Үшбас
	Балшықты-кремнийлі-қатпарлы тас күйінде	Кедей	17-19	Жаңатас, Көксу, Акжар, Үшбас
	Кремнийлі-қатпарлы тас күйінде		17-19	Шолақтау, Ақсай
Метаморфизрленген кендер	Апатитті	Бай	30-36	Тесіктас
	Карбонатты-кремнийлі	Қатардағы	21-26	Шолақтау (батыс бөлігі)
	Кремнийлі	Кедей	17-19	Шолақтау (батыс бөлігі)
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [17]				

Г.И. Бушинскийдің зерттеулерінде [18] Қаратау фосфориттерінің негізгі массасы терригендік-кремнийлі-карбонатты формациялар тобымен шектелген. Бұл топтың ішінде фосфоритті формациялардың екі түрін атауға болады: тақтатас-кремний-доломитті және кварцит-тақтатас-эктас (кварциттер мұнда кварц құмтасы деп түсініледі). Қаратаудың көпшілік фосфоритті шөгінділері тақтатас-кремнийлі-доломитті түзілімдердің өкілдері болып табылады. Сондай-ақ, мұнда фосфоритті қаптама сазды және кремнийлі-сазды тақтатастармен төселіп, Тамды доломиттерінің қалыңдығымен жабылған. Осыдан кремнийлі-доломитті формацияның құрамында бай фосфорит кен орындары бар екенін көруге болады. Олар орта және ұсақ кен орындары мен фосфат көріністерінің жағдайында пайда болды.

Қазақстан Республикасы Экология, геология және табиғи ресурстар министрлігінің Геология комитетінің ақпаратына сай [19] еліміздегі фосфориттер негізгі 5 аймақта таралған:

1. Түркістан облысы мен Жамбыл облысы аумағындағы Қаратау фосфориттік бассейні.

2. Ақтөбе облысының аумағындағы Ақтөбе фосфориттік бассейні.

3. Солтүстік Қазақстан мен Ақмола облыстарындағы кен орындар.

4. Қызылорда облысы Арал теңізі аймағы.

5. Орталық Қазақстан аумағындағы кен орындар.

Геология комитеті ұсынған деректер [19] негізінде фосфорит кен орындарының атаулары, орналасуы мен геологиялық ерекшеліктері төменде келтірілген:

1. Ақжар кен орны – Қаратау жотасында оңтүстік-шығыстан солтүстік-батысқа қарай 6 км созылған, фосфорит қабаты күрделі құрылымға ие және фосфориттер мен құрамында фосфорит бар серицит-кремнийлі тақтатастар қабаттасқан. P_2O_5 орташа мөлшері шамамен 14-19% құрайды, оңтүстік-шығысқа қарай 21% дейін ұлғаяды.

2. Ақсай кен орны – Қаратау қаласынан 40 км шақырымда солтүстік-батыс жағында орналасқан. Фосфорит құрамдас алқабы 4 бөліктен құралады: солтүстік-батыс бөлігінде жоғары сапалы және кремнийлі фосфориттері бар кремний фосфориттері мен кремний-карбонатты жыныстардың ауыспалы қабаттары бар, мұндағы орташа P_2O_5 20-21% тең. Кен орындары екі типке жіктеледі – карбонатты (оңтүстік-шығыс) және кремнийлі-карбонатты (солтүстік-батыс).

3. Гиммельфарб кен орны – Жаңатас кен орнын барлау орталығынан 3 км қашықтықта оңтүстік-батыста орналасқан. Фосфоритті қыртысты соның түбіне қарай күрделенетін фосфат-кремнийлі жыныстардың қабаттары құрайды және фосфор пентаоксидінің мөлшері оңтүстік-шығыс бағытқа қарай 25% дейін ұлғаяды.

4. Жаңатас кен орны – Қаратау фосфорит бассейнінің анықталған қорының 35% құрайды. Минералогиялық-петрографиялық құрылымы 700 м тереңдікке дейін толығымен зерттелген бұл кен орнының аумағы 21 км тең. Өзінің геологиялық құрылымы, қоры мен өнімдік ерекшеліктеріне қарай Бүркітті, Тоғызбай, Центральный және Шошқабұлақ сынды негізгі 4 аймақтан құралады. Барлық құрылымы бойынша Жаңатас кен орнындағы орташа P_2O_5 25-30% тең.

5. Жетімшоқы кен орны – Қаратау фосфориттік бассейнінің оңтүстік-шығыс аумағында 500 м созылып жатқан шеткі нүктелерінің бірі. Беткі фосфорит-кремнийлі қабат пен төменгі фосфоритті қабаттан құралады. Мұндағы P_2O_5 орташа мөлшері сәйкесінше 6-11% және 18-23% тең.

6. Арбатас кен орны – Шолақтау фосфорит кен орнынан оңтүстік-батысқа қарай 4 км қашықтықта орналасқан. Мұндағы фосфориттер негізінен ірі түйірлі карбонатты түрлерінен құралады және фосфат-кремнийлі немесе фосфат-карбонатты жыныстардың қабаттары көп байқалады. Орташа P_2O_5 18-19% тең.

7. Герес кен орны – ұзындығы 9 км созылған және ені 600 м құрайды. Фосфориттер шағын және орта түйіршіктер түрінде кездеседі, фосфор ангидридінің орташа мөлшері 23-26%.

8. Жылан кен орны – фосфориттік бассейінің орта бөлігінде орналасып, ұзындығы 5 км созылған. Фосфориттік құрылымы біркелкі емес, кейбір жерлерінде шағын және орта түйіршіктер түрінде болса, басқа бір бөліктерінде ірі түйіршіктер түрінде кездеседі. Мұндағы P_2O_5 орташа 19-25% тең.

9. Көксу кен орны – фосфориттік бассейін қорының 13% құрайды және ұзындығы 13 км созылған. Кен орынның беткі қабаттарындағы P_2O_5 орташа 26-28%, тереңдеген сайын 23-27% төмендейді.

10. Қотырбұлақ кен орны – Шолақтау кен орнынан оңтүстік-шығысқа қарай 5 км қашықтықта орналасқан. Фосфорит қыртыстары әлсіз метаморфизирленген орта және ірі түйіршіктермен сипатталады. P_2O_5 орташа мөлшері 17-26% құрайды.

11. Көкжон кен орны – Кіші Қаратау жотасының солтүстік-батыс бөлігінде орналасқан, оңтүстік шығыстан солтүстік бағытқа қарай 40 км созылған. Көпшілік бөлігінің құрылымдары фосфатталған кремний-карбонатты тақтатастармен берілген. Негізгі төрт аймаққа жіктеледі: Аралтөбе, Кесіктас, Атқұм және Қыстас. Химиялық құрамы тұрақты емес, мәселен, солтүстік-батыс бөлігінде P_2O_5 орташа мөлшері 26-29% құраса, оңтүстік-шығысқа қарай бұл көрсеткіш 23-26% төмендеп, оның орнына кремний құрамдас заттардың мөлшері ұлғаяды.

12. Шолақтау кен орны – Жамбыл облысы аумағындағы Қаратау қаласының оңтүстік бөлігінде 5 км қашықтықта орналасқан. Минералдық-петрографиялық құрылымы негізгі үш бөліктен тұрады – фосфат-карбонатты (P_2O_5 19-33%), фосфат-кремнийлі (P_2O_5 20-22%) және жоғары беткі фосфат қабаты (P_2O_5 8-13%). Беткі қабаты кварц, кремний және далалық шпат секілді түзілімдердің көптігімен ерекшеленеді.

Қазақстандағы фосфорит кен орындарының келесі бір тобы – балдырлы (желваковый) фосфориттер Ақтөбе облысының аумағындағы Ақтөбе фосфориттік бассейінде орналасқан. Ашық әдіспен өндірілетін мұндағы фосфориттердің түрі шоғырлы балдырлы типіне жатады және оның литологиялық құрылымы жайпақ және көлденең жатыстағы 0,3-1,5 м қыртыстарына байланысты. Құрамындағы негізгі көрсеткіш – фосфор ангидридінің орташа мөлшері бойынша бұл кен орындары төменсұрыпты фосфориттер қатарына кіреді [20, 21].

Балдырлы фосфориттердің ерекшелігі оның құрылымындағы фосфат тобының карбонат CO_3 тобымен изоморфты алмастырылуының жоғары деңгейінде. Бұл өз кезегінде карбонат тобының құрамындағы көмір қышқылы фосфат минералдарын ыдыратып, оларды едәуір ерімтал етеді [21, с. 87]. Аталған жәйт фосфориттердің осы түрлерінің байытуға өте икемді келетінін және фосфорит ұнын өндіруге өте оңтайлы шикізат екендігін негіздейді. Осы орайда, Ақтөбе облысының аумағындағы балдырлы фосфориттердің кейбір кен

орындарының сипаттамасы Геология комитетінің ақпаратына сай [19] төменде келтірілген:

1. Шилісай кен орны – Ақтөбе қаласынан 90 км қашықтықта орналасқан және жалпы аумағы шамамен 1550 шаршы шақырымды құрайды. Аталған кен орынның фосфориттері жұмыртасты фосфориттер, фосфоритті балдырлар мен плиталардың ауыспалы және өзгермелі біркелкі морфологиялық сипаттағы қыртысымен ерекшеленеді. Құрамындағы P_2O_5 орташа мөлшері 16-18% құрайды.

2. Покровское кен орны – жалпы аумағы 657 шаршы шақырымды құрайды және Шилісай кен орнынан батыс бөлігінде орналасқан. Кен орынның фосфориттерінің құрылымында карбонатты қосылыстар басымырақ боп келеді. Фосфор ангидридіннің мөлшері Шилісай фосфориттерінің талаптарына сай келеді.

3. Көктөбе кен орны – Ақтөбе фосфориттік бассейнінің ірі кен орындарының бірі болып табылады және оның аумағы шамамен 100 шаршы шақырымды құрайды. Фосфориттік қыртысы фосфатты цементпен біріккен балдырлар түрінде келтірілген. Оолитті және аморфты құрылымға ие фосфориттердегі P_2O_5 орташа мөлшері 14-18% тең.

4. Новоукраинское кен орны – фосфориттік қыртысының құрылымы глауконит-кварцты қосылыстармен біріккен фосфориттердің шоғырынан құралған балдырлы фосфориттермен келтірілген. Жалпы аумағы 45 шаршы шақырымға тең, P_2O_5 орташа мөлшері 15-19%.

5. Алға кен орны – Шилісай кен орнының солтүстік-батыс бөлігінде, Новоукраинское кен орнынан 15 шақырым батыс бөлігінде орналасқан және барланған аумағы 500 шаршы шақырымды құрайды. Мұндағы фосфориттер құрамындағы P_2O_5 орташа мөлшері 12-14%.

Солтүстік және Орталық Қазақстан аумақтарында да бірқатар фосфорит кеніштері барланған. Олардың химиялық құрамы мен минералогиялық құрамына байланысты фосфор өнімдерін өндіру үрдісінде қолдану әзірге жарамсыз. Мәселен, Солтүстік Қазақстандағы Кербай, Көксеңгір, Көксор және Тастыкөл кен орындары фосфориттерінің құрамында уран тотықтарының мөлшері 0,0001-0,5% және темір мен алюминий тотықтарының мөлшері 4,5-6% көлемінде. Сондай-ақ, мұндағы кен орындарында уран шайыры түрінде қайталама гидротермальды минералдану орын алған. Литологиялық құрылымы бойынша оолитті және шағын түйіршікті карбонатталған қыртысқа ие, мұндағы кен орындардағы P_2O_5 орташа мөлшері 12-25% құрайды.

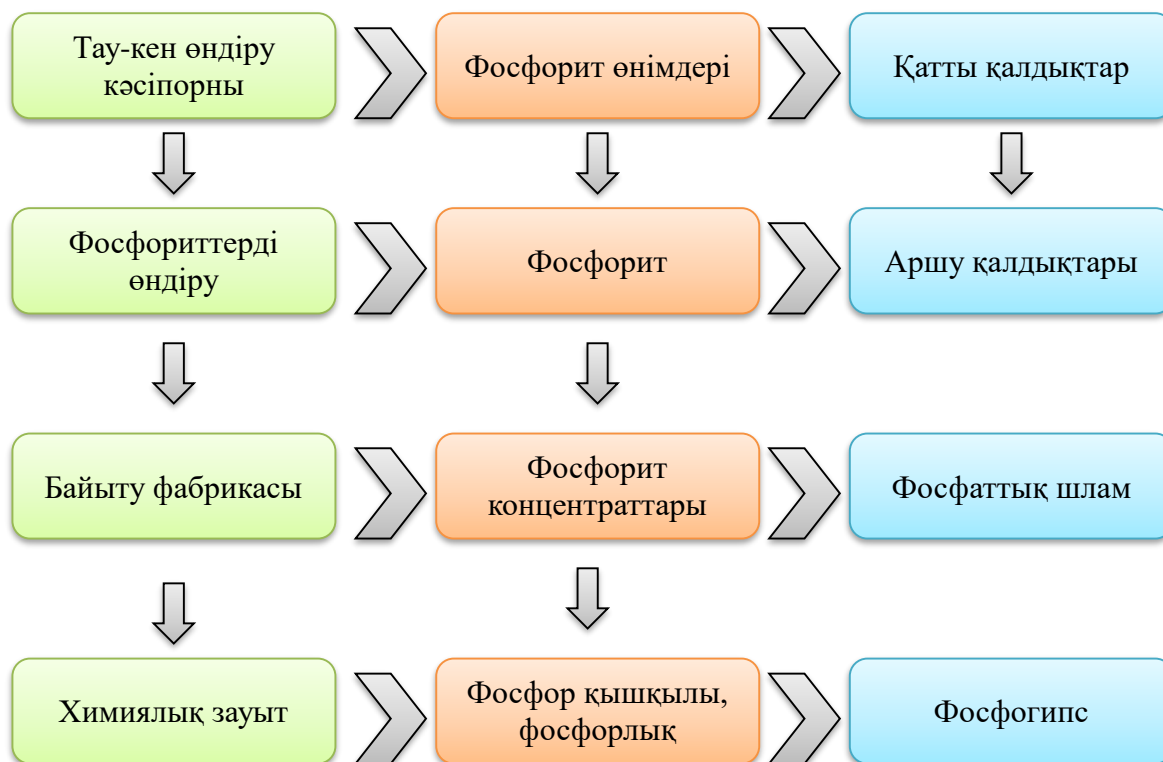
Алюминий тотықтарының көп мөлшері Орталық Қазақстан аумағындағы Нұғырбек және Сарысай кен орындарында да кездеседі. Аталған фосфорит кеніштері басқа фосфориттерден өзінің құрылымы бойынша, яғни оолитті көмірлі-кремнийлі және сазды-кремнийлі құрылымымен ерекшеленеді. Минералогиялық құрылымында фосфатты бөліктен басқа (15-20%), алюмофосфатты бөліктері едәуір көп мөлшерде (30% дейін).

Қызылорда облысында да Қазалы фосфорит кен орны бар. Оның өзі Тарсуат, Байқожа және Бостөбе сынды негізгі үш аймақтан тұрады. Мұндағы

фосфорит жасыл-қоңыр түсті ірі түйіршікті кварц-глауконитті құрылымымен ерекшеленеді. Фосфоритті бөлігі төменгі малтатасты қыртыста және беткі балдырлы қыртысында орналасқан. Жалпы аумағы 50 шаршы шақырымға тең. Мұндағы кен орындардағы P_2O_5 орташа мөлшері 13-15% құрайды [19].

Солтүстік және Орталық Қазақстан, сондай-ақ Қызылорда облысы аумақтарындағы фосфорит кен орындарының химиялық құрамы, минералогиялық және литологиялық құрылымдары, олардың қоры аз зерттелгендіктен қазіргі таңда аталған кен орындары жайында толыққанды ақпарат алу мүмкін емес.

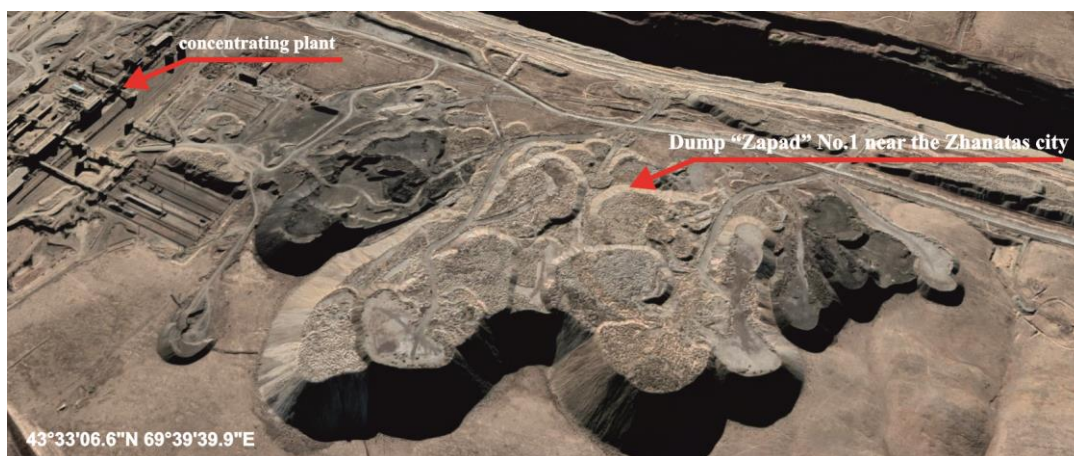
Жоғарыда аталған кен орындардан басқа Қаратау фосфорит алабы аумағында өткен ғасырдың 50-60 жж. барланып, қазіргі кезге дейін эксплуатацияланып жатқан бірқатар кен орындар аймағында ашық жерүсті өңдеу әдісі кезінде пайда болған техногендік минералдық түзілімдер (ТМТ) саны жыл сайын артуда. Фосфорит кен орындарын ашық тәсілмен өндіру кезінде сұрыптаусыз қазылатын және шахталардың (қорлардың) айналасында сақталатын тау жыныстарының көп саны өндіріледі. Жер астындағы фосфориттерінің терең қабаты ашық тәсілмен өндіріледі, ал жоғарғы жағында топырақ (аршу жыныстары) үйінділер жағында ұсталады. Олардың негізгі бөлігін фосфат-кремнийлі-карбонатты қатпар тастар құрайды. Фосфорит жыныстарын өндеудің белгілі принциптік сызбасы 1.4-суретте көрсетілген [22].



Сурет 1.4 – Фосфорит жыныстарын өндеудің принципті схемасы: өнімдер және олармен байланысты қатты қалдықтар

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [22, p. 113]

Фосфат-кремнийлі қатпар тастар теңгерімнен тыс кен орындарына жатады және Қаратау фосфориттерінің техногенді қорының негізгі бөлігін құрайды. Фосфатты-кремнийлі қатпар тастар жалпы фосфатты массадан (оолиттер және фосфат дәндері) кремнийлі және балшықты массаның артық болуымен сипатталады. Фосфатты-кремнийлі қатпар тастар Жаңатас және Көксу кен орындарындағы арнайы үйінділерінде көптеп жинақталған (1.5-сурет). Мәселен, Жаңатас кен орнының «Центральный» үйіндісінде фосфатты-кремнийлі қатпар тастардың 21 млн т. жинақталған. Ю.А. Киперман келтірілген зерттеуге сай [17, с. 112], фосфатты-кремнийлі-карбонатты қатпар тастардың химиялық құрамы мен жинақталған көлемі жөніндегі мәліметтер 1.3-кестеде берілген.



Сурет 1.5 – Жаңатас кен орны аумағындағы «Запад» №1 үйіндісі (Yandex Map негізінде)

Кесте 1.3 – Қаратау фосфорит алабының бірқатар техногенді минералдық түзілімдерінің сипаттамасы

Үйінді атауы	Үйінді көлемі	P ₂ O ₅ , %	Ерімейтін қалдық, %	MgO, %
Жаңатас кен орны				
«Запад» №1 үйіндісі	2,4 млн. т.	11,90	55,00	2,40
«Восток» №2 үйіндісі	6,2 млн. т.	13,40	48,70	1,60
«Запад» №2 үйіндісі	2,1 млн. т.	14,20	50,20	1,80
Көксу кен орны				
№8 арнайы үйіндісі	0,094 млн. т.	12,20	50,49	3,17
№10 арнайы үйіндісі	15,3 млн. т.	8,00	58,69	1,54
№1 арнайы үйіндісі	400 мың т.	16-17	35-40	1,50-1,80
Көкжон кен орны				
№6 арнайы үйіндісі	886 мың т.	11,94	52,40	2,40
Түйесай кен орны				
№4 арнайы үйіндісі	2,2 млн т.	16-17	29-31	4,50-4,70
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [17, с. 112]				

Өзінің химиялық және минералогиялық құрылымы бойынша аталған техногендік қорлар сазды-кремнийлі, фосфат-кремнийлі және фосфат-кремнийлі-карбонатты қатпар тастарға жіктеледі. Фосфат-кремнийлі қатпар тастар фосфатты (оолиттер мен фосфатты түйіршіктер) бөліктен кремнийлі және сазды бөліктің басымырақ болуымен сипатталса, фосфат-кремнийлі-карбонатты қатпар тастарда карбонатты қосылыстардың едәуір мөлшерінің артықтығымен сипатталады. Аталған ерекшеліктеріне байланысты бұл техногендік минералдық түзілімдерді өндірістік мақсаттарда байыту үрдісінсіз қолдану мүмкін емес. Себебі, негізгі компонент – фосфор ангидридінің төмен мөлшері мен қосалқы қосылыстардың (кремний тотығы, темір және алюминий тотықтары) шектен тыс көп болуы салдарынан.

Қазақстан Республикасы аумағындағы фосфорит кен орындары мен оларды өңдеу кезінде түзілген техногенді минералдық түзілімдердің ресурстық көрсеткіштері бойынша жалпылама ақпарат 1.6-сурет және 1.4-кестеде көрсетілген.



Сурет 1.6 – Қазақстандағы фосфорит кен орындарының картадағы белгіленуі

Кесте 1.4 – Қазақстандағы фосфорит кен орындары мен олардың ашық жерүсті әдісімен өңдеу кезінде түзілген техногендік қорлардың ресурстық көрсеткіштері

Фосфорит кен орнының атауы	A+B+C ₁ (P ₂ O ₅ бойынша), млн. т	C ₂ (P ₂ O ₅ бойынша), млн. т
1	2	3
Қаратау фосфорит алабы		
Ақжар	5,07	16,8
Ақсай	3,31	7,5
Гиммельфарб	86,4	64,3
Жаңатас	133,2	-
Герес	7,2	0,7
Жылан	-	48,0

1.4-кестенің жалғасы

1	2	3
Көксу	39,8	40,9
Көкжон	13,08	2,3
Шолақтау	4,8	1,2
Техногенді минералдық түзілімдер*	40,0	-
Ақтөбе фосфорит алабы		
Шилісай	90,5	43,6
Покровское	202,3	108,6
Көктөбе	25,6	
Новоукраинское	6,6	-
Алға	6,2	93,7
Солтүстік Қазақстан**		
Тастыкөл	10,0	-
Орталық Қазақстан**		
Нұғырбек	-	12,0
Сарысай	-	4,6
Қызылорда облысы**		
Қазалы	-	126
<p>* – Қаратау фосфорит алабындағы техногенді минералды түзілімдер пайдалы қазбаларды барлаудың жіктемесіне кірмейді;</p> <p>** – Солтүстік Қазақстан, Орталық Қазақстан және Қызылорда облысы бойынша ақпараттар жеткіліксіз.</p> <p>Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [17, с. 113; 19]</p>		

Жоғардағы деректерге назар аударатын болсақ, еліміздегі фосфорит қорының елеулі қоры бар екендігіне көз жүгіртуге болады. Қазіргі таңда Қаратау фосфорит алабының негізгі қатардағы кен орындарын эксплуатациялауды «ҚазФосфат» ЖШС мекемесі айналысуда. «Қаратау» тау-кен өңдеу кешенінде сары фосфор және экстракциялық фосфор қышқылы өндірістеріне арналған қажетті шикізатты Көкжон, Көксу және Жаңатас кен орындарынан ашық жерүсті әдісімен қазып алу, кейіннен механикалық байыту әдістерін жүзеге асырады [23]. Аталған шикізатты кен орындарының қоры сарқылуда және жаңа кен орындарын барлау мен оны пайдалану айтарлықтай қомақты қаржы көздерін талап етеді. Сондай-ақ, қазып алу және кейінгі өңдеу үрдісінде фосфаттық пайдалы бөлігі бар қалдықтардың саны артуда. Бұл қалдықтарды кәдеге жарату жолға қойылмаған. P_2O_5 көрсеткіші бойынша төмен сұрыпты фосфориттік кен орындарын қолдану да мүмкін болмай отыр.

Ақтөбе фосфорит алабындағы негізгі Шилісай кен орнын «Темір-Сервис» ЖШС мекемесі МЕСТ 5716-74 және СТ ЖШС 930640000252-01-2011 сәйкес «CHILISAI» маркалы фосфорит ұнына өңдеумен айналысуда [24]. Мұндағы негізгі құрамдас – фосфор ангидридінің мөлшері 17-18% құрайды және бұл көрсеткіш аталған кен орнын төмен сұрыпты фосфориттер қатарына кіретіндігін көрсетеді.

Осы орайда, төмен сұрыпты фосфориттерді байытудың әдістерін іздестіру қажеттілігі туындайды [25, 26]. Әдеби шолудың келесі бөлімінде

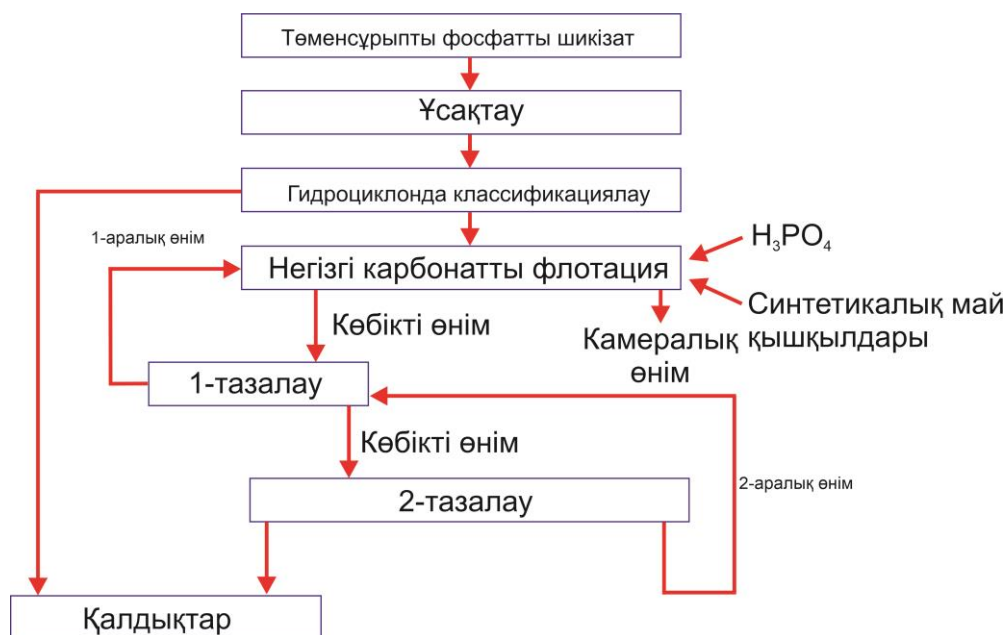
эртүрлі уақыт кезеңдерінде әзірленіп, сыналған фосфорит шикізаттарын байытудың әлемдік және қазақстандық тәжірибелеріне егжей-тегжейлі шолу келтірілген.

1.2 Төменсұрыпты фосфат шикізатын байытудың әдістері

Әлемдік тәжірибеде фосфориттерді байытудың флотациялау, ауыр суспензияларда бөліп алу және механикалық әдістері белгілі. Сондай-ақ, фосфориттерді байытудың жаңа әдістерінің қатарында кальцинациялау, магниттік сепарация және қышқылдармен өңдеу секілді әдістері бар.

Фосфориттерді механикалық байыту әдістерінде эртүрлі типтегі барабандар, електер, ұсақтауышы бар классификаторлар қолданылады [27-30]. Мәселен, «Қазфосфат» ЖШС қажеттілігіне жарайтын фосфориттерді «Қаратау» тау-кен өңдеу кешенінде механикалық тазартудан өткізіп, ұсақтайды. Кеңес одағы заманында осы мекеме базасында фосфориттерді байытудың флотациялық әдістерін қолдану бойынша зерттеу жұмыстары жүргізіліп, тәжірибелік сынақтар өткізілген. Карбонат типтес фосфорит шикізаттарын қышқыл ортада флотациялауды фосфор қышқылын фосфат минералдарын басушы реагент (депрессор) ретінде жүзеге асырған. Ал карбонат типтес қосылыстарды көбікті өнімге бөліп алу үшін синтетикалық май қышқылдары қолданылған (1.7-сурет) [17, с. 97]. Карбонатты флотациялау әдісін қолдану көзделген нәтижелерге қол жеткізуге мүмкіндік бермеді. Себебі, фосфориттер мен карбонаттарды флотациялау байыту үрдісінде шикізатың, яғни фосфорит дәндерінің өлшемі үлкен рөл атқарады.

Қаратау фосфорит алабындағы жарамдылығы төмен фосфорит кендерін байыту үрдісінде флотациялау әдістерінің бірнеше түрлері қолданылған: екі сатылы – карбонатты-фосфатты, суспензиялық-флотациялық және фосфатты флотация. Флотациялық реагенттер ретінде синтетикалық май қышқылдары, жоғары май спирттері, сұйық шыны, керосин, және алифатты полифосфорлы қышқылдардың қышқыл натрий тұздары негізінде әзірленген «Флотол-7.9» реагенттері пайдаланылған [31-34]. Алынатын мақсатты өнім көлемінің төмендігі, шлам секілді қалдықтардың түзілуі және қолданылған реагенттерді қайта өңдеу мен кәдеге жаратудың мүмкін болмауы сынды кемшіліктер Қаратау фосфориттерін флотациялау әдісімен байытудың тиімді еместігін көрсетеді. Мәселен, Қаратау және Шолақтау тау-кен өңдеу кешендерінің аумақтарында 1960-1970 жж. жүргізілген флотациялық байыту қалдықтарының едәуір бөлігі жинақталған. Аталмыш қалдықтар тек бір ғана Жаңатас суспензиялық байыту фабрикасы аумағында құрамында P_2O_5 мөлшері шамамен 15% болатын 350 мың тонна құрайды. Ал, Қаратау флотациялық байыту фабрикасы аумағындағы осындай екіншілей қалдық мөлшері 13 млн тонна құрайды. Оның құрамындағы P_2O_5 орташа мөлшері шамамен 14-17%. Жоғарыда аталған екіншілей фосфаттық қалдықтарды байытып, фосфор саласы өндірістеріне қолданысқа ұсыну мәселелері бүгінде ұтымды шешімін тапқан жоқ.



Сурет 1.7 – Карбонатты флотациялауды жүзеге асырудың сызбасы (Қаратау кен орны, Қазақстан)

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [17, с. 118]

Карбонатты-фосфатты флотациялау әдісі Бразилиялық Минас-Жерайс кен орнының фосфориттерін байыту үрдісінде пайдаланған [35]. Қышқыл ортада фосфат минералдарының депрессоры ретінде фосфор қышқылы, лимон қышқылы және көмір қышқыл газы қолданылса, полиалкиленгликоль эфирі негізінде әзірленген Flotanol D25 флоттаушы реагенті пайдаланылған. Бастапқыда ағымдағы шикізат құрамындағы фосфор пентаоксиді мен кальций карбонатының мөлшері сәйкесінше 17 мен 20% шамасында болса, флотациялау үрдісінен кейін P_2O_5 – 32% ұлғайып, кальций карбонаты мен кварц құрамы едәуір төмендеген. Дегенмен, флотациялық үрдістің қалдығы – шлам түріндегі қосылыстар да қатар түзілетінін ескеру керек. Ғалымдардың жүргізілген зерттеулерінде байыту қалдықтарының құрамында да P_2O_5 – шамамен 7% бар екендігін анықтаған. Сондай-ақ, фосфор мен лимон қышқылдарының нарықтағы жоғары құны мен олардың қайта өңдеу үрдісінің ескерілмегендегі ұсынылған технологияның кемшіліктерін айқындайды. Осы орайда, фосфор қышқылы түріндегі депресанттар іріктемелі реагент ретінде көптеген зерттеулерде өзінің тиімділігін көрсеткен [36-39], бірақ кейде 1 т фосфоритті байыту үрдісінде қолданылатын фосфор қышқылының мөлшері 8-10 т дейін жеткен [40].

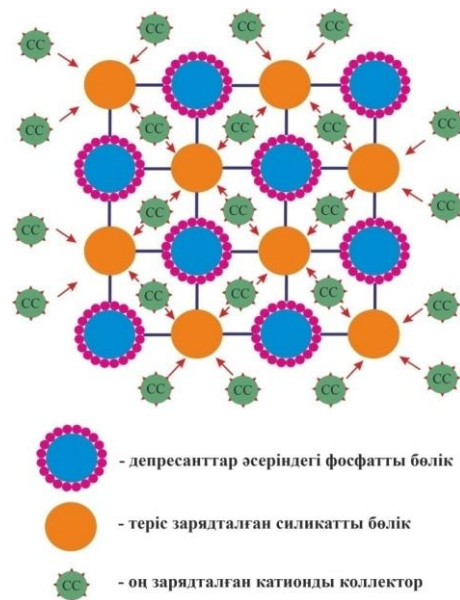
Бразилиядағы тағы бір кен орын – Итатая фосфориттеріне де қатысты флотациялау байыту үрдістерін жүргізілген зерттеулерінде [41] кокос майы мен жүгері крахмалын қолданған. Зерттеу барысында қолданылатын флоттаушы реагенттердің мөлшерін ұлғайту карбонаттар мен силикатты минералдарды бөліп алуда тиімділігін көрсеткен. Алайда, реагенттер мен олардың кейінгі қайта өңдеу үрдісі, түзілетін қалдықтардың сипаттамасы жұмыста келтірілмеген.

Өсімдік майлары негізіндегі флоттаушы реагенттерді Қытай ғалымдары да Гуйчжоу кен орнының төмен сұрыпты фосфориттеріне қатысты қолданған [42]. Мақта майы, күріш кебегінің майы, рапс және жүгері майы секілді қосылыстарды салыстырмалы түрде сынау мақсатында аталған кен орны фосфориттерін флотациялық байыту үрдісі кезінде анионды жинақтауыш (коллектор) ретінде қолдану нәтижелері P_2O_5 мөлшерінің едәуір артуына ықпал ететін көрсеткенімен, кен құрамындағы доломит минералдары мөлшерінің жоғары болуы кедергі екендігіне көз жеткізген.

Ляньюньган химиялық жобалық-зерттеу институтының ғалымдары анионды жинақтауышты Ичанг кен орнының фосфоритінің құрамындағы доломитті минералдары бөлуде қолдануға ұсынған [43-45]. Анионды жинақтауыш ретінде натрий додецилсульфаты қолданылған және оны пайдалану нәтижесінде P_2O_5 мөлшерінің 32% дейін ұлғайғандығы белгілі. Бірақ, ғалымдардың пайымдауынша флотациялық байыту үрдісі кезінде натрий додецилсульфатын қолдану фосфат минералдарының да әрекеттесуіне, сондай-ақ үрдіс кезінде түзілетін көбіктің тұрақтылығы салдарынан бұл әдісті қолданудан бас тартқан.

Анионды коллекторлар ретінде қолданылған зерттеулерде [46-49] динарий додецил фосфаты, сульфосукцинат және сульфосукцинамат, сондай-ақ гидроксаматтар секілді қосылыстардың тиімділігі фосфорит құрылымындағы минералдардың ерігіштігі мен олардың тұрақтылық константасына байланысты екендігін анықтаған. Мәселен, гидроксамат түріндегі беттік-активті заттарды қолдану арқылы Флоридалық фосфатты кендерді байытуда тиімділігін көрсеткен [50].

Ұзын тізбекті май қышқылдары мен олардың тұздары анионды жинақтауыштар түрінде қолданылса, амфотерлі беттік активті заттар фосфат құрамындағы карбонатты және силикатты қосылыстарды іріктемелі байытуда катионда коллекторлар қызметін атқарады. Сондай БАЗ өкілдерінің қатарына N-саркозин [51, 52], карбоксиметилимидазолин типтес қосылыстар [53], аминопропион қышқылының натрий тұзы [54, 55] және т.б. жатады. Аминді катион коллекторын пайдалана отырып фосфориттерді байытудың механизмі фосфатты бөлік депрессорлар әсерінен басыңқы күйде болғанда оң зарядқа ие аминді қосылыстар теріс зарядталған силикаттарды электростатикалық күш арқылы бөлуге негізделген (1.8-сурет).

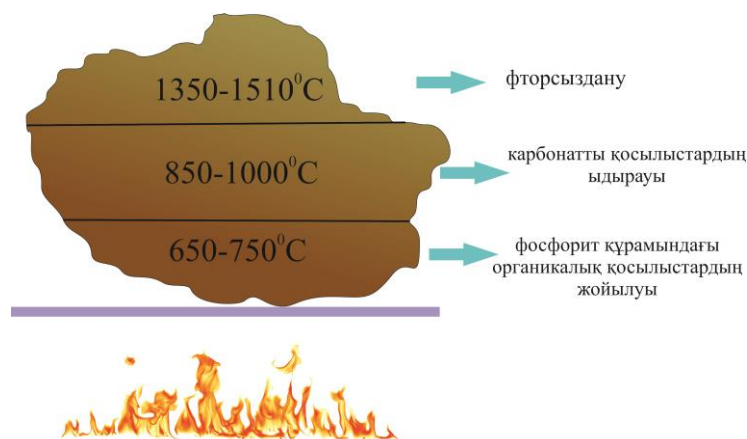


Сурет 1.8 – Катионды коллекторлардың фосфорит құрылымындағы силикатты бөлікпен әрекеттесу механизмі

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [56]

Дегенмен, анионды және катионды жинақтауыштарды қолдану олардың температуралық өзгерістерге тым тәуелділігі, көп шығын мөлшері мен жоғары құны, қалдықтардың түзілуі салдарынан көптеген байыту өндірістерінде шектелген [57]. Сондай-ақ, флотациялауға ұшырайтын фосфат дәндерінің жоғары дисперстілігі, фосфорит құрамындағы кальций және магний карбонаттарының фосфатқа жақын флотациялық қасиетке ие болуы, алюминий және темір оксидтерінің флотациялық үрдіске кедергі келтіріп, концентратты ластауы, алынатын өнім көлемі мен оның құрамындағы пайдалы зат мөлшерінің төмендігі, қолданылатын флотациялық реагенттердің жоғары құны, күрделі аппараттық-технологиялық рәсімделуі секілді кемшіліктерге ие болғандықтан флотациялық байыту әдісін қолдану тиімсіз.

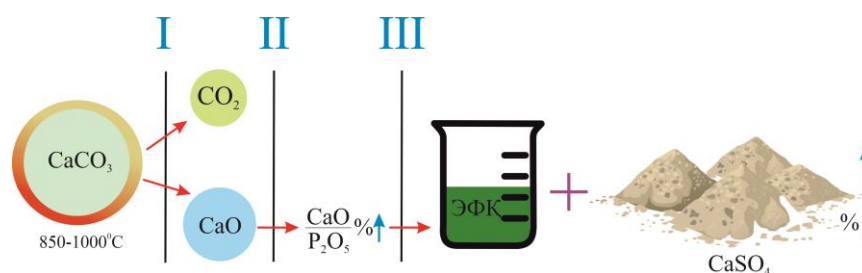
Фосфорит кендерінің құрамындағы карбонатты және органикалық қосылыстарды жоюда қақтау (кальцинация) әдісі кеңінен қолданылады. Әлемдік фосфорит нарығындағы осы шикізат түрінің 10% астамы қақтау әдісінің көмегімен байытуға ұшыратылады [58]. Органикалық қосылыстар фосфорит құрамынан 650-750⁰С аралығында жойылып, органикалық зат пен қалдықты көміртектің жануы салдарынан экзотермиялық реакция орын алса [59], температураны 850-1000⁰С көтергенде карбонатты қосылыстардың ыдырауы эндотермиялық реакциямен жүзеге асады [60, 61]. Қақтау температурасын 1350-1510⁰С көтергенде фосфорит құрамындағы фтор қосылыстары жойылып, фторсыздану реакциясы орын алады. Мұнда фосфордың кристалдық торы бұзылып, ол биологиялық қолжетімді формаға ауысады [62]. Сондықтан фторсызданған фосфориттерді жануарларға азық қоспасы ретінде қолдануға болады (1.9-сурет).



Сурет 1.9 – Фосфатты шикізатты қақтауда (кальцинациялауда) әртүрлі температуралық режимдерде жүретін өзгерістер

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [59; 60, p. 28; 61, с. 120; 62, p. 2653]

Қақтау кезінде кальций карбонатының кальций оксиді мен көмір қышқыл газына ыдырауы салдарынан кальций оксиді секілді қосылыс түзіледі (1.10-сурет, I-саты). Бұл өз кезегінде шикізат құрамындағы $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ қатынасының ұлғаюына әкеле отырып (1.10-сурет, II-саты), әрімен қарай күйдірілген фосфоритті күкіртқышқылды ыдырату кезінде жұмсалатын күкірт қышқылының шығын мөлшерін арттырып, нәтижесінде қалдыққа жөнелтілетін фосфогипс көлемінің өсуіне ықпал етеді (1.10-сурет, III-саты) [63]. Осыған орай, соңғы жылдардағы ғылыми-техникалық ізденістер осы мәселелерді қарастыруға бағытталған. Мәселен, шетелдік ғалымдар түзілетін кальций оксидінің артық мөлшерін байлау үшін аммоний хлориді ерітіндісін қолдануды ұсынады [64-66]. Нәтижесінде кальций хлориді түріндегі қалдық түзіліп, шикізат құрамындағы кальций оксидінің артық мөлшері жойылған.



Сурет 1.10 – Фосфат шикізаты құрамындағы карбонатты қосылыстарды қақтау кезінде орын алатын үрдістердің сызбасы

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [63, p. 1-6]

Кальцитті шикізат құрамынан бөліп алудың тағы бір әдісінде қақталған шикізатты «ылғалды сөндіру» арқылы $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ өзгерісі толық орындалғанша CO_2 газын жіберумен жүзеге асырады, әрімен қарай түзілген кальций карбонатының суспензиясын тұндырып бөліп алады [67]. Қақтау кезінде бөлінген кальций және магний карбонаттарын байытылған фосфорит

шикізатынан бөліп алу үшін судың көмегімен гидрокциклонда [68-70], көмір қышқыл газын [71], аммоний гидроксидін [72], кант ерітінділерін [73] қолдану әдістері ұсынылған.

Әлемдік нарықтағы қақталған фосфориттерді өндірушілер өткен ғасырдың 60-70 жж. осы әдістің тиімділігін бағалап, ірі көлемдегі өндірістерді қолға алған. Мысалы, Алжирдегі Джебел Онк кен орнының фосфориттерін байыту үшін 3 түрлі қақтау қондырғылары орнатылып, жылдық қуаты 1 млн. т астам байытылған фосфорит концентратын береді. Дәл осындай қақтау әдісімен Мароккодағы Office Chérifien des Phosphates компаниясы да айналысады. Қақтау әдісін өндірістік меңгерудің АҚШ қалыс емес, мұндағы Айдахо, Вайоминг, Солтүстік Каролина штаттарында жалпы саны 17-ге жететін қақтау қондырғылары жылына 20 млн. т астам төмен сұрыпты фосфориттерді байытумен шұғылданады [74-80]. Сауд Арабиясының солтүстік бөлігіндегі Әл-Жәләмид кен орнын қақтау әдісімен байытуды Maaden Phosphate Company қолға алып, бірқатар зерттеулер жүргізген болатын [81, 82]. Зерттеу нәтижесінде қақтау қондырғыларына жұмсалатын шығындар, карбонатты қосылыстары көп мөлшердегі фосфорит шикізаттарын байыту кезіндегі туындаған техникалық қиындықтар, алынатын өнімнің төмен сапасы және қуат шығынының көптігі қақтау әдісін қолдану тиімсіз екендігін айқындаған.

Сондай-ақ, келесі бір зерттеулерде [83, 84] қақтау әдісінің бірнеше кемшіліктері анықталған: жоғары температураларда фосфориттің ерігіштік қасиеті мен реакцияласу қабілеті төмендейді. Яғни, қақталған фосфорит концентраты қарапайым фосфориттің ерігіштік қабілетіне қайта ие болуы үшін ұзақ уақыт ұсталуды қажет етеді. Бұл жағдай қақтау кезіндегі жоғары температураларда фосфат жыныстарының физикалық және химиялық өзгерістерімен байланысты болуы мүмкін. Мәселен, фосфорит шикізаты құрамындағы хлордың қақтаудан кейінгі ерігіштігі төмендейтіндігі анықталған [85]. Фосфорит құрамындағы карбонаттарды/доломиттерді қақтау кезіндегі олардың толық ыдырауы орын алуы қажет. Себебі, олардың ыдырауы барысында түзілген өнімдері кейінгі күкіртқышқылды ыдырату үрдісінде фосфорит концентратын қолдануға кедергі келтіреді. Демек, 900-950⁰С кезіндегі қақтаудың уақытын ұзарту немесе қақтау температурасын көтеруді қажет етеді. Бұл өз кезегінде, фосфатты бөліктің де қақталуы мен балқуына әкеледі [86]. Сондай-ақ, жоғары температурада қақтау кезінде доломиттің ыдырауынан түзілетін магний оксиді ерімейтін магний гидроксиді қосылысына айналуы мүмкін [87]. Шектен тыс магний қосылыстарының мөлшері ЭФҚ және тыңайтқыштар өндірістерінде кедергі келтіретіні белгілі.

Төмен сұрыпты фосфорит шикізаттарының құрамында кездесетін карбонатты/доломитті қосылыстарды ыдыратудың тиімді әдісі ретінде ғалымдар биотехнология мүмкіндіктерін пайдалануды ұсынады. *Rhizopus* және *Aspergillus*, *Candida* ашытқы бактерияларының сұйықтықтарын фосфорит кендерін байыту үрдісінде кальций және магний карбонаттарын ыдыратуда пайдалану өз тиімділігін көрсеткен. Нәтижесінде фосфорит концентраты құрамындағы фосфор ангидридінің мөлшері ағымдағы 22%-дан 31%-ға дейін

ұлғайған [88]. Осыған ұқсас зерттеулерде *Thiobacillus*, *T. Ferrooxidans* және *T. Thiooxidans* микроағзаларын [89] қолдану ұсынылған. Көрсетілген микроағзалардың зат алмасу белсенділігі әртүрлі технологиялық параметрлерді қолдану арқылы жетілдірілуі мүмкін [90-92]. Карбонаттарды ыдыратуда микроағзаларды пайдалану үрдісінің температурасын, рН мәнін және берілетін оттегі көлемінің үнемі бақылауда ұстап отыруды қажет етеді. Ұсынылған әдістің негізгі кемшілігіне микроағзаларды синтездеу мен оларды өндіріс барысында қолданудың күрделілігі жатады.

Фосфорит кендерінің құрамында кездесетін карбонаттар мен басқа да қосылыстарды ыдырату үшін ғалымдар қышқылдың өңдеу әдісінің мүмкіндіктерін зерттеген. Мәселен, құрамында карбонатты қосылыстары көп фосфориттерді азот қышқылымен өңдеу арқылы фосфорит концентратындағы фосфор ангидридінің мөлшерін 18%-дан 31%-ға дейін ұлғайтуға мүмкіндік береді [93]. Минералды қышқылдарды қолданудың тағы бір мысалы ретінде құрамында P_2O_5 мөлшері 20% Қаратау кен орнының фосфориттерін 20-60⁰С температурада тұз қышқылының 5-7% ерітіндісін қолдану ұсынылған. Нәтижесінде P_2O_5 мөлшері 26-27% дейін артқан [94]. Осыған ұқсас әдісте төмен сұрыпты фосфоритті тұз қышқылының 5-7% ерітіндісімен 20-60⁰С температурада өндегеннен кейін алынған концентратты фосфор қышқылымен қайта өңдеу жөнінде зерттеулер келтірілген. Бұл әдістің ерекшелігі қолданылған тұз қышқылының ерітіндісін күкірт қышқылын қолдана отырып қайта қолдануға болатындығында. Осылай жүргізілген үрдістердің нәтижесінде фосфор пентаоксидінің мөлшері 28-34% ұлғаятындығы көрсетілген [95]. Фосфорит концентратының құрамындағы фосфор бестотығының мөлшерін арттыруда ғалымдар күкірт қышқылының 4-7% концентрациялы ерітіндісін пайдаланған. Үрдіс үшсатылы қышқылмен өндеуден тұрады және фосфорит құрамындағы кальций және магний карбонаттарының 99% ыдыратуға мүмкіндік береді. Алынған концентраттағы фосфор ангидридінің мөлшері 25% дейін ұлғайып, магний мөлшері керісінше 1% дейін төмендейді [96]. Минералды қышқылдар күшті химиялық реагенттер қатарына жатады, сондықтан фосфоритті минералды қышқылдармен шаймалау үрдісі кезінде ерітіндіге фосфор бестотығының бөлігі өтетіндігі [97-99], қышқылдардың жоғары құны мен қайта қолдану мүмкіндіктерінің қарастырылмағандығы бұл әдістің кемшіліктерін көрсетеді.

Фосфорит кендерін байыту үрдісінде минералды қышқылдардан бөлек әртүрлі тұздарды да қолдану бойынша зерттеулер жүргізілген. Солардың бірінде аммоний хлориді және аммоний нитраты ерітінділерінің қоспасын 100-205⁰С температурада P_2O_5 мөлшерін 17,25%-дан 30%-дейін арттыруға ықпал еткен. Авторлар шаймалау үрдісінен кейін алынған қолданылған сүзіндіні де қайта қолдану жолдарын ұсынған [100]. Сілтілік металдардың немесе аммонийдің бір алмастырылған фосфаттарының ерітінділерін қолдану арқылы да фосфорит құрамындағы фосфор ангидридінің мөлшерін 26% дейін ұлғайтуға болатындығы да зерттелген [101]. Келесі бір жұмыста авторлар карбамидтің 10-20% ерітінділерімен фосфоритті өңдеу арқылы алынған фосфорит

концентратындағы фосфор ангидридін 36-44% дейін арттыра алған. Дегенмен, сұйық фазада карбамидпен қоса кальций фосфатының өтетіндігі айтылған [102]. Жоғарыда көрсетілген әдістердің өнімділігі дәлелденбеген, сондай-ақ фосфат бөліктің де жоғалуы және қолданылатын реагенттердің жоғары құны оларды өндірісте қолдану тиімсіздігін айқындайды.

Бүгінгі таңда төмен сұрыпты фосфориттерді байытудың болашақты әдістерінің бірі ретінде әлсіз органикалық қышқылдардың ерітінділерімен өңдеу ұсынылуда. Карбонаттарды ерітудегі тиімділігі жоғары, құны төмен, технологиялық тұрғыдан қарапайым рәсімдеуге ие, және қолданылған қышқылды қайта қолдану мүмкіндіктері бұл әдістің артықшылықтарын көрсетуде. Әдеби шолу жүргізу барысында органикалық қышқылдар ішінде құмырсқа, сірке, сүт, шайыртас, лимон және малеин қышқылдары көптеген зерттеулерде қолданылған. Барлық қышқылдардың негізгі тиімділігі фосфорит құрамындағы карбонатты қосылыстарды іріктемелі ыдырату қасиетіне ие болуында.

КСРО ғалымдары кальций және магний карбонаттарының фосфорит құрамындағы мөлшерін төмендету үшін алдымен шикізатты 900⁰С қақтап, кейіннен 2% концентрациялы малеин қышқылының ерітіндісімен 20 мин уақыт пен 50⁰С температурада шаймалау әдісін келтіреді [103]. Осы орайда, кальций және магний карбонаттары малеин қышқылымен белсенді әрекеттесіп, ерітіндіде малеинат тұздарын түзеді. Ал құрғақ бөлігі – фосфорит концентратындағы фосфор ангидридін 26%-дан 28% дейін ұлғайған. Шамамен 2,3% P₂O₅ ерітіндіге өткен. Авторлардың түсіндіруінше, бұл жағдаят шикізатты алдын-ала қақтау кезіндегі фосфорит құрылымындағы физика-химиялық өзгерістер нәтижесінде орын алу мүмкіндігімен байланыстырады. Төменмолекулярлы бір негізді карбон қышқылдарының фосфорит кендеріндегі карбонаттарды ыдыратуға деген қабілетін зерттеуде [104] P₂O₅ шығымы толықтай концентрат құрамында қалып, ерітіндіге өтпегендігін көрсетеді.

Бірнегізді карбон қышқылдарының қатарында құмырсқа қышқылы (НСООН) да бар. Бұл қышқылдың басқа органикалық қышқылдардан ерекшелігіне оның төмен молекулалық салмағын айтуға болады, себебі дәл осы факті құмырсқа қышқылының фосфорит кендерінің қуыстарына жылдам еніп, реакция жылдамдығын арттыруға мүмкіндік береді [105]. Құмырсқа қышқылының концентрациясы, үрдістің температурасы мен уақыт ұзақтығы, сұйық және қатты қатынастары зерттелген жұмыста [106] алынған өнімдегі P₂O₅ 26%-дан 34%-ға ұлғайған. Анықталған негізгі технологиялық параметрлерде уақыт 25 минут, Қ:С қатынасы 1:4, ал қышқылдың концентрациясы 4,5% тең болған. Сондай-ақ, авторлардың зерттеуінде құмырсқа қышқылының концентрациясын 8% жоғарылатқанда фосфат бөлігінің ерітіндіге өтуі орын алған және уақыт ұзақтығын арттыру карбонаттарды іріктемелі шаймалауға әсер етпейтіндігін анықтаған. Осы зерттеуге ұқсас тағы бір жұмыста [105, р. 1459] қолданылатын құмырсқа қышқылының оңтайлы концентрациясы 5-6%, уақыт 25 мин және температура 50⁰С екендігі көрсетілген. Көрсетілген мәннен температураны жоғарылатқанда

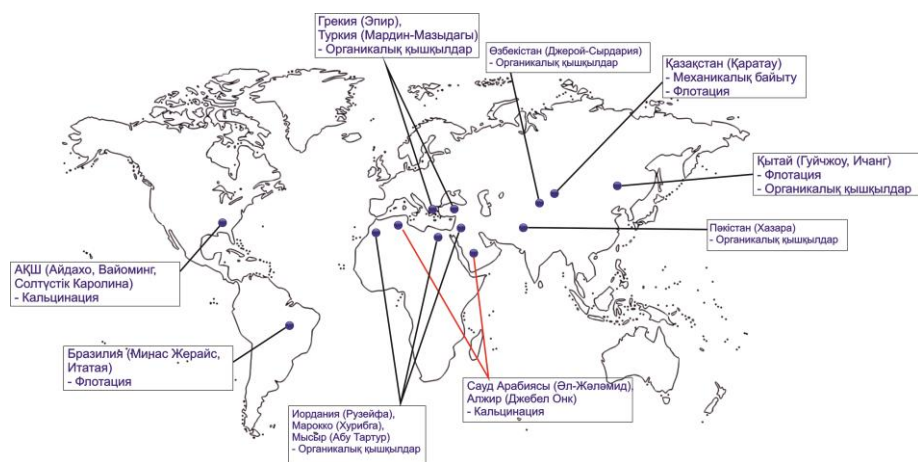
құмырсқа қышқылының еріткіштік қасиетінің төмендеп, карбонаттарды ыдыратуға қабілетсіз болатындығы анықталған.

Байыту үрдісінде қолданылған тағы бір карбон қышқылдарының ішінде сүт қышқылы және шайыртас (янтарная) қышқылының әсерін пәкістандық төменсұрыпты фосфориттерге қатысты зерттеулер бар [107, 108]. 45⁰С, Қ:С қатынасы 1:7, ал қышқылдың концентрациясы 8% секілді анықталған оңтайлы параметрлерде фосфор ангидридiнiң мөлшері 33-34% артқан.

Органикалық монокарбон қышқылдарының бірі болып табылатын сірке қышқылы төменсұрыпты фосфориттердегі карбонаттарды ыдырату бойынша зерттеулерде көп кездеседі. Аталған қышқылдың қол жетімділігі мен нарықтағы төмен құны оны байыту үрдісінде қолданудың артықшылықтарын көрсетеді. Төмендегі 1.5-кесте және 1.11-суретте әлем бойынша фосфатты шикізаттарды байытуда қолданылатын негізгі әдістердің, соның ішінде сірке қышқылын әртүрлі төменсұрыпты фосфориттерді байыту үрдістерінде қолдану бойынша зерттеулердің жалпылама ақпараты келтірілген.

Кесте 1.5 – Әлемдік тәжірибеде сірке қышқылын төменсұрыпты фосфориттерді байыту үрдісінде қолдану бойынша жалпылама ақпарат

Фосфорит кен орны	Сірке қышқылының концентрациясы	Қатты: сұйық қатынасы	Үрдістің температурасы, және ұзақтығы	P ₂ O ₅ мөлшері, %	
				дейін	кейін
Рузейфа, Иордания	6-7%	1:5	25-30 ⁰ С, 30-35 мин	24-25	30-32
Хазара, Пәкістан	6%	1:5	45 мин	24	30
Мардин-Мазидагы, Түркия	3%	1:5	22 ⁰ С, 40 мин	12,7	29
Абу-Тартур, Мысыр	0,8 М	1:4	20-25 ⁰ С 50 мин	21,8	30
Гуйчжоу, Қытай	5%	1:40	40 ⁰ С 30 мин	17	28-30
Акаш, Ирак	2%	1:5	30 ⁰ С 20 мин	-	-
Хурибга, Марокко	7%	1:3	40 ⁰ С 60 мин	18	30
Эпир, Грекия	1 М	1:2,5	25 ⁰ С, 60 мин	13	31
Джерой-Сырдария, Өзбекістан	4-6%	1:8	25 ⁰ С 30 мин	15	22
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [109-120]					



Сурет 1.11 – Жарамдылығы төмен фосфат шикізатын байыту бойынша әлемдік тәжірибе негізінде жинақталған жалпылама ақпарат

Жоғарыдағы мәліметтерден сірке қышқылының концентрациясы әртүрлі кен орындар үшін ерекшеленеді және шамамен 3-6% аралығында. Үрдістің ұзақтығы мен температурасы да жүргізілген зерттеулерде ұқсас мәндерге ие. Дегенмен, фосфор бес тотығының дейінгі және кейінгі мәндері арасындағы алшақтық әр кен орнының минералогиялық қасиеттеріне байланысты. Яғни, карбонатты қосылыстары көп фосфориттерде бұл мән сәйкесінше жоғары болады, ал силикатты минералдары басым фосфоритті жыныстарда төмендеу. Иорданиядағы Рузейфа кен орны фосфориттеріне қатысты зерттеулерде [109, р. 114; 110, р. 117] фосфат жыныстарының қаттылығы мен олардың ұсақтылығы шаймалау үрдісіне тікелей әсер ететіндігін анықтаған. Сондай-ақ, кен құрамындағы карбонаттарды толық ыдырату үшін фосфориттің ұсақтылығы мен үрдістің технологиялық параметрлеріне тәуелді. Дегенмен, зерттеу барысында анықталған оңтайлы уақыт ұзақтығын 30-35 минуттан жоғарылату шаймалау үрдісіне ешбір әсерін тигізбейтіндігі көрсетілген.

Пәкістандық ғалымдардың зерттеуінде фосфоритті қышқылмен өңдеместен бұрын, оның құрамындағы силикатты қосылыстардың үлесін азайту үшін алдын-ала флотациялаудан өткізуді ұсынады [111, р. 175]. Жоғарыда келтірілген зерттеулердегідей мұнда да байыту үрдісінің оңтайлы деп табылған мәнінен ары қарай температура мен уақытты ұзартудың қажет еместігін қайталайды. Себебі, температураны жоғарылату барысында реакция барысында бөлінетін көмір қышқыл газы сірке қышқылы мен су буымен ластанады, сонымен бірге өңдеуші қышқылдың еріткіштік қабілеті төмендейді.

Түркиядағы Мардин-Мазыдагы фосфорит кен орны құрылымына қарай жоғары карбонатты фосфориттер қатарына жатады. Құрамындағы карбонаттар мөлшері 30% дейін жетеді, ал P_2O_5 мөлшері орташа 12,7%. Зерттеу жүргізу барысында қышқыл концентрациясын арттырғанда P_2O_5 мөлшерінің артқандығы байқалады, алайда концентрацияны одан әрі арттыру кезінде керісінше фосфор бес тотығының мөлшері азаяды. Авторлар бұл құбылысты үрдістің ұзақтығы 40 мин кезіндегі көлемдік ерітіндіге кальций гидрат-ионының диффузиясымен түсіндіреді. Яғни, органикалық қышқылдардың

жоғары концентрациялары диффузияға тұрақтылау боп келетіндігін анықтаған [112, р. 138].

Құрамындағы карбонаттарының жоғары мөлшерімен ерекшеленетін Мысырдағы Абу-Тартур фосфорит кен орны құрамындағы сирек кездесетін элементтердің көп болуына қарамастан сірке қышқылымен өңдеуден кейін де фосфор бестотығының мөлшері шамамен 9% артқан. Сондай-ақ, сірке қышқылының сирек элементтерге әсер ету қабілеті зерттеліп, нәтижелері келтірілген [11].

Кальций және магний карбонаттарының үлесі шамамен 50% дейін жететін Гуйчжоу (Қытай) фосфориттерін байыту бойынша бір факторлы және ортогоналды тәжірибелер жүргізілген. Органикалық қышқылдар ретінде сірке, лимон және сүт қышқылы таңдалған [114, р. 9859580-5]. Бір-факторлы тәжірибе нәтижесінде пульпадағы қатты:сұйық қатынасы 1:40 тең мән ғана фосфорит құрамындағы карбонатты қосылыстарды толық ыдыратуға қабілетті деген тұжырым жасайды. Сондай-ақ, ортогоналды тәжірибелер барысында төменсұрыпты фосфориттерді байыту үрдісінде қышқыл түрі > уақыт ұзақтығы > қышқыл концентрациясы > үрдістің температурасы тәуелділігін анықтаған. Нәтижесінде сірке қышқылы төмен температура мен төмен концентрацияда пайдалану тиімді екендігін айқындайды. Осыған ұқсас нәтижелер Ирактағы Акаш кен орнының фосфориттерін зерттеуде келтірілген [115, р. 28]. Мароккодағы Хурибга фосфориттерін сірке қышқылымен байыту үрдісінде жүргізілген бір факторлы зерттеу нәтижелері [116, р. 492-7] қышқылдың концентрациясы 7% кезінде фосфор бестотығы 18%-дан 30% -дейін артқан.

Грекиядағы Эпир фосфорит аймағындағы төменсұрыпты фосфориттерді сірке қышқылымен байыту үрдісін екі сатыда жүргізу зерттелген [117, р. 1493; 118, р. 167; 119, р. 135]. Бірінші шаймалау сатысында кен құрамындағы бос жүрген кальцит / доломит секілді қосылыстардың ерігендігі орын алады. Екінші сатыда фосфорит құрылымындағы минералдар арасында кездесетін карбонаттарды ыдырату жүзеге асырылады. Бұл нәтижелердің дәлдігін авторлар кинетикалық есептеулермен бекітеді. Сондай-ақ, сірке қышқылы мен карбонат арасындағы реакцияда тұрақсыз күйдегі көмірқышқылы түзіліп, ол әрі қарай су және көмір қышқыл газына ыдырайды. Дәл осы жағдай бүкіл реакция жылдамдығын бақылауға мүмкіндік беретіндігін келтіріледі.

Сірке қышқылының карбонаттарды еріту арқылы төменсұрыпты фосфориттерді байыту үрдісі көршілес Өзбекістандағы Джерой-Сырдария кен орнының фосфориттеріне де қатысты зерттелген [120, р. 387]. Сірке қышқылын қолдана отырып, Қ:С=1:8 қатынаста 25⁰С температурада бастапқыдағы фосфор бестотығының мөлшері 15%-дан 22% дейін ұлғайғандығы көрсетіледі. Авторлардың пайымдауынша Қ:С қатынасын ұлғайтқан сайын өңделген қышқылдың мөлшері де артып, оны залалсыздандыру бойынша қосымша ізденістерді қажет етеді.

Органикалық қышқылдармен байыту үрдісінің негізгі кемшілігі – қолданылған қышқылды залалсыздандыру мәселесінің толыққанды шешім таппағаны болып табылады. Бұл үрдістің экономикалық тұрғыдан тиімді болуы

үшін қолданылған қышқылды қайта үрдіске қайтарудың әдісін әзірлеу қажеттілігі туындайды. Осы орайда, ғалымдар өңделген қышқылды регенерациялау үрдісінде күкірт қышқылын пайдалануды ұсынады [105, p. 1459; 106, p. 138; 110, p. 117; 111, p. 178; 121]. Сірке қышқылымен кальций карбонаты әрекеттесу нәтижесінде түзілген кальций ацетаты ерітіндісіне күкірт қышқылының ерітіндісін қосу арқылы фосфат бөлігі жоқ таза гипс алынады. Күкірт қышқылының мөлшерін кальций ацетаты құрамындағы кальцийді байлап алуға қажеттегі стехиометриялық мөлшерде болуы керек. Себебі, күкірт қышқылының артық мөлшері регенерацияланған органикалық қышқылдың құрамына енген жағдайда, кейінгі қайта қолдану кезінде оның фосфат бөлікті де шаймалауы орын алуы мүмкін. Сондай-ақ, қолданылған қышқылға белгілі қысымда көмір қышқыл газын жіберуге негізделген әдістер де ұсынылған [111, p. 179; 122].

Органикалық қышқылдарды қолдану қоршаған ортаға зиянының төмендігі, фосфорит құрамындағы фосфат бөлікпен әрекеттеспеуі, қолданылған қышқылды үрдіске регенерациялау мүмкіндігі, алынатын өнімнің сапалығы және тазалығы, сондай-ақ түзілетін органикалық қышқыл тұздарының судағы жоғары ерігіштігі мен тұнбадан жеңіл бөлінуі [123-127] секілді артықшылықтарға ие болғандықтан төменсұрыпты фосфориттерді байытудың бірден-бір тиімді әдісі ретінде қарастыруға болады [128, 129].

1 бөлім бойынша қорытындылар

Әдеби шолу негізінде әлем бойынша фосфориттердің кен орындары мен олардың қоры, сондай-ақ Қазақстандағы фосфорит шикізатының негізгі кен орындары мен олардың ресурстық көрсеткіштері жөнінде мәліметтерді жүйелеуге мүмкіндік берді. Сондай-ақ, төменсұрыпты фосфориттер мен техногенді минералдық түзілімдердің сипаттамасы келтірілген.

Фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтарын байыту әдістері, тәсілдері, технологиялары туралы белгілі мәліметтерді жүйелі талдау және жалпылау негізінде зерттеушілер тарапынан перспективті әдіс ретінде органикалық қышқылдарды қолдану ұсынылған. Соның ішінде сірке қышқылының фосфат шикізаты құрамындағы карбонатты қосылыстарды іріктемелі шаймалаудағы тиімділігі дәлелденген.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ. ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ МЕН НЫСАНДАРЫ

2.1 Зерттеу әдістері

Диссертациялық жұмыстың мақсатты зерттеулері «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасының зертханаларында жүргізілді. Төменсұрыпты фосфориттерді байыту бойынша зерттеулер келесі сатылардан құралды: шикізатты дайындау, қышқылдық байытуды жүзеге асыру, алынған өнімдердің құрамы мен құрылымына талдау жүргізу.

Шикізатты дайындау үшін МШЛ-1 зертханалық шарлы диірмені пайдаланылды. Диірмендегі барабан ағымдағы шикізат пен берік болат материалынан жасалынған шарлармен толтырылады. Барабанның айналуы кезінде материал шарлардың соққы әрекетінің нәтижесінде ұсақталады. Ұсақталған шикізатты електеу үшін «Анализетте» маркалы вибро-елегі қолданылды.

Ұсақталған төменсұрыпты фосфориттерді қышқылдық байыту үшін температуралық режимі және араластыру жиілігі толық бақыланатын ІКА С-MAG HS 7 маркалы магнитті араластырғышы және қышқыл мен шикізатты араластыру барысында түзілген қойыртпақтың рН-мәнін бақылау үшін қолданылатын И-160МИ зертханалық иономері жалғанған зертханалық қондырғы құрастырылды.

Осы орайда, төменсұрыпты фосфориттерді байыту үшін таңдап алынған реагент ретінде ТУ 9182-086-00203766-2005 нормативтік талаптарына сай «Невинномысский Азот» АҚ зауытында өндірілген сірке қышқылы қолданылды. Сірке қышқылының толық сипаттамасы 2.1-кестеде келтірілген.

Кесте 2.1 – ТУ 9182-086-00203766-2005 нормативтік талаптарына сай «Невинномысский Азот» АҚ зауытында өндірілген сірке қышқылының сипаттамасы

Көрсеткіш атауы	Норма	Талдаумен анықталған
1	2	3
Сыртқы түрі, түсі	Түссіз мөлдір сұйықтық	Сәйкес келеді
Дәмі	Қышқылтым дәмі	Сәйкес келеді
Иісі	Сірке қышқылына тән иіс	Сәйкес келеді
Суда ерігіштігі	Толық	Сәйкес келеді
Сірке қышқылының массалық үлесі, %, кем емес	99,80	99,90
Сірке альдегидінің массалық үлесі, %, көп емес	0,004	0,0008
Құмырсқа қышқылының массалық үлесі, %, көп емес	0,04	0,03
Сульфаттардың (SO ₄) массалық үлесі, %, көп емес	0,0003	0,0002
Хлоридтердің (Cl) массалық үлесі, %, көп емес	0,0001	0,00005

2.1-кестенің жалғасы

1	2	3
Темірдің (Fe) массалық үлесі, %, көп емес	0,0001	0,00002
Ұшпайтын қалдықтың массалық үлесі, %, көп емес	0,002	0,001
Марганецқышқылды калий ерітіндісі түсінің тұрақтылығы, мин, кем емес	60	60
Екі хромқышқылды калиймен тотығатын заттардың мөлшері, 0,1 моль/дм ³ , көп емес	2,0	1,4

Алынған өнімнің құрамы мен құрылымын зерттеуде химиялық талдау, аспаптық физика-химиялық талдау әдістері қолданылды. Химиялық талдау келесідей МЕСТ талаптарына сәйкес жүргізілді: 21560.0-82, 21560.1-82, 4212-78, 12083-78, 25794-83, 20851.2-75, 20851.4-75, 20851.3-93, 26318.3-84.

Аспаптық физика-химиялық талдау әдістерін жүргізу үшін М.Әуезов атындағы ОҚУ базасындағы «Конструкциялық және биохимиялық материалдар» Инженерлік бейіндегі аймақтық сынақ зертханасы мен С.Т.Сулейменов атындағы «Сапа» физика-химиялық зерттеу әдістері» зертханасындағы келесідей қондырғылар қолданылды:

1. JEOL JSM-6490 LV маркалы (Жапония) кескінді электрондық микроскобы бейорганикалық сипаттағы әртүрлі материалдардың микротүсірілімдерін алу және энергия-дисперсиондық талдау арқылы зерттелуші үлгінің элементтік-салмақтық құрамын анықтауға мүмкіндік береді.

2. IR-Prestige 21 маркалы ИҚ-Фурье спектрометрі (Жапония) – Майкельсонның жылдам сканерлеуші интерферометрімен жабдықталған, бір сәулелі оптикалық жүйесі бар заманауи құрылғы. Спектралды диапазоны 7800-350 см⁻¹ толқын ұзындықтарын қамтиды. Алынған талдамалық материалдарды өңдеуге арналған IRsolution бағдарламалық пакетімен қамтамасыз етілген.

3. Жарамдылығы төмен фосфориттердің минералогиялық құрылымын анықтау үшін NEORHOT-21 (Германия) металлографиялық микроскобы пайдаланылды. Алынған микротүсірілімдерді өңдеуге арналған компьютерлік бағдарламалық қамтамасыз етумен жабдықталған. Минералогиялық құрылымды анықтауда шикізатты алдын-ала дайындау үшін STRUERS (Дания) маркалы қондырғылары қолданылды.

4. Q-1500 D дериватографы (Венгрия) материалдардың дифференциалды термиялық талдауларын жүргізу үшін қолданылды. Әртүрлі материалдардың термотұрақтылығын, гидратация мен дегидратация үрдістерін зерттеуге мүмкіндік береді.

5. Материалдардың фазалық құрылымын анықтау Қ. Сәтпаев атындағы ҚазҰТЗУ құрамына енетін Металлургия және кен байыту институты базасындағы Bruker D8 диффрактометрінде (Германия) жүзеге асырылды. Оған қоса, алынған мәліметтерді өңдеу үшін Diffrac Plus Search фазаларды анықтау және PDF2 атаулы 450 000-нан астам белгілі қосылыстардың рентгенограммалар базасы қолданылды.

Төменсұрыпты фосфориттерді сірке қышқылымен байыту үрдістерінің термодинамикалық талдауы заманауи, көп функционалды, максималды энтропия және Гиббс энергиясын минимизациялау принципіне негізделген НСC 9.3 бағдарламалық кешені қолданылды.

Реакция жылдамдығын есептеу келесі (2.1) формула бойынша жүргізілді:

$$\partial = \frac{\Delta n}{V\Delta\tau}, \quad (2.1)$$

мұнда Δn – бастапқы заттардың моль санының өзгеруі, моль;

V – қоспаның көлемі, л;

$\Delta\tau$ – үрдістің уақыты, мин.

Төменсұрыпты фосфориттерді сірке қышқылымен байыту үрдістерінің кинетикалық заңдылықтарын зерттеу нәтижелері графикалық әдіспен келесі теңдеуді қолдана отырып өңделді:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot \sqrt{\tau} \quad (2.2)$$

Үрдістің «болжамды» активтендіру энергиясын есептеу үшін $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ тәуелділік графигі тұрғызылады және келесі (2.3) формула бойынша есептелінеді:

$$E_a = 8.314 \cdot \text{tg}_{\varphi} \text{ (кДж/моль)} \quad (2.3)$$

Алынған тәжірибелік деректердің терең статистикалық өңделуіне арналған Статистика Онлайн қолданбасының мүмкіндіктері қолданылды [130].

2.2 Зерттеу нысандары

2.2.1 Жаңатас кен орнының фосфат-кремнийлі қатпар тастары

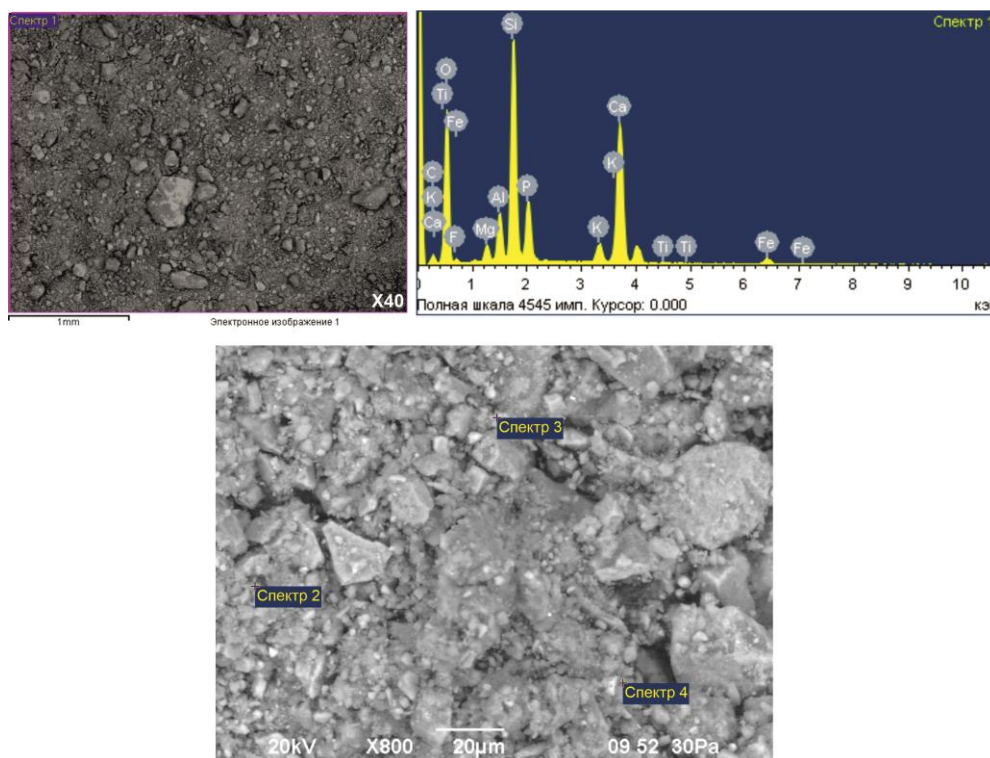
Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың (карбонат типтес) үлгілері Жаңатас кен орнынан алынды, оның химиялық құрамы 2.2-кестеде келтірілген.

Кесте 2.2 – Жаңатас кен орны фосфат-кремнийлі қатпар тастардың химиялық құрамы

Көрсеткіш атауы	Химиялық құрамы, %
P ₂ O ₅ жалпы	12,07
CaO	22,73
MgO	2,17
K ₂ O	1,15
Al ₂ O ₃	5,83
Fe ₂ O ₃	2,52
SiO ₂	37,78

Зерттелуші үлгінің құрамындағы негізгі пайдалы компонент – жалпы P_2O_5 мөлшері 12,07% көлемінде болса, кальций және магний оксидтері түріндегі қосылыстары сәйкесінше 22,73 және 2,17% құрайды. Темір және алюминий тотықтарының да үлестері біршама артық екендігі көрінеді.

Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың микротүсілірімдері кескінді электронды микроскобы әдісімен (40 және 800 есе үлкейтілген) және элементтік-салмақтық құрамы энерго-дисперсионды талдау әдісімен жүргізілген, нәтижелері төмендегі 2.1-сурет және 2.3-кестеде келтірілген.



Сурет 2.1 – Жаңатас кен орны фосфат-кремнийлі қатпар тастардың микротүсірілімдері және энерго-дисперсионды талдау нәтижелері

Кесте 2.3 – Жаңатас кен орны фосфат-кремнийлі қатпар тастардың элементтік-салмақтық және химиялық құрамы

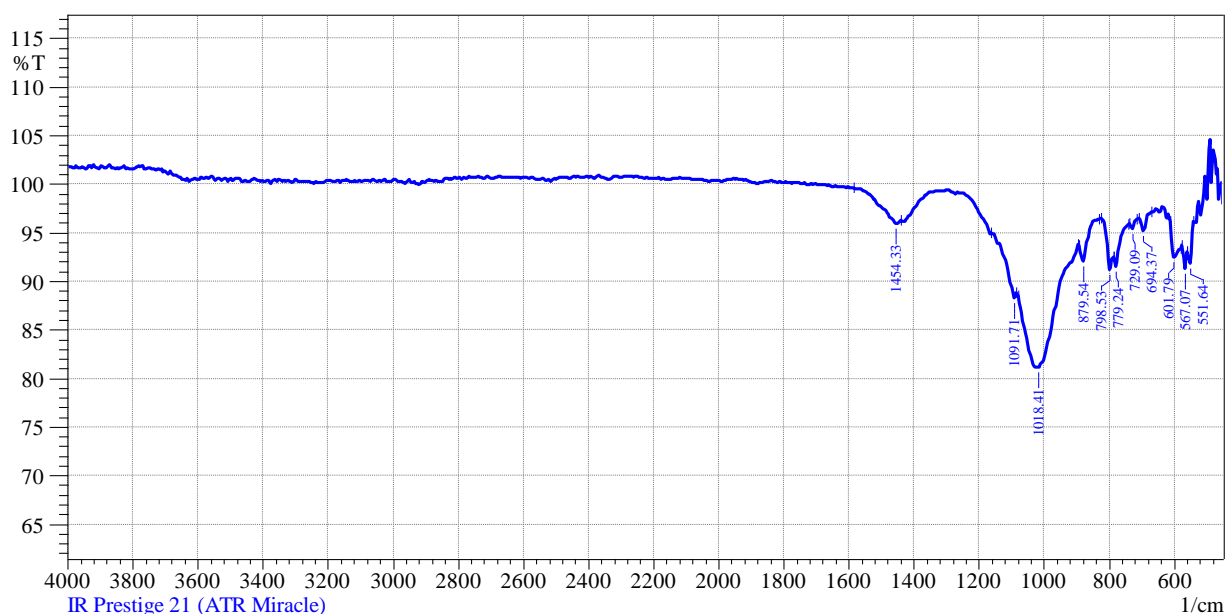
Элемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3		Спектр 4		Орташа есеппен, %	
	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C	7,94	-	5,18	-	2,03	-	5,71	-	5,21	-
O	46,20	-	49,71	-	55,29	-	52,39	-	50,89	-
F	1,06	-	0,74	-	-	-	-	-	0,9	-
Mg	1,28	2,12	0,91	1,50	1,46	2,42	1,15	1,90	1,20	1,98
Al	3,18	6,01	3,10	5,85	2,74	5,17	3,42	6,46	3,11	5,87
Si	14,40	30,80	15,57	33,30	16,83	35,99	14,01	29,96	15,20	32,51

2.3-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P	5,21	11,93	4,98	11,40	5,07	11,61	5,91	13,53	5,29	12,11
K	1,82	2,19	1,19	1,43	1,60	1,92	0,49	0,59	1,27	1,53
Ca	15,77	22,06	16,28	22,77	13,09	18,31	15,42	21,57	15,14	21,18
Fe	1,80	2,57	2,33	3,33	1,77	2,53	1,42	2,03	1,83	2,61
Ti	0,22	0,36	-	-	0,12	0,20	0,07	0,11	0,13	0,21

Жаңатас кен орны фосфат-кремнийлі қатпар тастардың элементтік-салмақтық құрамын анықтаудағы 4 спектр бойынша есептелінген мәліметтеріне сәйкес кальций және кремнийқұрамдас қосылыстардың көп екендігі байқалады. Оксидтерге қайта есептегендегі фосфордың мөлшері 12,11% құрайды.

Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды ИҚ-спектроскопиялық зерттеу нәтижелері 2.2-сурет және 2.4-кестеде келтірілген.



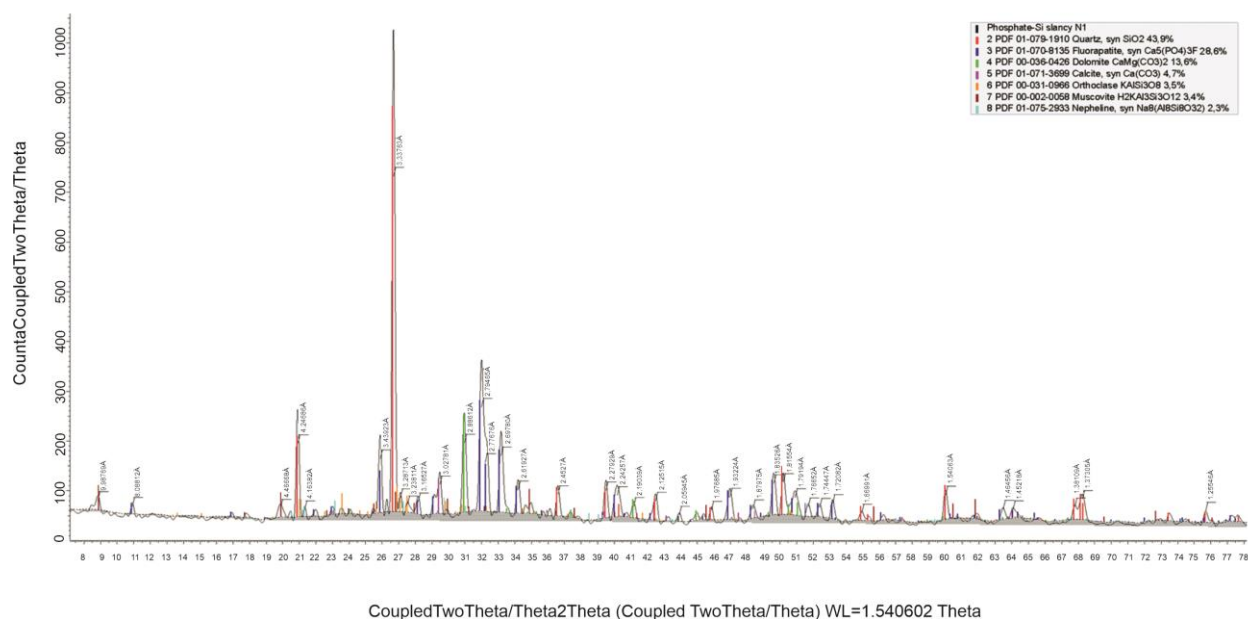
Сурет 2.2 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың ИҚ-спектрлері

Кесте 2.4 – ИҚ-спектрлердің шындары

Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
551,64	91,789	2,438	559,36	540,07	0,577	0,105
567,07	91,309	2,019	574,79	559,36	0,534	0,071
601,79	92,428	2,794	613,36	578,64	1,079	0,239
694,37	95,213	1,524	709,80	671,23	0,641	0,100
729,09	95,427	0,651	736,81	713,66	0,417	0,027
779,24	91,553	1,517	786,96	740,67	1,217	0,077
798,53	91,152	2,562	825,53	786,96	1,057	0,108
879,54	92,036	2,145	891,11	829,39	1,450	0,158
1018,41	81,130	9,065	1080,14	894,97	11,705	4,203
1091,71	88,277	1,094	1161,15	1083,99	2,793	-0,077
1454,33	95,915	0,654	1585,49	1438,90	1,361	0,080

550-570 cm^{-1} толқын ұзындықтары Р-Ф қосылыстарына тән болса, 600-780 cm^{-1} мәндері алюминатты қосылыстар және 800-960 cm^{-1} мәндері фосфориттің каркасты құрылымында Si-O-Si қосылыстарының бар екендігін көрсетеді. Сондай-ақ, Si-O-Si тән 1000-1060 cm^{-1} толқын ұзындықтары осы қосылыстардың шикізаттағы қабатты және тізбекті құрылымында кездесетінін дәлелдейді. 1435-1450 cm^{-1} толқын ұзындықтары карбонатты қосылыстарға тән келеді [131-134].

Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың рентген-дифракциялық зерттеу жұмыстары D8 Bruker заманауи диффрактометрінде жүргізілген және зерттеу нәтижелері 2.3-сурет пен 2.5-кестеде келтірілген.



Сурет 2.3 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың рентген-дифракциялық шыңдары

Кесте 2.5 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың рентген-дифракциялық шыңдары негізінде анықталған қосылыстар

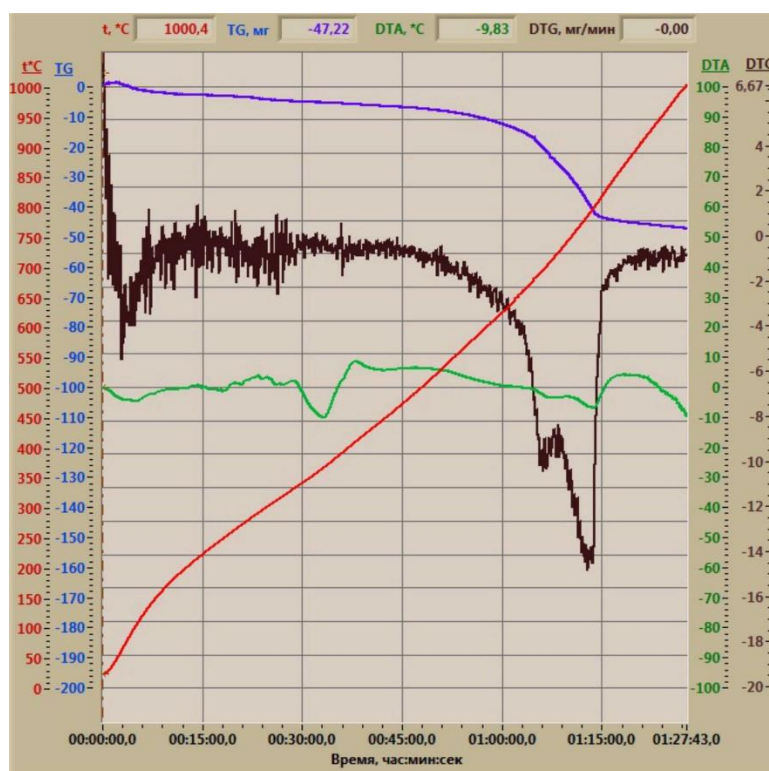
PDF 01-079-1910	Quartz, syn SiO_2	43,9%
PDF 01-070-8135	Fluorapatite, syn $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	28,6%
PDF 00-036-0426	Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	13,6%
PDF 01-071-3699	Calcite, syn CaCO_3	4,7%
PDF 00-031-0966	Orthoclase KAlSi_3O_8	3,5%
PDF 00-002-0058	Muskovite $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3,4%
PDF 01-075-2933	Nepheline, syn $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32})$	2,3%

Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың рентген-дифракциялық зерттеу нәтижелері аталған қосылыстың құрамында елеулі үлеспен – 43,9% SiO_2 кварц алады, және $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ фторапатиттің үлесі 28,6% тең. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ доломит қосылыстары 13,6% болса, CaCO_3 кальциттің үлесі 4,7% құрайды. Сондай-ақ, ортоклаз KAlSi_3O_8 және мусковит $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ сәйкесінше 3,5 және 3,4%

мөлшерінде. Аздаған 2,3% мөлшерінде $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32})$ нефелин түріндегі қосылыстар кездеседі.

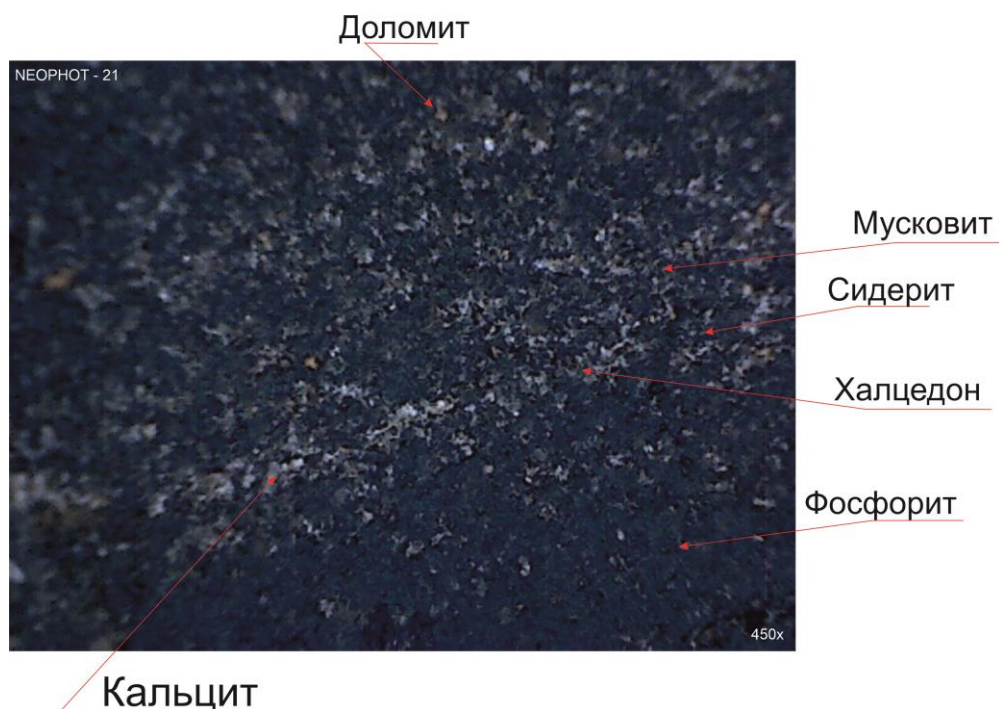
Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың Q-1500 D дериватографында жүргізілген дифференциалды-термиялық талдау нәтижесі төмендегі 2.4-суретте келтірілген.

ДТТ есептелген деңгейлестіру дәрежесі 5 тең және максималды қыздыру температурасы 1000°C құрайды. $60\text{-}150^{\circ}\text{C}$ аралығында эндотермиялық эффект зерттелуші үлгідегі құрылымдық судың жойылуын көрсетсе, $200\text{-}270^{\circ}\text{C}$ – кварцтың кубтық (жоғары температуралық) түрлендіруі орын алады. $350\text{-}585^{\circ}\text{C}$ аралығында FeCO_3 сидериттің диссоциациясы жүзеге асырылып, $600\text{-}830^{\circ}\text{C}$ темір (II) тотығы Fe_2O_3 өзгереді. $730\text{-}790^{\circ}\text{C}$ аралығындағы эндотермиялық эффектілер доломиттің CaCO_3 және MgCO_3 қосылыстарына ыдырауын көрсетеді, сондай-ақ $830\text{-}940^{\circ}\text{C}$ осы қосылыстардың диссоциациясының орындалуына әкеледі. $850\text{-}900^{\circ}\text{C}$ температуралық интервалы мусковиттің кристалдық торының бұзылуы, және $860\text{-}920^{\circ}\text{C}$ – кальциттің диссоциациялануы жүреді [135]. Жалпы талдаудың уақыты 88 минут құрады және осы уақыт ішіндегі үлгі массасының жоғалуы 9,6% құрады.



Сурет 2.4 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың дериватограммасы

Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың минералогиялық құрамын анықтау мақсатындағы зерттеу жұмыстары НЕОРНОТ-21 металлографиялық микроскобы көмегімен жүргізілді, оның нәтижелері төмендегі 2.5-суретте көрсетілген.



Сурет 2.5 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастардың минералогиялық құрамы

Зерттелуші үлгінің минералогиялық түсірілімінде жеткіліксіз минералдық бірігуге ие, қара-қоңыр түсті және гексогоналды сингониялы фосфориттің бар екендігі байқалады. Аталған минералдың Моос шкаласы бойынша қаттылығы 5-ке тең, тығыздығы – $3,1-3,2 \text{ г/см}^3$. Тригоналды сингонияға және сатылай сыну қасиеттері тән сұр түсті сидерит FeCO_3 минералы кездеседі [136, 137]. Карбонат тобындағы минералдар ішінен кальцит және доломиттер бар. Кальциттер дәнді агрегаттар түріндегі морфологияға ие, оның кристалдары ұзартылған ромбоэдрлер тәрізді, Моос бойынша қаттылығы 3 құрайды, тығыздығы – $2,6-2,8 \text{ г/см}^3$. Доломиттердің ерекшелігі олардың агрегаттары кристалды-түйіршікті, көбінесе кеуекті формаға және жетік жіктілікке ие. Моос бойынша қаттылығы 3,5-4 тең және тығыздығы – $2,86 \text{ г/см}^3$ [138]. Слюда тобы минералдарынан фосфорит құрамында мусковиттің кездесетіндігі көрсетілген. Мусковит моноклиндік сингонияға ие, минералдық жіктілігі – жетік. Кристалдық торы кремний – және алюминий оксидтерінің тетраэдрлі сипаттамасымен ерекшеленеді, сондай-ақ оның кристалдары қатпарлы құрылымға ие. Моос бойынша қаттылығы 2,5 тең және тығыздығы – $2,77-2,88 \text{ г/см}^3$ [139].

Кварц тобының минералдарынан халцедонның едәуір бөлігі бар екендігі айқындалады. Бұл минерал кварцтың жасырын кристалды жіңішке тізбекті құрылымға ие түрі болып табылады. Сондай-ақ оның жіктілігі сауысты және тығыз, магмалық жыныстардағы қуыстарды толтырушы қосылыс. Моос бойынша қаттылығы 6,5-7 тең және тығыздығы – $2,58-2,64 \text{ г/см}^3$ құрайды [140].

2.2.2 Ақжар кен орнының төменсұрыпты фосфориттері

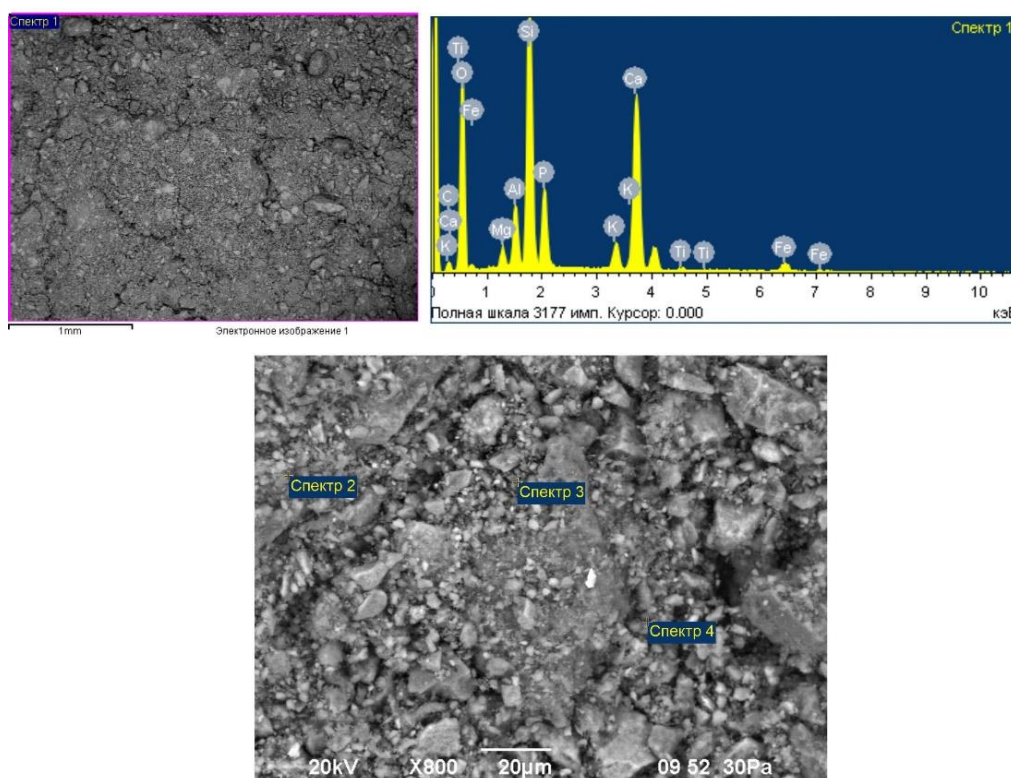
Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің химиялық талдауы төмендегі 2.6-кестеде келтірілген.

Кесте 2.6 – Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің химиялық құрамы

Көрсеткіш атауы	Химиялық құрамы, %
P_2O_5 жалпы	14,51
CaO	31,43
MgO	2,08
K_2O	0,39
Al_2O_3	1,16
Fe_2O_3	0,51
SiO_2	20,08

Химиялық талдау негізінде фосфат шикізаты құрамындағы фосфор бестотығының мөлшері 14,51%, ал кальций және магний оксидтері сәйкесінше 31,43 және 2,08% мөлшерінде екендігі анықталған. Алюминий тотығы 1,16% және темір тотығы 0,51% құрады.

Аталған кен орны фосфориттерінің 40 және 800 есе үлкейтілген микротүсірілімдері 2.6-сурет және энерго-дисперсионды талдау көмегімен 4 түрлі спектрлер бойынша алынған элементтік-салмақтық құрамы төмендегі 2.7-кестеде келтірілген.



Сурет 2.6 – Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің микротүсірілімдері және энерго-дисперсионды талдау нәтижелері

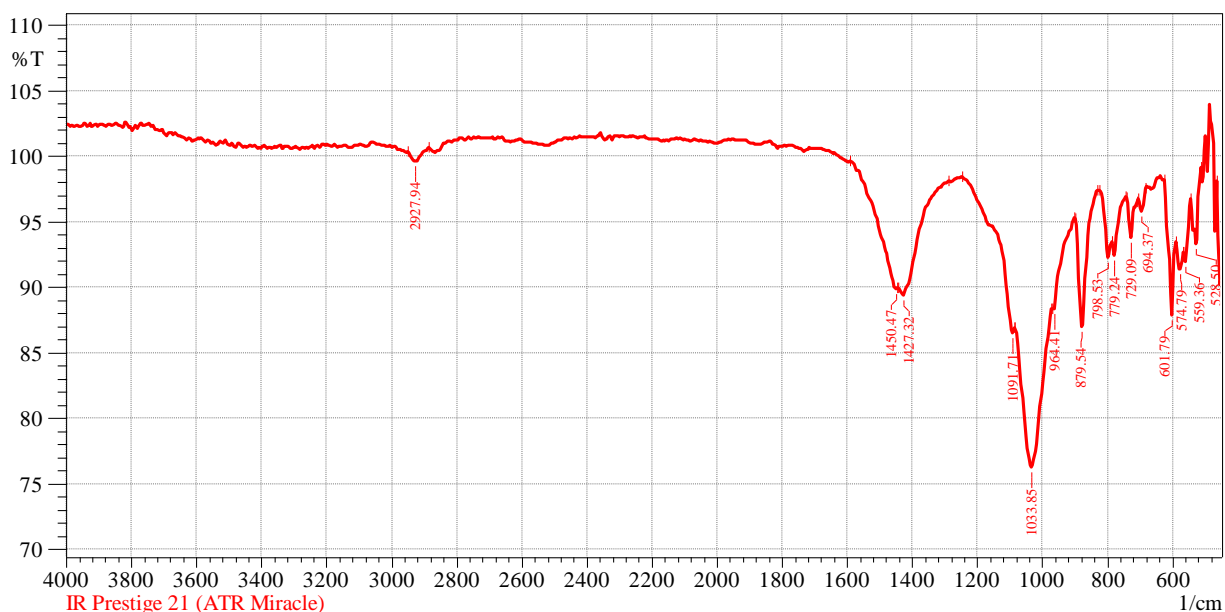
Кесте 2.7 – Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің элементтік-салмақтық құрамы

Элемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3		Спектр 4		Орташа есеппен, %	
	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %
C	8,91	-	5,76	-	7,13	-	6,75	-	7,13	-
O	48,66	-	54,17	-	54,40	-	49,61	-	51,71	-
F	-	-	-	-	1,62	-	0,54	-	1,08	-
Mg	2,55	4,22	1,43	2,37	1,89	3,13	2,01	3,33	1,97	3,26
Al	0,46	0,86	0,71	1,34	1,07	2,02	0,12	0,22	0,59	1,11
Si	8,65	18,50	9,28	19,84	8,91	19,05	8,73	18,67	8,89	19,01
P	6,47	14,82	7,13	16,33	5,61	12,85	4,78	10,95	5,99	13,72
K	0,23	0,27	0,17	0,20	0,74	0,89	0,33	0,39	0,36	0,43
Ca	23,66	33,10	20,76	29,04	18,17	25,41	26,40	36,93	22,24	31,11
Fe	0,38	0,54	0,59	0,84	0,46	0,65	0,73	1,04	0,54	0,77
Ti	0,03	0,05	-	-	-	-	-	-	0,03	0,05

Жоғарыда келтірілген мәліметтерден Ақжар фосфат шикізаттарының құрамындағы негізгі қосылыстар ретінде фосфор, кремний, кальций оксидтерін атауға болады. Мәселен, кремний оксидінің үлесі орташа есеппен 19,01% құраса, кальций оксидтерінің мөлшері 31,11% тең. Негізгі пайдалы компонент – фосфор бестотығының үлесі 13,72% шамасында және осы мән аталған кен орын шикізаттарын төменсұрыпты фосфориттер жіктемесіне жатқызуға болатындығын айқындайды.

Магний және калий оксидтерінің үлесі айтарлықтай көп мөлшерде емес, сәйкесінше 3,26% және 0,43% тең. Алюминий және темір тотықтары қосылыстарының үлестері 1,11 және 0,77% шамасында. Фтор тек 3-4 спектрлерде ғана айқындалды, оның мөлшері орташа есеппен 1,08% құрайды. Дәл осындай жағдаймен тек 1-спектрде ғана байқалған титан қосылыстары 0,03% құрайды.

Зерттеу нысандарының бірі – Ақжар кен орны фосфориттерін ИК-спектроскопиялық зерттеу нәтижелері төмендегі 2.7-сурет пен 2.8-кестеде келтірілген.



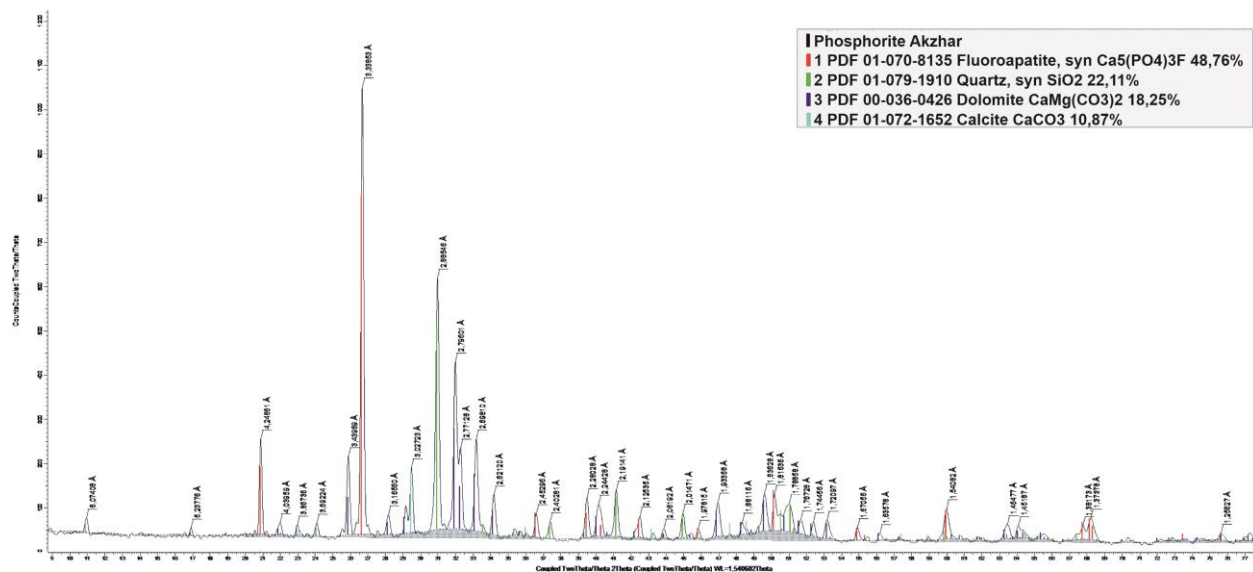
Сурет 2.7 – Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің ИҚ-спектрлері

Кесте 2.8 – ИҚ-спектрлердің шындары

Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
455,20	90,145	4,472	462,92	447,49	0,595	0,159
528,50	93,260	4,651	543,93	513,07	0,601	0,338
559,36	91,907	2,136	567,07	547,78	0,559	0,106
574,79	91,353	1,345	586,36	567,07	0,711	0,076
601,79	87,874	7,127	624,94	590,22	1,235	0,540
694,37	95,813	1,320	705,95	682,80	0,359	0,073
729,09	93,787	2,912	740,67	709,80	0,616	0,158
779,21	92,390	1,672	786,96	744,52	0,949	0,087
798,53	92,226	2,389	825,53	786,96	0,905	0,112
879,54	86,966	8,850	898,83	829,39	2,152	1,029
964,41	88,310	0,410	968,27	902,69	2,205	0,007
1033,85	76,294	11,224	1083,99	972,12	9,942	3,517
1091,71	86,493	0,941	1246,02	1083,99	4,237	-1,281
1427,32	89,387	1,358	1442,75	1288,45	3,823	0,210
1450,47	89,854	0,359	1589,34	1446,61	2,951	-0,456
2927,94	99,586	0,840	2951,09	2885,51	-0,015	0,121

400-500 және 800-960 cm^{-1} мәндері фосфориттің каркасты құрылымында Si-O-Si қосылыстарының бар екендігін көрсетеді, ал 550-570 cm^{-1} толқын ұзындықтары P-F қосылыстарына тән келеді, 600-780 cm^{-1} мәндері алюминатты қосылыстарды және 1000-1060 cm^{-1} толқын ұзындықтары Si-O-Si байланысқа ие қосылыстарының қабатты және тізбекті құрылымын сипаттайды. Кристалдарында CO_3^{2-} топтары бар қосылыстарды 1435-1450 cm^{-1} толқын ұзындықтары көрсетеді. Сондай-ақ, 2750-3000 cm^{-1} мәндері органикалық қосылыстардың бар екендігін айқындайды [131, с. 55; 132, с. 23; 133, р. 278; 134, с. 56].

Ақжар фосфат шикізаттарының фазалық құрылымдарын анықтау мақсатында жүргізілген рентген-дифракциялық зерттеу нәтижелері төмендегі 2.8-сурет және 2.9-кестеде келтірілген.



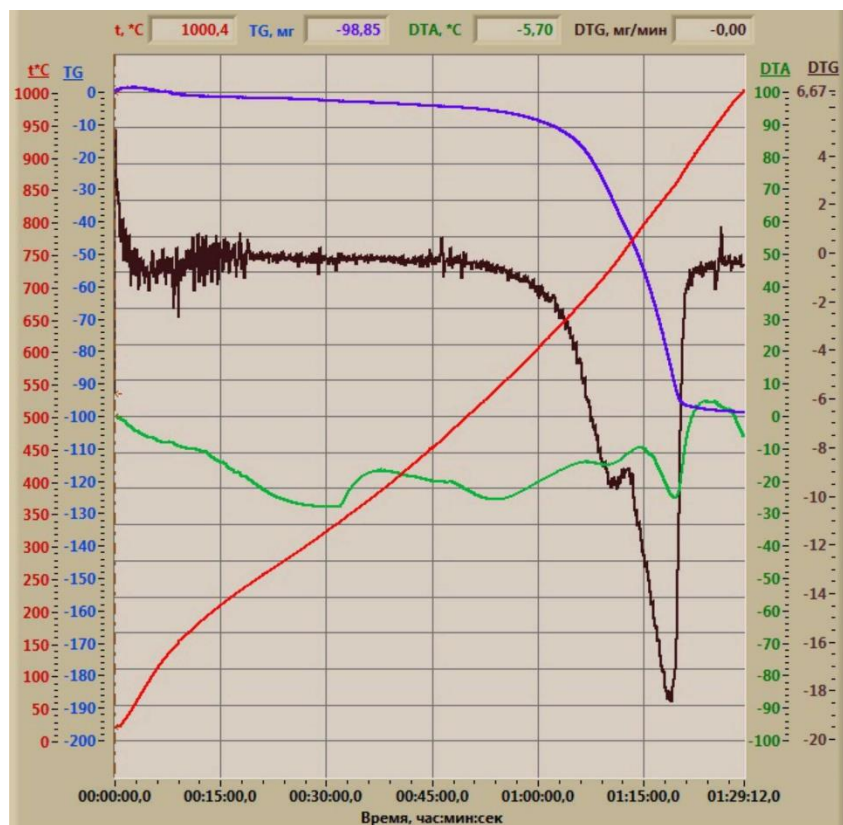
Сурет 2.8 – Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің рентген-дифракциялық шындары

Кесте 2.9 – Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің рентген-дифракциялық шындары негізінде анықталған қосылыстар

PDF 01-070-8135	Fluorapatite, syn $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	48,76%
PDF 01-079-1910	Quartz, syn SiO_2	22,11%
PDF 00-036-0426	Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	18,25%
PDF 01-071-3699	Calcite, CaCO_3	10,87%

Рентген-дифракциялық зерттеулерінің нәтижесінде Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің құрамында едәуір үлеспен фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – 48,76% құрайтындығы анықталды, ал кварцтың SiO_2 – 22,11% тең. Долomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ және кальцит CaCO_3 қосылыстарының үлесі сәйкесінше 18,25% және 10,87% құрайды.

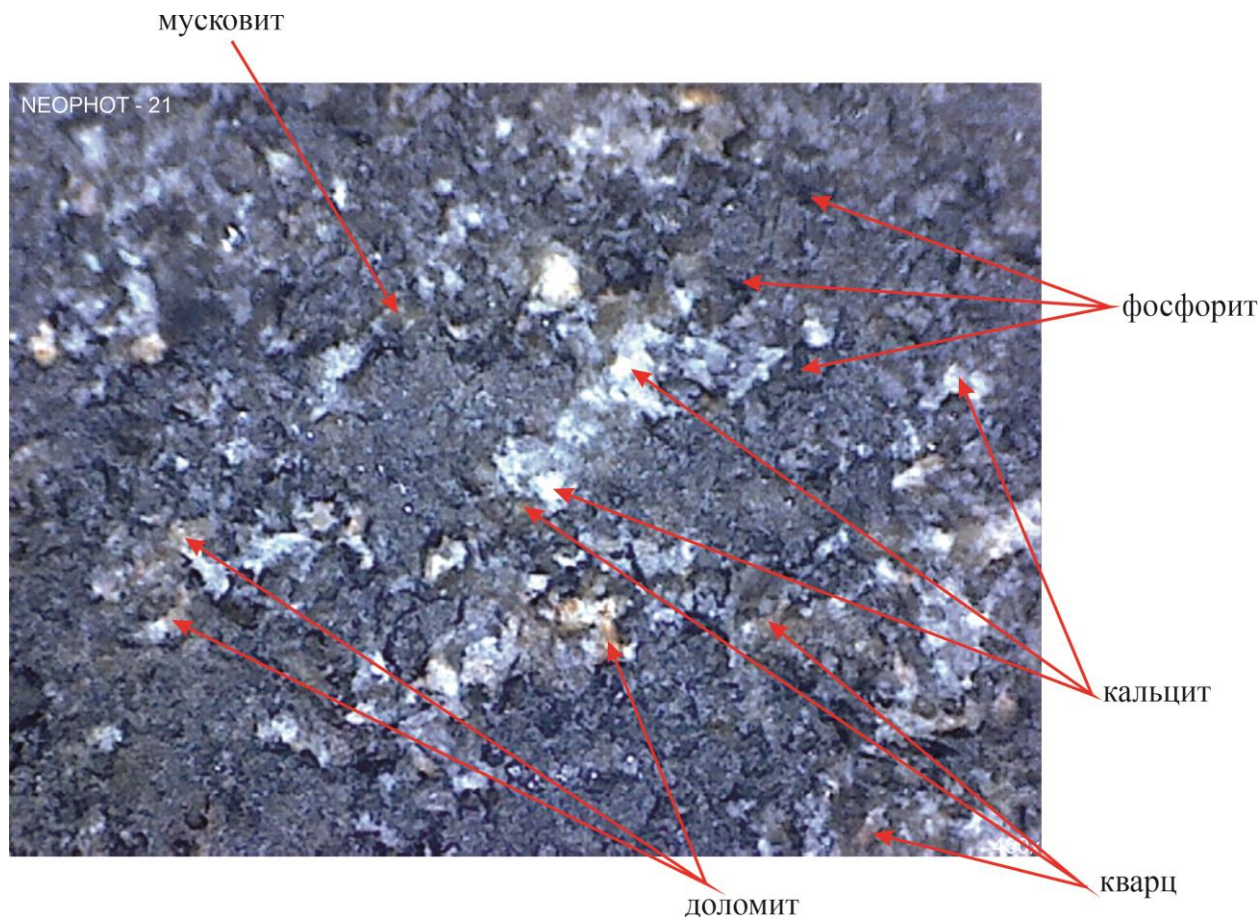
Максималды қыздыру температурасы 1000°C құрайтын дифференциалды-термиялық талдауы Q-1500 D дериватографында жүргізілді және оның нәтижесі төмендегі 2.9-суретте келтірілген.



Сурет 2.9 – Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің дериватограммасы

Зерттелуші үлгінің құрамындағы абсорбциялық судың жойылуы 90-170⁰С аралығындағы эндоэффектілермен сипатталады. Қыздыру температурасын 200⁰С және одан жоғарыға көтергенде кварцтың кристобалиттік түрзгерісі орындалады. 520-570⁰С температуралық интервалы сазды қосылыстардың дегидраттануы жүзеге асады, ал 700⁰С және одан жоғары температуралық мәндерде карбонатты қосылыстар ыдырайды. 940-980⁰С аралығында экзотермиялық эффектілер алюминатты қосылыстардың кристалдануына әкеледі [135, с. 21]. Дериватограммаға сәйкес талдау уақытының ұзақтығы 90 минут, және шикізат массасының 8,44% жоғалуы орын алды.

Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің минералогиялық құрылымын анықтауда үлгінің алдын-ала өңделуі Struers құрылғысында жүргізіліп, кейіннен үлгінің микротүсірілімдері металлографиялық микроскоп көмегімен алынды. Зерттеу нәтижелері 2.10-суретте көрсетілген.



Сурет 2.10 – Ақжар кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің минерологиялық құрамы

Зерттелуші үлгінің минерологиялық микротүсірілімінде ақ-жылтыр түсті кальцит және сарғыш түсті доломит минералдарының басым екендігі көрініп тұр. Аталған екі минерал түрі де шөгінді метаморфталған жыныстарда және ұсақдәнді агрегаттарда кездеседі. Кальцит және доломит ромбоэдрі бойынша үш бағытты жетік минералдық бірігуге ие. Аталған ұқсас қасиеттеріне орай оларды ажырату қиынға соғады. Бірақ доломиттің Моос шкаласы бойынша қаттылығы кальцитке қарағанда жоғары, тығыздық мәні де артық болып келеді [136, р. 169; 137, р. 186; 138, р. 102].

Кварц минералы тау жыныстарын құрылымдарын құраушы минералдардың және кремний диоксидінің полиморфтық түрөзгерістерінің бірі болып табылады. Тригоналдық сингонияға ие және сыну көрсеткіші 1,544, ал қаттылығы 7-ге және тығыздығы 2,6 г/см³ тең. Шөгінді жыныстарда доломиттермен біріккен түрде түзіледі. Минерологиялық ерекшеліктерінің ішінде ұяшықты сынығы бар және минералдық біріктірілу қасиеті жоқ екендігін атап өтуге болады [139].

Алюмосиликатты минералдар тобының ішінде фосфориттерде ұсақ қабыршақтар түрінде мусковит атаулы минералдар кездеседі. Серпімділік және моноклинді сингониялық жіктелімге ие, сыну көрсеткіші 1,6 құрайды. Кристалдарының түрі қатпарлы және пластиналық болып келеді [140].

2.2.3 Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттері

Қазақстанның батыс бөлігінде Ақтөбе фосфориттік бассейнінде орналасқан Шилісай кен орны төмен сұрыпты фосфориттерінің химиялық құрамы 2.10-кестеде келтірілген.

Кесте 2.10 – Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің химиялық құрамы

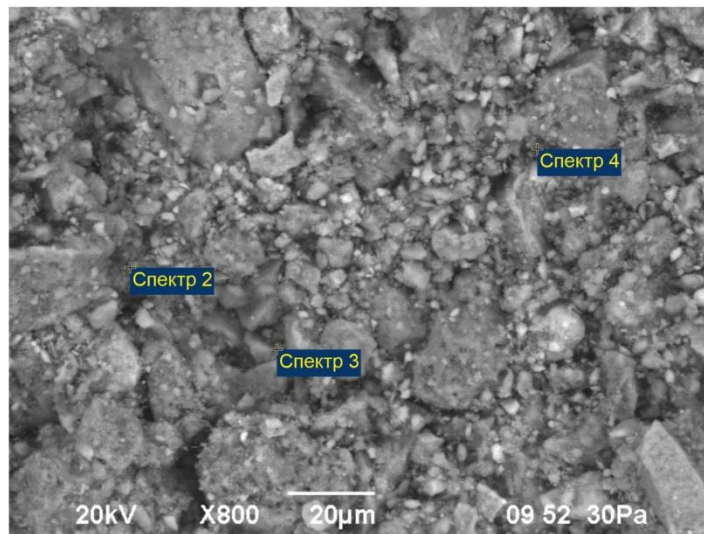
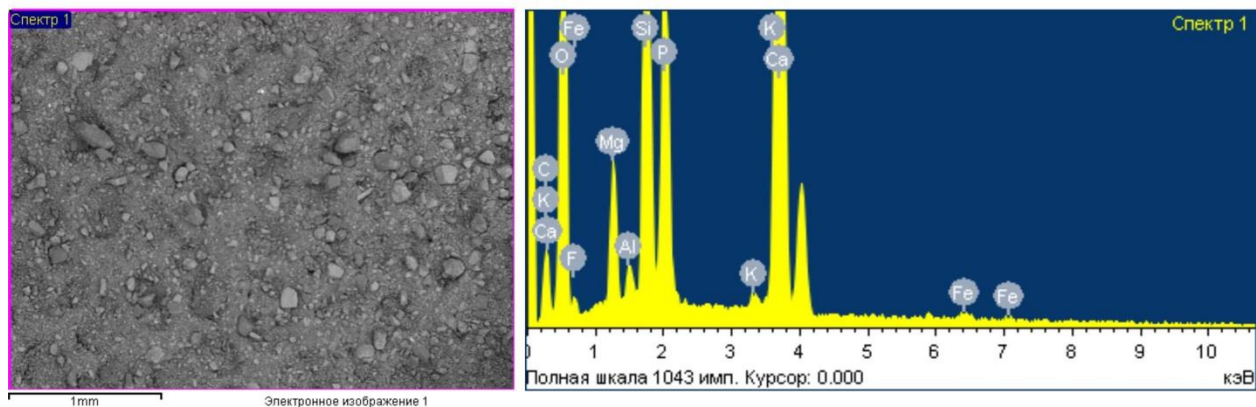
Көрсеткіш атауы	Химиялық құрамы, %
P ₂ O ₅ жалпы	18,12
CaO	31,19
MgO	1,72
K ₂ O	0,13
Al ₂ O ₃	2,04
Fe ₂ O ₃	0,97
SiO ₂	23,10

2.10-кестедегі мәліметтерден үлгі құрамының негізгі бөлігін фосфор бестотығы, кальций оксиді алатындығы көрсетілген. Олардың пайызға шаққандағы үлесі сәйкесінше 18,12 және 31,19% тең. Магний оксидінің мөлшері 1,72% көлемінде болса, алюминий және темір тотықтарының мөлшері 2,04 және 0,97% құрайды.

Шилісай фосфориттерінің әртүрлі үлкейту режимдерінде алынған микротүсірілімдері және 4 спектр бойынша алынған элементтік-салмақтық құрамы 2.11-кесте және 2.11-суретте көрсетілген.

Кесте 2.11 – Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің элементтік-салмақтық құрамы

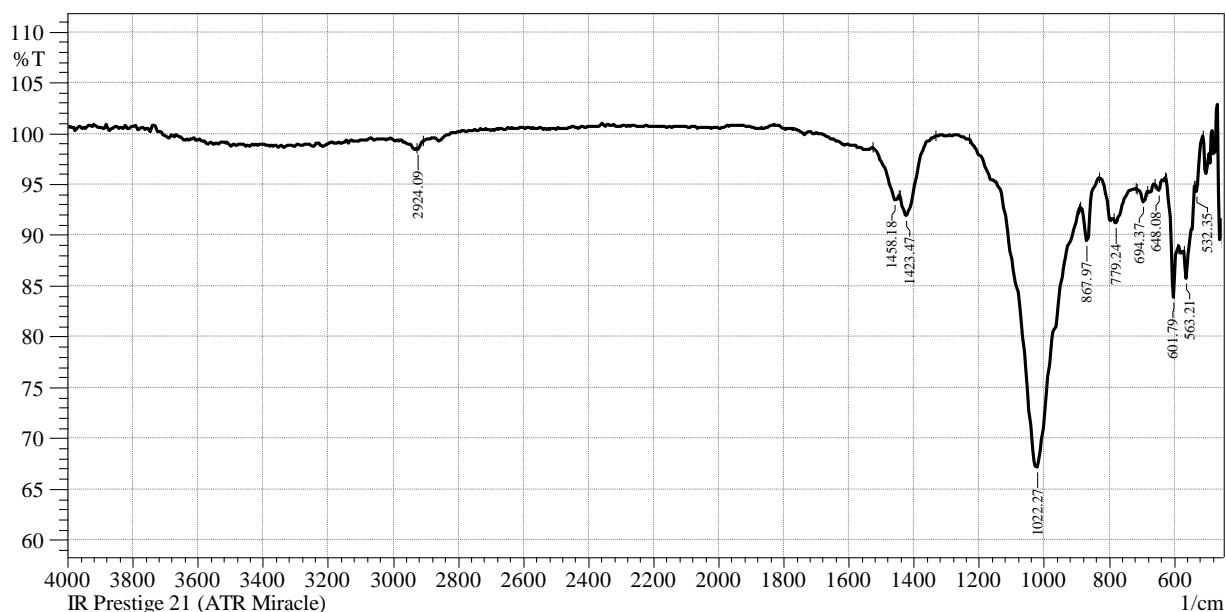
Элемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3		Спектр 4		Орташа есеппен, %	
	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %
C	2,93	-	-	-	-	-	1,76	-	2,34	-
O	43,26	-	54,86	-	54,53	-	52,94	-	51,39	-
F	2,32	-	0,66	-	1,71	-	-	-	1,56	-
Mg	3,37	5,58	1,19	1,97	1,37	2,27	0,42	0,69	1,58	2,61
Al	1,60	3,02	0,87	1,64	0,11	0,20	1,38	2,60	0,99	1,87
Si	10,17	21,75	14,21	30,39	11,08	23,70	12,43	26,58	11,97	25,60
P	8,08	18,51	6,31	14,45	7,43	17,02	8,17	18,71	7,49	17,17
K	0,13	0,15	-	-	0,27	0,32	0,10	0,12	0,16	0,19
Ca	27,72	38,78	21,09	29,50	23,16	32,40	22,63	31,65	23,65	33,08
Fe	0,42	0,60	0,81	1,15	0,34	0,48	0,17	0,24	0,43	0,61



Сурет 2.11 – Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің микротүсірілімдері және энерго-дисперсионды талдау нәтижелері

Зерттеу нәтижелеріне сәйкес Шилісай фосфориттерінің құрамында кальций және кремний оксидтері қосылыстары басым болып келеді, ал негізгі пайдалы құрамдас бөлік – фосфор бестотығының мөлшері орташа есеппен 17,17% құрайды. Алюминий және темір тотықтары да аздаған мөлшерде – олардың мөлшері сәйкесінше 1,87 және 0,61% тең. Көміртегі, фтор және калий оксиді қосылыстары тек кейбір спектрлерде ғана айқындалды. Сонымен қатар, магний оксидінің мөлшері 2,61% екендігі анықталды.

Шилісай фосфориттері құрамындағы қосылыстарды айқындау мақсатында IR Prestige қондырғысының көмегімен жүргізілген ИҚ-Фурье спектроскопиялық зерттеулердің нәтижелері төмендегі 2.12-сурет және 2.12-кестеде көрсетілген.



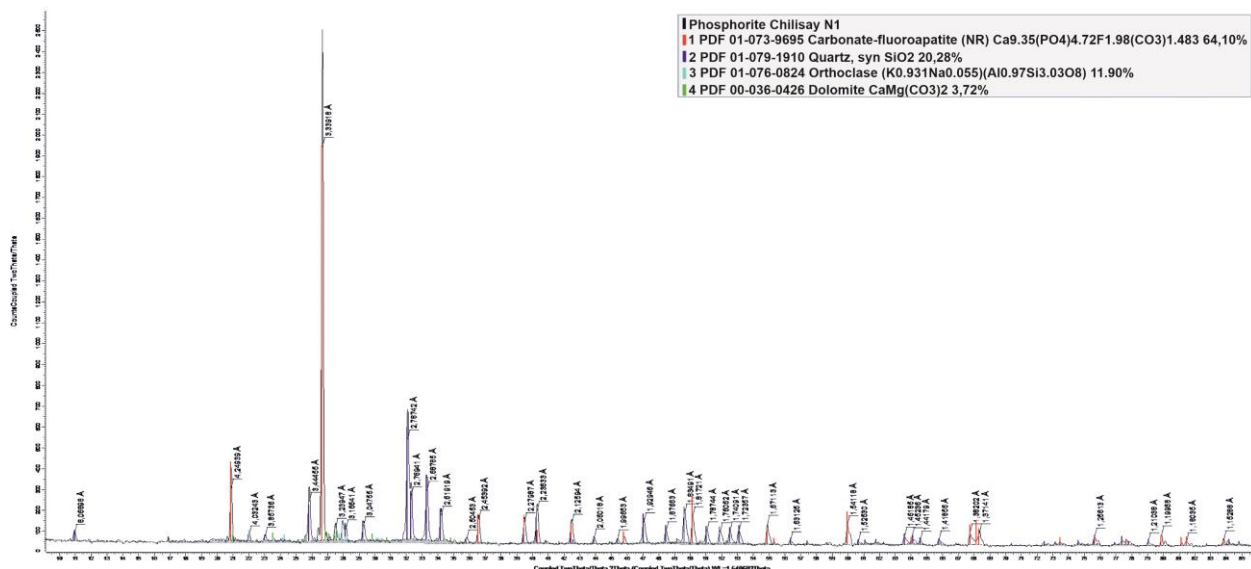
Сурет 2.12 – Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің ИҚ-спектрлері

Кесте 2.12 – ИҚ-спектрлердің шындары

Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
532,35	94,235	1,344	536,21	513,07	0,300	0,060
563,21	85,712	4,090	570,93	536,21	1,669	0,390
601,79	83,832	7,091	624,94	590,22	1,771	0,454
648,08	94,334	0,921	659,66	628,79	0,691	0,056
694,37	93,216	1,144	713,66	682,80	0,844	0,068
779,24	91,147	0,788	786,96	717,52	2,114	0,059
867,97	89,387	4,313	887,26	829,39	1,835	0,352
1022,27	67,203	28,033	1230,58	891,11	22,997	16,850
1423,47	91,889	2,984	1442,75	1334,74	1,885	0,490
1458,18	93,498	1,010	1527,62	1446,61	1,444	0,089
2924,09	98,374	0,260	2927,94	2908,65	0,104	0,009

Жоғарыдағы мәліметтерде шындарының қарқындылығы жоғары 1000-1060 cm^{-1} , және 800-960 cm^{-1} толқын ұзындықтары фосфорит құрылымындағы силикатты қосылыстардың бар екендігін көрсетеді. Фторфосфатты қосылыстарға 550-570 cm^{-1} толқын ұзындықтары сәйкес келеді, ал карбонатты қосылыстардың аз мөлшерін қарқындылық деңгейі төмен келетін 1435-1450 cm^{-1} толқын ұзындықтары сипаттайды [131, с. 52; 132, с. 24; 133, р. 274; 134, с. 48].

Шилісай фосфориттерінің фазалық құрамын толық айқындау үшін жүргізілген рентген-диффрактометрлік зерттеу жұмыстарының нәтижелері 2.13-сурет және 2.13-кестеде көрсетілген.



Сурет 2.13 – Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің рентген-дифракциялық шындары

Кесте 2.13 – Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің рентген-дифракциялық шындары негізінде анықталған қосылыстар

1 PDF 01-073-9695	Carbonate-fluoroapatite (NR) $\text{Ca}_{9,35}(\text{PO}_4)_4,72\text{F}_{1,98}(\text{CO}_3)_{1,483}$	64,10%
2 PDF 01-079-1910	Quartz, syn SiO_2	20,28%
3 PDF 01-076-0824	Orthoclase ($\text{K}_{0,931}\text{Na}_{0,055}$)($\text{Al}_{0,97}\text{Si}_{3,03}\text{O}_8$)	11,90%
4 PDF 00-036-0426	Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	3,72%

Рентген-дифракциялық зерттеу нәтижелеріне сай Шилісай фосфориттерінің 64,10% бөлігін карбонатты-фторапатит иеленеді. Осы орайда, Шилісай фосфориттері өзінің шығу тегіне қарай балдырлы (желваковый) фосфориттер түріне жатады, ал бұл заттардың ерекшелігі ондағы PO_4^{3-} фосфат тобының біршама бөлігі карбонат CO_3^{2-} тобымен изоморфты түрде алмастырылуында [21, с. 85]. Сондықтан, зерттелуші үлгінің құрамында карбонат типтес фосфориттердің, оған қоса доломитті $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ қосылыстардың 3,72% анықталуы жүргізілген зерттеудің дәлдігін және дұрыстығын көрсетеді.

Сонымен бірге, үлгі құрамындағы 20,28% мөлшерде кварцтың бар екендігі анықталды. 11,90% тең үлесте далалық шпат тобына кіретін қосылыстардың бірі – ортоклаз осы Шилісай фосфориттерінің фазалық құрамында кездесетіндігі зерттелді.

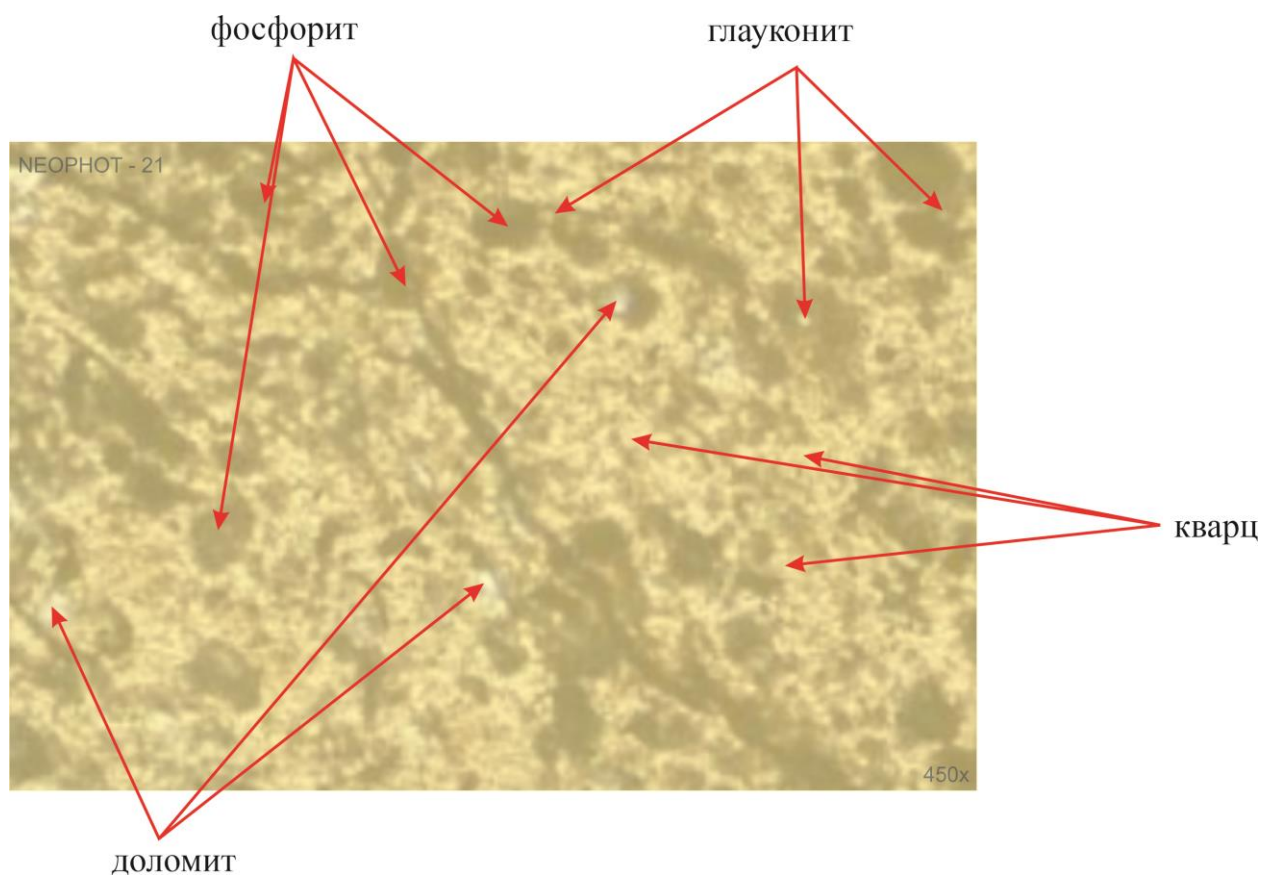
Үлгінің құрамындағы фазалық өзгерістерді сипаттау мақсатында жүргізілген дифференциалды-термиялық талдаудың нәтижелері 2.14-суретте көрсетілген.



Сурет 2.14 – Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің дериватограммасы

Температуралық өзгерісі $2,61^{\circ}\text{C}$ жағдайында жүргізілген ДТТ сәйкес үлгі құрамындағы құрылымдық судың жойылуы $70\text{-}180^{\circ}\text{C}$ эндотермиялық эффектiлермен сипатталса, кварцтың модификациялық түрөзгерісі 200°C және жоғары температураларда жүреді. 700°C бастап карбонат құрамдасты қосылыстардың ыдырауы жүзеге аса бастайды [133, р. 274; 134, с. 85]. Талдаудың нәтижесі бойынша 82 минут ішінде үлгінің $6,67\%$ жоғалған.

Шилісай фосфориттерінің минералогиялық құрамын зерттеу барысында фосфатты минералдар түйінді формада кездесетіндігі анықталған. Оған қоса үлгінің едәуір бөлігін кварц сынды минералдар иеленетіндігі байқалады. Сондай-ақ, гидрослюдадар тобындағы глауконит атаулы минералдардың да біршама қатысымы көрсетілген. Олар темір алюмосиликаты, кварц, және калий оксидтерінен тұратын тұрақсыз құрамдағы минералдар болып табылады. Шөгінді жыныстарда көп кездеседі, минералогиялық шкала бойынша қаттылық мәні 2-3, тығыздығы $2,6\text{ г/см}^3$ құрайды [137, р. 156; 138, р. 43; 139, р. 133]. Аздаған мөлшерде доломиттер кездеседі, оларды кальцитпен шатастыру мүмкін. Ерекшелігі - доломиттің кристалды құрылымы кальций мен магний иондарының үштік ось бойымен ауысуымен сипатталады [140, с. 219]. Шилісай фосфориттерінің минералогиялық түсірілімі 2.15-суретте көрсетілген.



Сурет 2.15 – Шилісай кен орны төменсұрыпты фосфориттерінің минерологиялық құрамы

2-бөлім бойынша қорытындылар

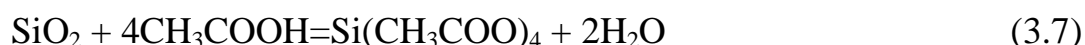
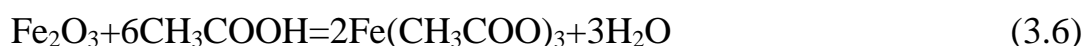
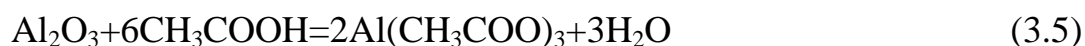
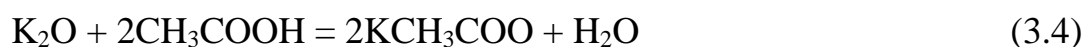
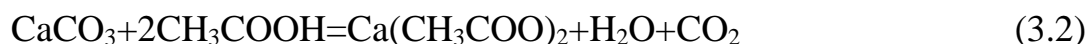
Бұл бөлімде қолданылған зерттеу әдістері мен зерттеу нысандары жөнінде мәліметтер келтірілген.

Зерттеу нысандары ретінде таңдалынған – фосфат кремнийлі қатпар тастар, Ақжар және Шилісай фосфориттерін кешенді зерттеу нәтижесінде олардың химиялық, фазалық және минерологиялық құрамы зерттелінді. Үш шикізат түрлерінде де карбонат құрамдас минералдардың бар екендігі анықталған. Негізгі пайдалы құрамдас – фосфор бестотығының мөлшері бойынша аталған шикізаттардың фосфор өндірісіне жарамсыздығы белгіленген.

3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Фосфат шикізатын химиялық байытудың химизмі және термодинамикалық талдауы

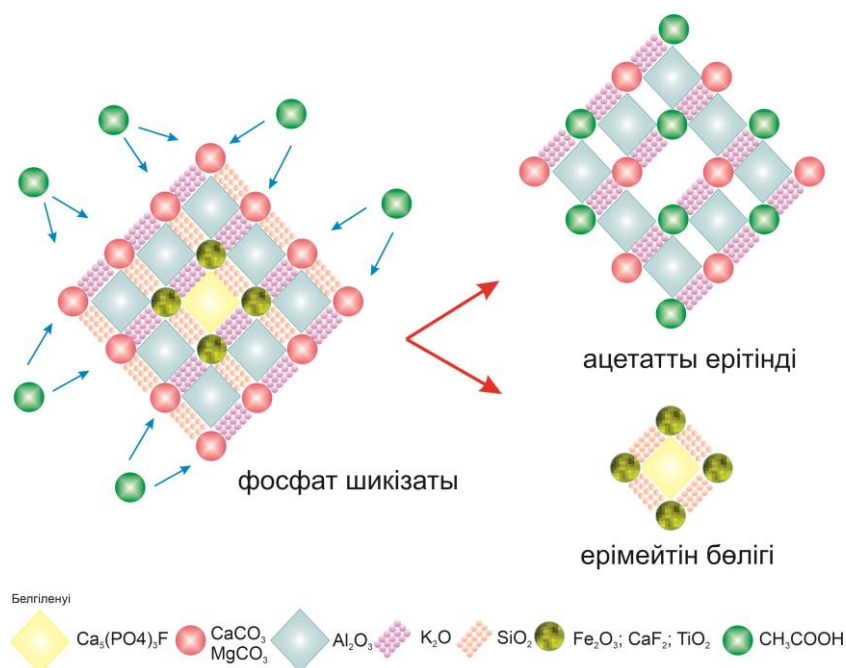
Фосфат шикізаты мен оның құрамындағы қосылыстардың сірке қышқылымен әрекеттесуі реакциялары төмендегі теңдеулер бойынша жүзеге асады:



Фторапатит пен сірке қышқылы (3.1) реакция бойынша кальций ацетаты, фосфор қышқылы мен газды фазаға өтетін фторсутек бөлінуімен жүретіндігі көрсетілген. Фосфат шикізаты құрамындағы кальций және магний карбонаттары сірке қышқылымен әрекеттесу нәтижесінде алмасу реакциясы жүзеге асырылып, өнім ретінде ацетат тұздары, су және көмірқышқыл газы бөлінеді. Калий және алюминатты қосылыстар фосфат шикізатының құрамында нефелин түріндегі қосылыстармен берілгендіктен, олардың сірке қышқылымен әрекеттесуі калий және алюминий ацетаты өнімдерінің түзілуімен орындалады. Ұсынылған химиялық реакциялар белгілі деректерге негізделген және соған сәйкес аталған қосылыстардың сірке қышқылымен әрекеттесу механизмі әзірленді (3.1-сурет):

Әзірленген механизмге сәйкес сірке қышқылының әсерінен іріктемелі сілтісіздендіру үрдісіне фосфат шикізатының құрамындағы карбонатты, калий және алюминатты қосылыстары қатысады. Олар алмасу реакциясы барысында ацетат тұздары түріндегі ерітіндіде болады, ал қойыртпақтың ерімейтін бөлігінде фосфатты бөлік, кремний, темір, кальций фториді қосылыстары қалады. Сірке қышқылы өзінің химиялық қасиетіне байланысты бірнегізді карбон қышқылы, осыған орай ол протонды полярлы еріткіштер қатарына жатады. Бұл өз кезегінде сірке қышқылының құрамында H^+ протоны түрінде бөлуге қабілетті сутегінің болуына негізделген. Сірке қышқылының $\text{pK}_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ тең. Басқа зерттеулерде [114, p. 9859580-1; 115, p. 24; 116, p. 492-1; 117, p. 1491; 118, p. 164; 119, p. 133] осы деректер негізделіп, келтірілген.

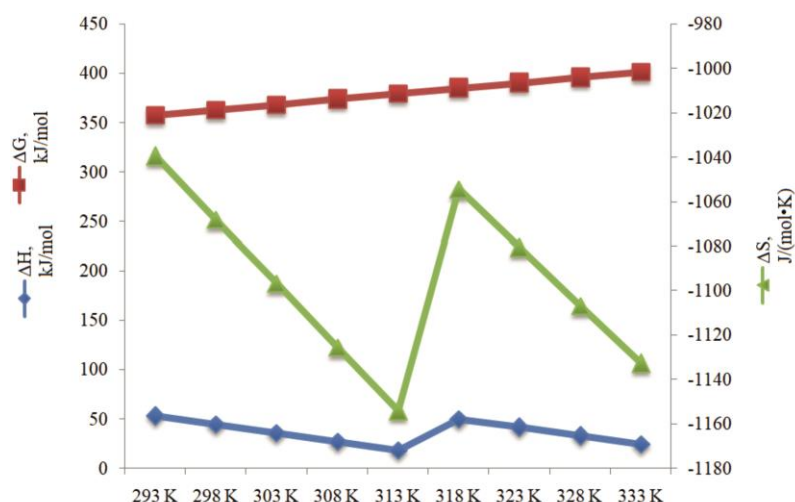
Көрсетілген химиялық реакциялар мен олардың жүру механизмдерін термодинамикалық түрде талдау нәтижелері төменде көрсетілген.



Сурет 3.1 – (3.1)-(3.7) реакциялардың жүру механизмі

Байыту үрдісі кезіндегі фосфорит шикізатының, оның құрамындағы қосылыстардың сірке қышқылымен әрекеттесу реакцияларының термодинамикалық талдауын жүргізу үшін өзінің мәліметтер базасында 17 мыңнан астам қосылыстар жайлы ақпаратқа ие HSC 9.3 бағдарламалық кешенінің мүмкіндіктері пайдаланылды. Аталған бағдарламалық кешеннің жұмыс жасауы максималды энтропия және Гиббс энергиясын минимизациялау принципіне негізделген.

Термодинамикалық талдауды жүргізу барысында химиялық үрдістердің 293-333 К арасындағы температуралық интервалы таңдалынды. Жарамдылығы төмен фосфориттер мен қалдықтарды сірке қышқылымен байыту үрдісі кезіндегі химиялық реакциялардың фосфат шикізаты мен оның құрамындағы қосылыстарға байланысты термодинамикалық талдаудың нәтижелері 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7-суреттер мен 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6-кестелердегі мәліметтерде көрсетілген.



Сурет 3.2 – (3.1) реакция бойынша фосфат шикізатына сірке қышқылымен әрекеттесу үрдісінің термодинамикалық сипаттамаларына температураның әсері

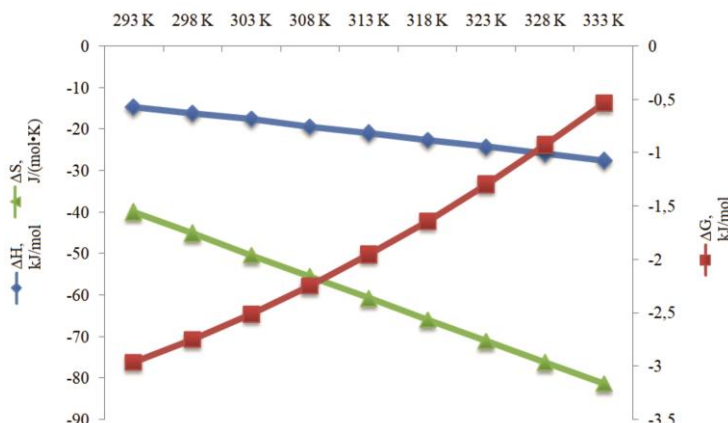
Кесте 3.1 – (3.1) реакция бойынша термодинамикалық мәндер

T, K	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	ΔG^0 , кДж/моль	K	log(K)
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 10\text{CH}_3\text{COOH} = 5\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$					
293	53.133	-1039.413	357.681	1.695E-064	-63.771
298	44.652	-1068.112	362.950	2.374E-064	-63.625
303	36.013	-1096.863	368.362	3.106E-064	-63.508
308	27.243	-1125.568	373.918	3.809E-064	-63.419
313	18.367	-1154.154	379.618	4.392E-064	-63.357
318	49.862	-1054.329	385.139	5.394E-064	-63.268
323	41.413	-1080.692	390.476	7.048E-064	-63.152
328	32.902	-1106.838	395.945	8.704E-064	-63.060
333	24.340	-1132.745	401.544	1.019E-064	-62.992

Жоғарыдағы 3.2-сурет және 3.1-кестедегі мәліметтерден фторапатиттің сірке қышқылымен әрекеттесу реакциясы термодинамикалық тұрғыдан жүрмейді. Оған дәлел ретінде Гиббс бос энергиясының (ΔG^0) оң мәнге ие болуын айтуға болады: 293 К кезінде 357,681 кДж/моль тең болғанда, температураны жоғарылатып, 333 К кезінде $\Delta G^0 = 401,544$ кДж/моль жеткен. Аталған реакция іс жүзінде жүрмегендігімен, 313 К кезінде ΔH және ΔS мәндерінің үлкен сынуы орын алғандығы графикте көрсетілген. Бұл жағдай энтропиялық факторлардың орын алуымен түсіндіріледі. Яғни, 3.1-кестедегі энтальпия мәндерінің температураның ұлғаюы барысында бәсеңдеуі ΔS мәндерінің артуына әкелуде, бұл өз кезегінде энтропиялық фактордың бөлшектердің бұзылуы мен бөлінуіне ұмтылыс қасиетіне байланысты.

Фторапатиттің құрамындағы кальций және магний карбонаттарының сірке қышқылымен әрекеттесуі зерттелетін температура аймағындағы ΔG^0

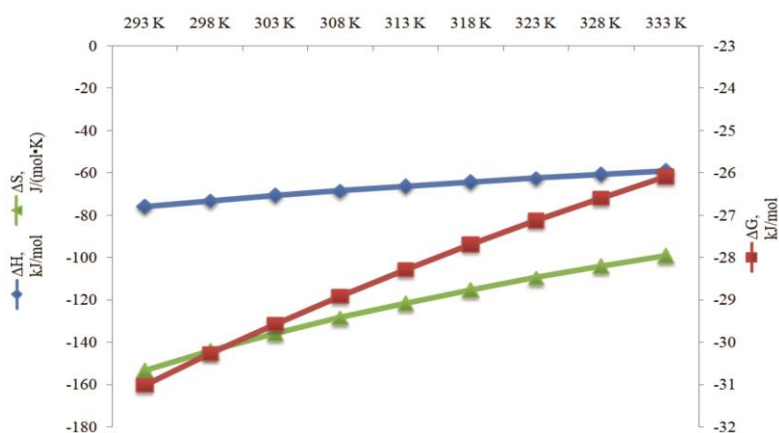
шамасының 3.3-сурет және 3.2-кестедегі мәліметтерге сәйкес кері мәндерге ие болуы (3.2)-(3.3) реакциялардың термодинамикалық ықтималдығын көрсетеді.



Сурет 3.3 – (3.2) реакция бойынша кальций карбонатының сірке қышқылымен әрекеттесу үрдісінің термодинамикалық сипаттамаларына температураның әсері

Кесте 3.2 – (3.2) реакция бойынша термодинамикалық мәндер

T, K	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	ΔG^0 , кДж/моль	K	log(K)
$\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$					
293	-14.670	-39.967	-2.960	3.370E+000	0.528
298	-16.191	-45.113	-2.747	3.013E+000	0.482
303	-17.478	-50.295	-2.508	2.707E+000	0.432
308	-19.335	-55.490	-2.244	2.402E+000	0.381
313	-20.948	-60.684	-1.953	2.119E+000	0.326
318	-22.582	-65.865	-1.637	1.858E+000	0.269
323	-24.236	-71.024	-1.295	1.620E+000	0.209
328	-25.905	-76.154	-0.927	1.405E+000	0.148
333	-27.590	-81.251	-0.533	1.212E+000	0.084



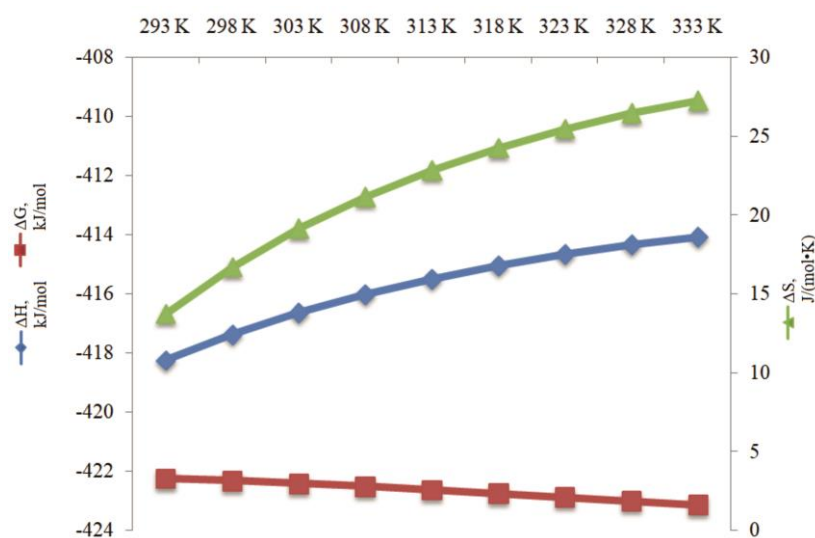
Сурет 3.4 – (3.3) реакция бойынша магний карбонатының сірке қышқылымен әрекеттесу үрдісінің термодинамикалық сипаттамаларына температураның әсері

Кесте 3.3 – (3.3) реакция бойынша термодинамикалық мәндер

T, K	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль•К)	ΔG^0 , кДж/моль	K	log(K)
$MgCO_3 + 2CH_3COOH = Mg(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2$					
293	-75.949	-153.386	-31.007	3.375E+005	5.528
298	-73.193	-144.054	-30.264	2.02E+005	5.305
303	-70.704	-135.772	-29.565	1.251E+005	5.097
308	-68.426	-128.313	-28.905	7.990E+004	4.903
313	-66.313	-121.508	-28.281	5.248E+004	4.720
318	-64.336	-115.240	-27.689	3.537E+004	4.549
323	-62.475	-109.433	-27.128	2.440E+004	4.387
328	-60.722	-104.049	-26.594	1.720E+004	4.236
333	-59.082	-99.084	-26.087	1.237E+004	4.092

Талдау нәтижелеріне сай, кальций/магний карбонаттарын сірке қышқылымен әрекеттестіру кезінде үрдістің температурасын жоғарылатқан сайын ΔG^0 шамасының төмендеуі байқалады. 3.3, 3.4-суреттердегі мәліметтерден кальций карбонатына қарағанда магний карбонатының ΔG мәндері артық боп келеді. Мұндағы энтальпия пен энтропиялық эффект мәндері де магнийде жоғарырақ.

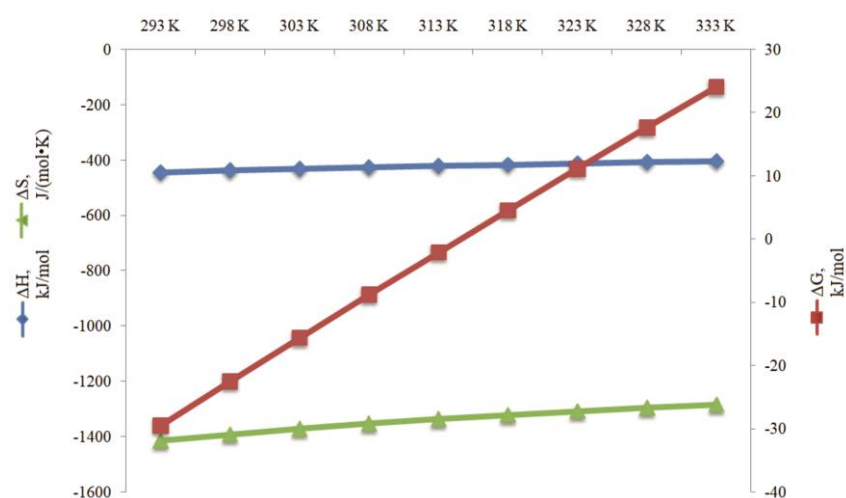
Карбонатты қосылыстардан бөлек, фосфорит шикізаты құрамындағы калий және алюминий құрамдас қосылыстардың сірке қышқылымен әрекеттесуінің термодинамикалық ықтималдылығын талдау нәтижелері 3.5, 3.6-суреттер мен 3.4, 3.5-кестелерде келтірілген.



Сурет 3.5 – (3.4) реакция бойынша калий оксидінің сірке қышқылымен әрекеттесу үрдісінің термодинамикалық сипаттамаларына температураның әсері

Кесте 3.4 – (3.4) реакция бойынша термодинамикалық мәндер

T, K	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль•К)	ΔG^0 , кДж/моль	K	log(K)
$K_2O + 2CH_3COOH = 2KCH_3COO + H_2O$					
293	-418.250	13.708	-422.266	1.932E+075	75.286
298	-417.370	16.686	-422.343	1.087E+074	74.036
303	-416.637	19.126	-422.432	6.758E+072	72.830
308	-416.020	21.146	-422.533	4.620E+071	71.665
313	-415.495	22.837	-422.643	3.453E+070	70.538
318	-415.046	24.262	-422.761	2.809E+069	69.448
323	-414.661	25.462	-422.886	2.475E+068	68.394
328	-414.337	26.460	-423.015	2.353E+067	67.372
333	-414.072	27.260	-423.150	2.405E+066	66.381



Сурет 3.6 – (3.5) реакция бойынша алюминий оксидінің сірке қышқылымен әрекеттесу үрдісінің термодинамикалық сипаттамаларына температураның әсері

Кесте 3.5 – (3.5) реакция бойынша термодинамикалық мәндер

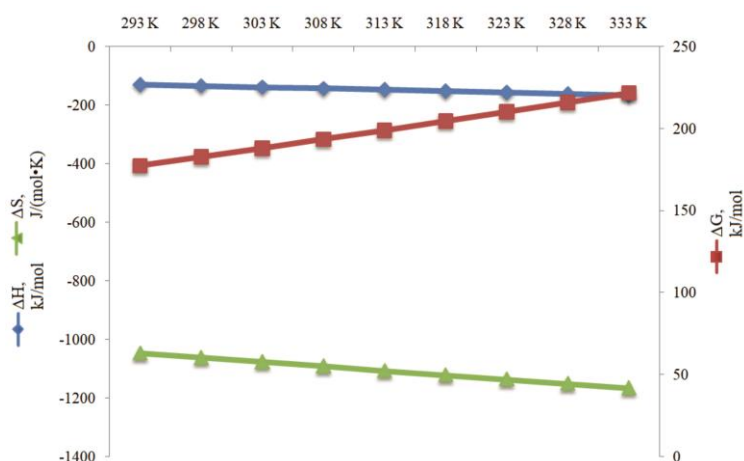
T, K	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль•К)	ΔG^0 , кДж/моль	K	log(K)
$Al_2O_3 + 6CH_3COOH = 2Al(CH_3COO)_3 + 3H_2O$					
293	-443.821	-1413.930	-29.540	1.84E+005	5.267
298	-437.023	-1390.918	-22.529	8.898E+003	3.494
303	-430.945	-1370.689	-15.626	4.943E+002	2.694
308	-425.430	-1352.635	-8.818	3.131E+001	1.496
313	-420.361	-1336.309	-2.097	2.238E+000	0.350
318	-415.655	-1321.391	4.547	1.791E-001	-0.747
323	-411.261	-1307.679	11.119	1.591E-002	-1.798
328	-407.158	-1295.072	17.626	1.559E-003	2.807
333	-403.353	-1283.557	24.072	1.674E-004	-3.776

Жоғарыда келтірілген мәліметтерге сай, калий және алюминий оксидтерінің сірке қышқылымен белсене әрекеттесе алатындығы (3.4)-(3.5) реакцияларының термодинамикалық жүру ықтималдығынан көруге болады.

Алюминий оксидіне қарағанда, калий оксиді өте белсенді түрде әрекеттеседі, себебі оның ΔG^0 шамасы $-422,266$ кДж/моль тең және температураны арттырған сайын бұл шаманың ұлғаю байқалады. Дегенмен, (3.5) реакция бойынша 293-313 К арасында Гиббс бос энергиясы шамасы төмендей отырып, 318 К бастап бұл шама оң мәнге ие бола бастайды.

Калий және алюминий оксидтерінің сірке қышқылында ыдырауы аталған қосылыстардың фосфат шикізатының құрамында нефелин минералы түрінде кездесуімен түсіндірілуі мүмкін. Нефелин – тау жынысын түзуші минерал, натрий/калий алюмосиликаты $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$ [140, с. 216]. Дорфман М.Д., Буссен И.В., Дудкин О.Б. КСРО Ғылым Академиясында жүргізген зерттеулерінде нефелиннің сірке қышқылында біршама еритіндігін анықтаған [141]. Бұл мәлімет осы реакциялардың термодинамикалық ықтималдылық деректерін толықтыратыны айқын.

Фосфат шикізаты құрамындағы тағы бір қосылыс – Fe_2O_3 – сірке қышқылымен әрекеттесуі 3.7-сурет пен 3.6-кестедегі деректерде термодинамикалық тұрғында жүрмейтіндігі көрсетілген. Зерттелуші температуралық интервалда ΔG^0 шамасы оң мәнге ие.

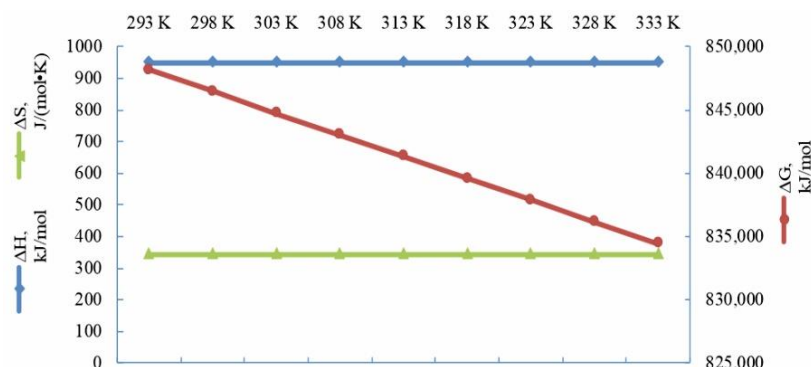


Сурет 3.7 – (3.6) реакция бойынша темір (III) оксидінің сірке қышқылымен әрекеттесу үрдісінің термодинамикалық сипаттамаларына температураның әсері

Кесте 3.6 – (3.6) реакция бойынша термодинамикалық мәндер

T, K	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	ΔG^0 , кДж/моль	K	log(K)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$					
293	-129.129	-1046.666	177.544	2.216E-032	-31.654
298	-133.517	-1061.517	182.815	8.971E-033	-32.047
303	-138.010	-1076.467	188.160	3.632E-033	-32.440
308	-142.589	-1091.456	193.580	1.471E-033	-32.832
313	-147.241	-1106.438	199.074	5.956E-034	-33.225
318	-151.954	-1121.378	204.644	2.412E-034	-33.618
323	-156.721	-1136.250	210.288	9.773E-035	-34.010
328	-161.533	-1151.035	216.006	3.960E-035	-34.402
333	-166.387	-1165.720	221.798	1.606E-035	-34.794

Фосфориттердің құрамындағы кремний диоксидінің сірке қышқылымен әрекеттесу реакциясының (3.7) термодинамикалық ықтималдығы 3.8-сурет және 3.7-кестеде көрсетілген.



Сурет 3.8 – (3.7) реакция бойынша кремний диоксидінің сірке қышқылымен әрекеттесу үрдісінің термодинамикалық сипаттамаларына температураның әсері

Кесте 3.7 – (3.7) реакция бойынша термодинамикалық мәндер

T, K	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	ΔG^0 , кДж/моль	K	log(K)
$\text{SiO}_2 + 4\text{CH}_3\text{COOH} = \text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$					
293	948.758	343.293	848.173	6.011E-152	-151.221
298	948.803	343.446	846.456	4.141E-149	-148.383
303	948.831	343.537	844.739	2.300E-146	-145.638
308	948.843	343.577	843.021	1.041E-143	-142.983
313	948.842	343.575	841.303	3.874E-141	-140.412
318	948.830	343.538	839.585	1.197E-138	-137.922
323	948.809	343.472	837.868	3.097E-136	-135.509
328	948.780	343.381	836.151	6.762E-134	-133.170
333	948.743	343.270	834.434	1.255E-131	-130.901

Кремний диоксиді және сірке қышқылының әрекеттесуі іс жүзінде мүмкін емес, оған дәлел ретінде термодинамикалық талдау нәтижелерінде көрсетілген Гиббс бос энергиясының оң мәндерге ие болуын айтуға болады. Өзінің қасиетіне байланысты кремний құрамдас қосылыстардың әлсіз қышқылдардан бөлек, күкірт, тұз немесе азот қышқылы секілді күшті қышқылдармен әрекеттесуі күрделі жүреді. Себебі, бұл қосылыстың еруі немесе түрленуі тек жоғары температураларда жүзеге асады.

Осылайша, фосфорит пен оның құрамындағы негізгі қосылыстардың сірке қышқылымен әрекеттесуінің термодинамикалық ықтималдылығын айқындау мынадай қорытынды жасауға мүмкіндік береді:

– фторапатит пен темір (III) оксиді сірке қышқылымен әрекеттесу реакциялары Гиббс бос энергиясы шамасының оң мәнге ие болуы салдарынан термодинамикалық тұрғыдан орындалмайды;

– фосфат шикізатының құрамындағы кальций және магний карбонаттары, калий және алюминий оксидтерінің сірке қышқылымен әрекеттесу

ықтималдылығы келесі тізбек бойынша орындалады: $K_2O > MgCO_3 > CaCO_3 > Al_2O_3$. Оған қоса, осы реакциялардағы ΔH^0 шамасы теріс мәндерде болғандықтан бұл реакциялар экзотермиялық сипатқа ие.

3.2 Байыту үрдісінің оңтайлы режимдік көрсеткіштері

Бұл бөлімде жарамдылығы төмен фосфориттер мен фосфор саласының қалдықтарын сіркеқышқылды байыту үрдісінің оңтайлы режимдік көрсеткіштерін анықтау бойынша зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Тәжірибелік зерттеулер үшін ұнтақталған шикізат түрлері қолданылды. 3.1-бөлімде келтірілген термодинамикалық деректерге сүйене отырып, үрдістің температуралық интервалы 293-313 К, байыту уақыты 15-45 мин құрады. (3.2)-(3.5) реакциялар бойынша фосфат шикізаты құрамындағы $CaCO_3$, $MgCO_3$, K_2O , Al_2O_3 қосылыстарын толық ыдыратуға қажетті сірке қышқылының мөлшерін және оның судағы ерігіштігіне (40 г/л) сүйене отырып сұйылтуға қажетті су көлемін есептеу арқылы сұйық/қатты зат = 3/1 қатынасы анықталды. Сондай-ақ, сұйылтылған сірке қышқылының тығыздығы $d=1,030$, рН мәні – 2,33 және $pK_a= 6,2 \cdot 10^{-2}$ құрады. Сұйылтылған қышқыл мен алынған қойыртпақтағы рН мәндері негізінде $[H^+]=10^{-pH}$ өрнегі арқылы концентрация (С, моль/л) есептелінді, кейіннен осы мәндерді қолдана отырып сірке қышқылының байыту үрдісіне жұмсалы деңгейі (α) есептелінді:

$$\alpha = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \cdot 100, \quad (3.1)$$

мұнда C_1 – сұйылтылған сірке қышқылының концентрациясы, моль/л;

C_2 – қойыртпақтың концентрациясы, моль/л.

Осы мәннің негізінде реакция жылдамдығы келесі (3.2) формула бойынша есептелінді:

$$v = \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}, \quad (3.2)$$

мұнда Δn – бастапқы заттардың моль санының өзгеруі, моль;

V – қоспа көлемі, л;

$\Delta \tau$ – уақыт, мин.

Зерттелетін үрдістің тиімділігі P_2O_5 , % бойынша анықталды. P_2O_5 ұлғаю деңгейі, %, келесі өрнек бойынша есептелінді:

$$P_2O_5 \text{ ұД} = \left[\frac{B \cdot b}{P \cdot p} \right] \cdot 100 \quad (3.3)$$

мұнда B – байытылған шикізаттың массасы, г;

b – байытылған шикізаттағы P_2O_5 , %;

P – бастапқы шикізаттың массасы, г;

p – бастапқы шикізаттағы P_2O_5 , %;

Концентраттағы пайдалы құрамның ұлғаюының толықтық дәрежесі, байыту үрдісін жетілдірудің өлшемі ретінде «байытудың тиімділігі» ұғымы пайдаланылды [142]. Бұл көрсеткішті анықтау аналитикалық әдістермен байыту өнімдерінің шығымы және олардағы тиісті құрамдастың мөлшері бойынша тиімділік критерийлерін есептеуге негізделген:

$$E = \frac{P_2O_5 \text{ ұД} \cdot (100 - B)}{100 - A} \quad (3.4)$$

мұнда $P_2O_5 \text{ ұД}$ – P_2O_5 ұлғаю деңгейі, %;

A – бастапқы шикізаттағы P_2O_5 мөлшері, %;

B – байытылған концентраттағы P_2O_5 мөлшері, %.

Сондай-ақ, концентраттағы пайдалы компоненттің құрамы оның бастапқы материалдағы құрамымен салыстырғанда қанша есе артқанын анықтайтын көрсеткіш – шоғырлану дәрежесі (K) есептелінді [142, с. 341]. Концентраттағы пайдалы компонент - P_2O_5 мөлшерінің (B) оның бастапқы шикізаттағы P_2O_5 мөлшеріне (A) қатынасы ретінде анықталады:

$$K = \frac{B}{A}, \quad (3.5)$$

мұнда A – бастапқы шикізаттағы P_2O_5 мөлшері, %;

B – байытылған концентраттағы P_2O_5 мөлшері, %.

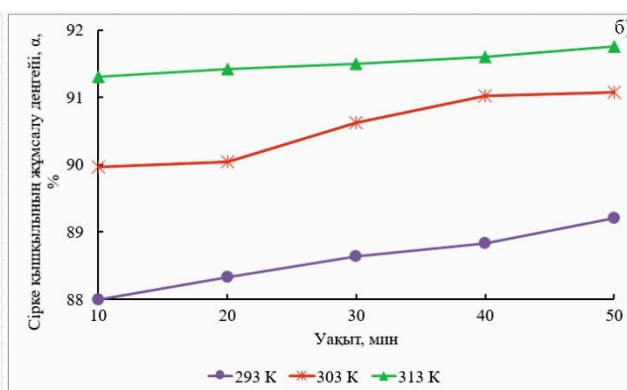
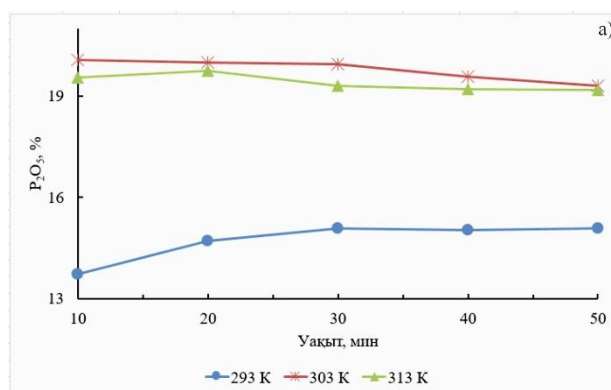
Сірке қышқылымен фосфат-кремнийлі қатпар тастарды байыту бойынша тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері 3.8, 3.9-кестелерде және 3.9-суретте келтірілген.

Кесте 3.8 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сірке қышқылымен байыту бойынша тәжірибелік мәліметтер

Температура, К	Уақыт, мин	pH	C, моль/л	v, моль/л·мин	α, %
293	10	3,251	0,00056104	0,20196	88,00
	20	3,263	0,00054575	0,10136	88,33
	30	3,275	0,00053088	0,06781	88,64
	40	3,282	0,00052239	0,05096	88,83
	50	3,297	0,00050466	0,04094	89,21
303	10	3,329	0,00046881	0,20648	89,97
	20	3,332	0,00046558	0,10332	90,04
	30	3,358	0,00043853	0,06932	90,62
	40	3,377	0,00041975	0,05222	91,02
	50	3,380	0,00041686	0,04180	91,08
313	10	3,391	0,00040644	0,20956	91,31
	20	3,397	0,00040086	0,10490	91,42
	30	3,401	0,00039719	0,07000	91,50
	40	3,406	0,00039264	0,05255	91,60
	50	3,414	0,00038547	0,04211	91,75

Кесте 3.9 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сірке қышқылымен байыту үрдісінің технологиялық көрсеткіштері

Температура, К	Уақыт, мин	P ₂ O ₅ , %	Ерітіндіге өткен P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ ҰД, %	E, %	K
293	10	13,72	-	54,19	53,11	1,14
	20	14,70	-	55,58	53,86	1,22
	30	15,07	-	56,22	54,24	1,25
	40	15,03	-	56,07	54,12	1,25
	50	15,08	-	55,79	53,82	1,26
303	10	20,07	-	74,66	67,79	1,68
	20	20,01	0,23	75,49	68,60	1,67
	30	19,94	0,92	74,40	67,67	1,66
	40	19,57	1,08	73,01	66,71	1,63
	50	19,32	1,26	71,15	65,21	1,61
313	10	19,55	1,21	68,99	63,05	1,63
	20	19,75	1,24	69,48	63,34	1,64
	30	19,31	1,33	68,84	63,10	1,61
	40	19,21	1,57	68,66	63,02	1,60
	50	19,18	1,61	66,97	61,49	1,60



а

б

а – P₂O₅ көрсеткіші ұлғаюының уақытқа тәуелділігі; б – сірке қышқылы жұмсалудың уақытқа тәуелділігі

Сурет 3.9 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сіркеқышқылды байыту кезіндегі

Жүргізілген тәжірибелік зерттеулер бойынша алынған деректерге сай, фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сіркеқышқылды байыту үрдісінде 303 К және 10-30 мин уақыт кезінде жалпы P₂O₅ көрсеткіші сәйкесінше 20,07-19,94% жеткенімен, P₂O₅ ұлғаю деңгейі 20 мин, 303 К кезінде – 75,49% құраған. Температура мен уақытты әрі қарай арттыру үрдіске кері әсер етіп, жалпы P₂O₅ шығымы төмендеген. 3.9(б) суреттен де температураны тағы 10 градусқа, ал уақытты 40-50 мин ұзартқанда P₂O₅ шығымы да, P₂O₅ ұлғаю деңгейі де төмендегенін байқауға болады. Оған қоса, уақытты ұзартқан сайын реакция жылдамдығының да бәсеңдегені көрсетілген [143, 144].

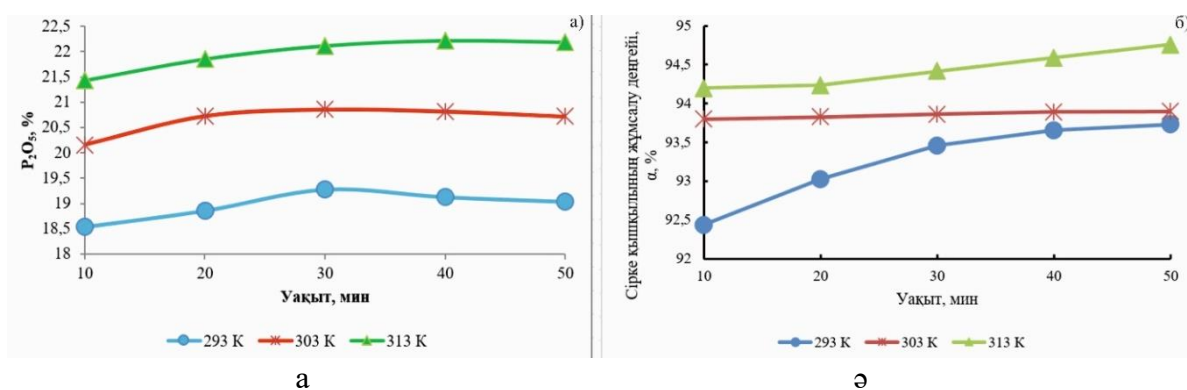
Сірке қышқылымен Ақжар кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін байыту бойынша тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері 3.10-3.11-кестелерде және 3.10-суретте келтірілген.

Кесте 3.10 – Ақжар кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылымен байыту бойынша тәжірибелік мәліметтер

Температура, К	Уақыт, мин	pH	C, моль/л	v, моль/л·мин	α, %
293	10	3,452	0,00035318	0,18300	92,44
	20	3,487	0,00032583	0,09208	93,03
	30	3,515	0,00030549	0,06167	93,46
	40	3,528	0,00029648	0,04635	93,66
	50	3,533	0,00029308	0,03711	93,73
303	10	3,538	0,00028973	0,18569	93,80
	20	3,540	0,00028840	0,09287	93,83
	30	3,542	0,00028707	0,06193	93,86
	40	3,544	0,00028575	0,04646	93,89
	50	3,545	0,00028510	0,03717	93,90
313	10	3,567	0,00027101	0,18648	94,20
	20	3,570	0,00026915	0,09328	94,24
	30	3,584	0,00026061	0,06230	94,42
	40	3,597	0,00025292	0,04681	94,59
	50	3,611	0,00024490	0,03751	94,76

Кесте 3.11 – Ақжар кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылымен байыту үрдісінің технологиялық көрсеткіштері

Температура, К	Уақыт, мин	P ₂ O ₅ , %	Ерітіндіге өткен P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ ҰД, %	E, %	K
293	10	18,54	-	56,71	54,16	1,26
	20	18,86	-	57,77	54,96	1,28
	30	19,28	-	58,64	55,50	1,31
	40	19,13	-	58,45	55,42	1,29
	50	19,04	-	58,32	55,36	1,29
303	10	20,16	-	63,54	59,48	1,37
	20	20,73	-	64,33	59,79	1,40
	30	20,86	-	65,04	60,35	1,41
	40	20,82	-	65,20	60,53	1,41
	50	20,72	0,19	65,11	60,52	1,40
313	10	21,43	0,37	68,71	63,30	1,45
	20	21,85	0,41	69,06	63,28	1,48
	30	22,11	0,34	70,82	64,68	1,50
	40	22,21	0,37	71,56	65,27	1,51
	50	22,18	0,32	70,67	64,48	1,50



а – P₂O₅ көрсеткіші ұлғаюының уақытқа тәуелділігі; ә – сірке қышқылы жұмсалудегейінің уақытқа тәуелділігі

Сурет 3.10 – Ақжар кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін сіркеқышқылды байыту кезіндегі

Ақжар фосфориттерін байыту үрдісі барысында реакция температурасын арттыру реакция жылдамдығы мен сірке қышқылының жұмсалудегейінің (α) ұлғаюына әсер ететіндігі анықталған. Осылайша, температура мен уақытты ұлғайтқанда P₂O₅ және P₂O₅ ҰД көрсеткіштері де артады. Дегенмен, 313К және 20-30 минуттарда ұлғайып, 40 минутта максималды мәнге ие болады, кейіннен 50 мин уақытта бұл көрсеткіш кеми түседі немесе өзгеріссіз қалады. Бұл жағдаят аталған көрсеткіштерде тепе-теңдіктің орнатылуы немесе қойыртпақтың ішінде доломит пен сірке қышқылын әрекеттестіру нәтижесінде түзілген кальций (магний) ацетаттарының үрдісті әрі қарай жүргізуге тежеуші болатындығымен түсіндіруге болады.

Егер фосфат-кремнийлі қатпар тастарда P₂O₅ және P₂O₅ ҰД көрсеткіштері 303К және 20-30 мин максималды мәнге ие болса, Ақжар фосфориттері үшін аталған көрсеткіштер 313К температурада жеткен. Бұл екі шикізат түрінің химиялық/минералогиялық құрамына тікелей байланысты. Себебі, фосфат-кремнийлі қатпар тастарға қарағанда Ақжар фосфориттерінде карбонатты қосылыстардың мөлшері біршама артық, демек осы қосылыстарды толық ыдыратуға жұмсалатын температура мен уақыт та артатыны мәлім.

Сірке қышқылымен Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін байыту бойынша тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері 3.12, 3.13-кестелерде және 3.11-суретте келтірілген.

Кесте 3.12 – Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылымен байыту бойынша тәжірибелік мәліметтер

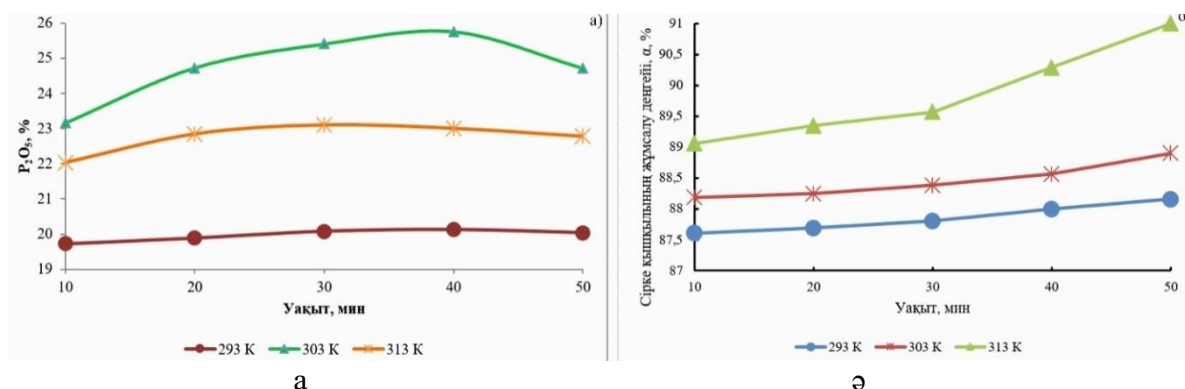
Температура, К	Уақыт, мин	pH	C, моль/л	v, моль/л·мин	α, %
1	2	3	4	5	6
293	10	2,877	0,0013273	0,21354	87,61
	20	2,880	0,0013182	0,10687	87,69
	30	2,884	0,0013061	0,07134	87,81
	40	2,891	0,0012852	0,05362	88,00
	50	2,897	0,0012676	0,04297	88,16

3.12-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
303	10	2,898	0,0012647	0,21496	88,19
	20	2,900	0,0012589	0,10755	88,25
	30	2,905	0,0012445	0,07180	88,38
	40	2,912	0,0012246	0,05397	88,57
	50	2,925	0,0011885	0,04333	88,90
313	10	2,931	0,0011721	0,21708	89,06
	20	2,943	0,0011402	0,10889	89,35
	30	2,952	0,0011168	0,07277	89,57
	40	2,983	0,0010399	0,05502	90,29
	50	3,016	0,0009638	0,04436	91,00

Кесте 3.13 – Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылымен байыту үрдісінің технологиялық көрсеткіштері

Температура, К	Уақыт, мин	P ₂ O ₅ , %	Ерітіндіге өткен P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ ҰД, %	E, %	K
293	10	19,73	-	49,41	48,07	1,12
	20	19,89	-	52,15	50,63	1,13
	30	20,08	-	53,22	51,55	1,14
	40	20,13	-	54,27	52,53	1,15
	50	20,04	-	54,11	52,44	1,14
303	10	23,16	-	62,84	58,52	1,32
	20	24,73	-	63,99	58,38	1,41
	30	25,41	-	65,58	59,29	1,45
	40	25,76	-	66,60	59,93	1,47
	50	24,72	1,12	65,21	59,50	1,41
313	10	22,03	1,53	55,71	52,65	1,25
	20	22,85	1,76	56,14	52,49	1,30
	30	23,11	2,19	58,10	54,14	1,32
	40	23,01	2,58	57,88	54,01	1,31
	50	22,78	2,91	56,03	52,44	1,30



а – P₂O₅ көрсеткіші ұлғаюының уақытқа тәуелділігі; ә – сірке қышқылы жұмсалудың деңгейінің уақытқа тәуелділігі

Сурет 3.11 – Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін сіркеқышқылды байыту кезіндегі

Шилісай фосфориттерін байыту үрдісінде P_2O_5 , P_2O_5 ҰД және Е (байытудың тиімділігі) көрсеткіштерінің жоғарғы мәні 303 К және 30-40 мин жеткен. Реакция температурасын әрі қарай арттыру үрдіс барысында қойыртпақтың белсенді көбіктенуі және фильтратқа фосфор ангидридінің біршама бөлігінің өтуі ықпал етті. Бұл жағдай осы шикізат түрінің химиялық және минералогиялық, сондай-ақ фазалық құрамында айтарлықтай өзгешіліктер болуымен сипатталады. Себебі, фосфат-кремнийлі қатпар тастар мен Ақжар фосфориттері ұсақ дәнді фосфориттер қатарында болса, Шилісай фосфориттері балдырлы (желваковый) түріне жатады. 2.2.3-бөлімде көрсетілген мәліметтерде осы фосфориттердің кристалдық торында PO_4^{3-} фосфат тобының біршама бөлігі карбонат CO_3^{2-} тобымен изоморфты түрде алмастырылған, сондықтан оның құрамында фторкарбонатапатит – 64,10% құрайды. Яғни, осы карбонат топтарының фосфориттің кристалдық торында кездесуі жоғарыда аталған өзгерістердің орындалуына тікелей байланысты екенін айтуға болады.

Осылайша, үш шикізат түрін сірке қышқылының көмегімен байыту үрдісінің анықталған оңтайлы режимдік көрсеткіштері 3.14-кестеде көрсетілген.

Кесте 3.14 – Байыту үрдісінің анықталған оңтайлы режимдік көрсеткіштері

Шикізат	Қ:С	P_2O_5 , %	Температура, $^{\circ}C$	Уақыт, мин	P_2O_5 ҰД, %	Е, %	К
Фосфат-кремнийлі қатпар тастар	1:3	20,04	20-30	20-30	75,07	68,19	1,67
Ақжар		22,19	30-40	30-40	71,19	64,77	1,50
Шилісай		25,58	30-40	30-40	66,09	59,71	1,46

Анықталған оңтайлы режимдік параметрлер фосфат-кремнийлі қатпар тастар түріндегі техногендік қалдықтарды және фосфат компоненті бойынша төмен сұрыпты фосфориттерді сірке қышқылымен байытуға мүмкіндік береді. Жарамдылығы төмен фосфориттерді байыту бойынша жасалынған басқа да зерттеулерде [105, р. 1459; 107, р. 41; 114, р. 9859580-1; 121, р. 96; 145] сіркеқышқылды байыту үрдісінің ұзақтығы 40-60 мин, ал үрдістің температурасы 20-70 $^{\circ}C$ аралығында зерттелінсе, үрдістің ұзақтығы 40 мин және температурасын 40 $^{\circ}C$ асырғанда P_2O_5 мөлшері мен өнім шығымы секілді көрсеткіштер өзгеріссіз қалады. Аталған мәліметтер қазақстандық фосфориттерді байыту бойынша зерттеулердегі мәліметтермен тұспа-тұс келеді және жүргізілген зерттеулердің біркелкілігін көрсетеді. Осы жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде пайдалы модельге патент алынды (Қосымша А).

3.3 Тәжірибелік мәліметтерді кинетикалық өңдеу

Сұйық-қатты заттардың гетерогенді реакциялары бірқатар химиялық және гидрометаллургиялық процестерде өнеркәсіптік қолдану үшін үлкен

қызығушылық тудырады. Бұл үрдістер үшін химиялық реакторлардың сәтті және тиімді жұмысы, әдетте, кинетикалық мәліметтерге негізделген. Сірке қышқылын қолдана отырып, фосфориттердегі карбонаттарды селективті шаймалаудағы кинетикалық параметрлер мен жылдамдықты реттеу кезеңін анықтау үшін тәжірибелік мәліметтерді гетерогенді реакцияларға тән кинетикалық модельге [2.2] сәйкес талдауға болады. Тәжірибелік деректердің кинетикалық өңделуінің сенімділігі статистикалық және графикалық әдістермен тексерілді. Фосфат-кремнийлі қатпар тастар, Ақжар және Шилісай кен орындарының төменсұрыпты фосфориттерін байыту үрдістері бойынша алынған тәжірибелік мәліметтерді өңдеу нәтижелері 3.15, 3.16, 3.17-кестелерде және 3.12-суретте келтірілген.

Кесте 3.15 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды байыту үрдісі бойынша алынған тәжірибелік мәліметтерді өңдеу нәтижелері

Температура, К	τ , мин	$\sqrt{\tau}$	α (бірлік үлестер)	$1-\alpha$	$\sqrt[3]{1-\alpha}$	$1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$
293	10	3,16	0,8800	0,1200	0,493242	0,506758
	20	4,47	0,8833	0,1167	0,488679	0,511321
	30	5,47	0,8864	0,1136	0,484313	0,515687
	40	6,32	0,8883	0,1117	0,481598	0,518402
	50	7,07	0,8921	0,1079	0,476073	0,523927
303	10	3,16	0,8997	0,1003	0,464623	0,535377
	20	4,47	0,9004	0,0996	0,463539	0,536461
	30	5,47	0,9062	0,0938	0,454361	0,545639
	40	6,32	0,9102	0,0898	0,447808	0,552192
	50	7,07	0,9108	0,0892	0,446809	0,553191
313	10	3,16	0,9131	0,0869	0,442935	0,557065
	20	4,47	0,9142	0,0858	0,441058	0,558942
	30	5,47	0,9150	0,0850	0,439683	0,560317
	40	6,32	0,9160	0,0840	0,437952	0,562048
	50	7,07	0,9175	0,0825	0,435329	0,564671

Кесте 3.16 – Ақжар кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін байыту үрдісі бойынша алынған тәжірибелік мәліметтерді өңдеу нәтижелері

Температура, К	τ , мин	$\sqrt{\tau}$	α (бірлік үлестер)	$1-\alpha$	$\sqrt[3]{1-\alpha}$	$1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$
1	2	3	4	5	6	7
293	10	3,16	0,9244	0,0756	0,422838	0,577162
	20	4,47	0,9303	0,0697	0,411539	0,588461
	30	5,47	0,9346	0,0654	0,402896	0,597104
	40	6,32	0,9366	0,0634	0,398746	0,601254
	50	7,07	0,9373	0,0627	0,397273	0,602727
303	10	3,16	0,9380	0,0620	0,395789	0,604211
	20	4,47	0,9383	0,0617	0,395150	0,604850
	30	5,47	0,9386	0,0614	0,394508	0,605492
	40	6,32	0,9389	0,0611	0,393865	0,606135
	50	7,07	0,9390	0,0610	0,393650	0,606350

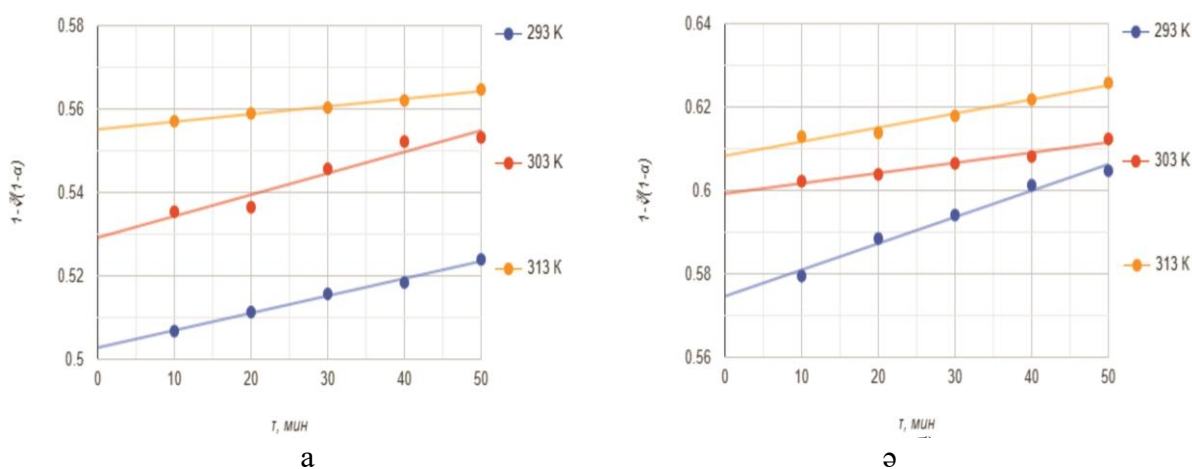
3.16-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7
313	10	3,16	0,9420	0,0580	0,387088	0,612912
	20	4,47	0,9424	0,0576	0,386196	0,613804
	30	5,47	0,9442	0,0558	0,382130	0,617870
	40	6,32	0,9459	0,0541	0,378209	0,621791
	50	7,07	0,9476	0,0524	0,374206	0,625794

Кесте 3.17 – Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттерін байыту үрдісі бойынша алынған тәжірибелік мәліметтерді өңдеу нәтижелері

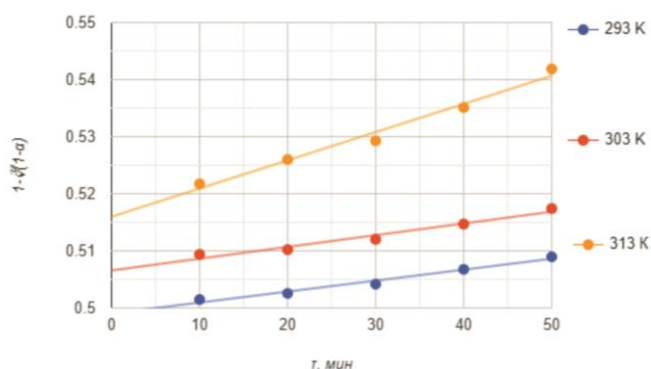
Температура, К	τ , мин	$\sqrt{\tau}$	α (бірлік үлестер)	$1-\alpha$	$\sqrt[3]{1-\alpha}$	$1-\sqrt[3]{1-\alpha}$
293	10	3,16	0,8761	0,1239	0,498529	0,501471
	20	4,47	0,8769	0,1231	0,497454	0,502546
	30	5,47	0,8781	0,1219	0,495832	0,504168
	40	6,32	0,8800	0,1200	0,493242	0,506758
	50	7,07	0,8816	0,1184	0,491040	0,508960
303	10	3,16	0,8819	0,1181	0,490625	0,509375
	20	4,47	0,8825	0,1175	0,489793	0,510207
	30	5,47	0,8838	0,1162	0,487980	0,512020
	40	6,32	0,8857	0,1143	0,485306	0,514694
	50	7,07	0,8890	0,1110	0,480590	0,519410
313	10	3,16	0,8906	0,1094	0,478269	0,521731
	20	4,47	0,8935	0,1065	0,474005	0,525995
	30	5,47	0,8957	0,1043	0,470719	0,529281
	40	6,32	0,9029	0,1071	0,474894	0,535106
	50	7,07	0,9100	0,0900	0,448140	0,551860

3.15-3.17-кестелердің негізінде $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau^{1/2})$ тәуелділік графиктері тұрғызылды (3.12-сурет).



а – фосфат-кремнийлі қатпар тастар; ә – Акжар фосфориттері;

Сурет 3.12 – $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau^{1/2})$ тәуелділік графиктері, парақ 1



б

б – Шилісай фосфориттері

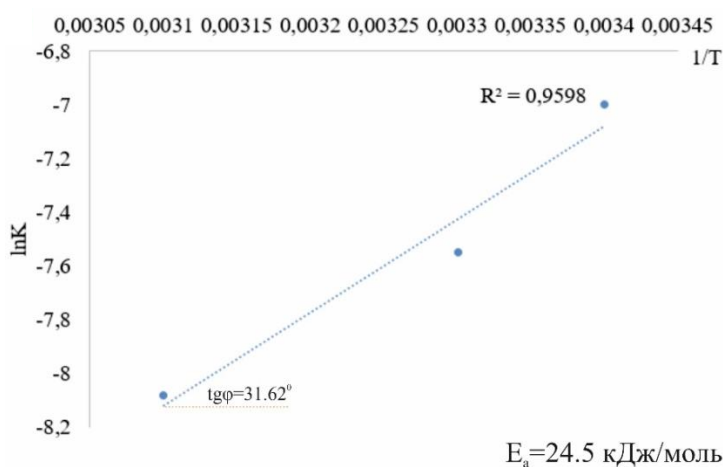
Сурет 3.12, парақ 2

3.12-суретте көрсетілген абсцисса осіне түзу бұрыштардың тангенстері бойынша реакция жылдамдығының константалары есептелінді (3.18-кесте).

Кесте 3.18 – Есептелінген реакция жылдамдығының константалары

Температура, К	Жылдамдық константалары, мин ⁻¹		
	фосфат-кремнийлі қатпар тастар	Ақжар фосфориттері	Шилісай фосфориттері
293	0,0009330	0,0008213	0,0005855
303	0,0006401	0,0008168	0,0004062
313	0,0001700	0,0008022	0,0003082

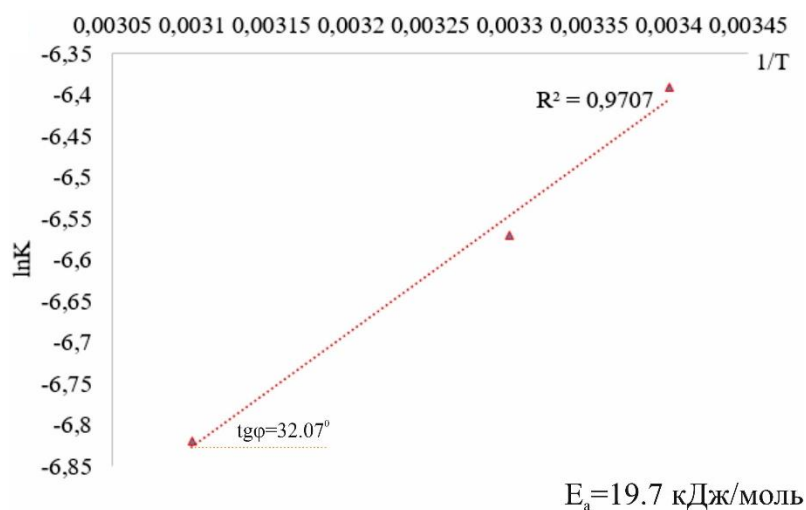
Анықталған жылдамдық константаларын логаримфдеу негізінде графикалық әдіс арқылы үш шикізат түрлерін байыту үрдістерінің «болжамды» активтендіру энергиясы есептеу үшін $\ln k = f(1/T)$ тәуелділік графиктері тұрғызылды (3.13-сурет).



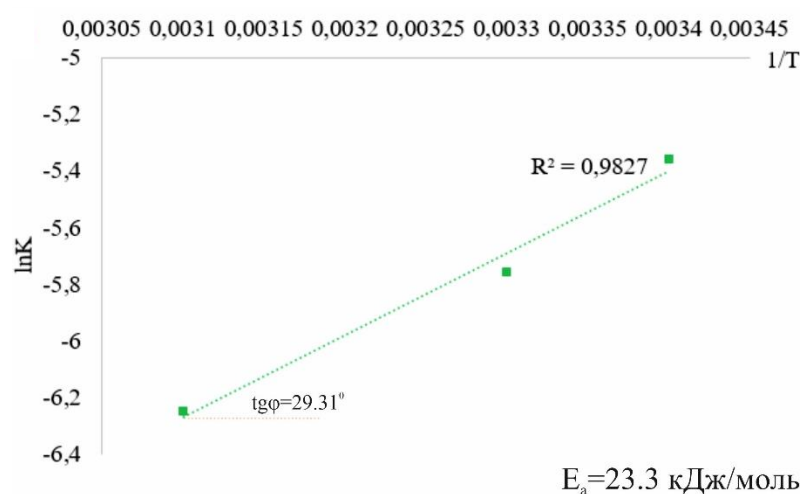
а

а – фосфат-кремнийлі қатпар тастар

Сурет 3.13 – $\ln k = f(1/T)$ тәуелділік графигі, парақ 1



ә



б

ә – Акжар фосфориттері; б – Шилісай фосфориттері

Сурет 3.13, парақ 2

Сұйық-қатты реакция жүйесінде реакция жылдамдығы келесі кезеңдердің бірімен реттелуі мүмкін: сұйық қабат арқылы диффузия, реакция нәтижесінде түзілетін аралық өнім қабаты арқылы диффузия немесе әрекеттеспеген бөлшектердің ядро бетіндегі химиялық реакция [146]. Зерттелуші үрдістер үшін «болжамды» активтендіру энергиясы мынадай шамаларға ие болды: фосфат-кремнийлі қатпар тастарды байыту үшін – 24,5 кДж/моль; Акжар төмен сұрыпты фосфориттерін байыту үшін – 19,7 кДж/моль; Шилісай төмен сұрыпты фосфориттерін байыту үшін – 23,3 кДж/моль. Осылайша, үш шикізат түрлерін байыту үрдістерінің есептелген «болжамды» активтендіру энергиясы мәндері зерттелуші үрдістің сыртқы диффузиялық аймақта жүретіндігін айқындайды [147]. Сондай-ақ, осы мәліметтерді растау мақсатында Pilling-Bedworth қатынасы [148] келесі өрнекке сәйкес есептелінді:

$$PB_{ratio} = 2 \frac{M_{Ca(CH_3COO)_2} / d_{Ca(CH_3COO)_2}}{M_{Ca_5(PO_4)_3F} / d_{Ca_5(PO_4)_3F}} \quad (3.6)$$

мұнда 2 – кальций ацетатының молекула саны;

$M_{Ca(CH_3COO)_2}$ – кальций ацетатының молекулалық массасы;

$d_{Ca(CH_3COO)_2}$ – кальций ацетатының тығыздығы;

$M_{Ca_5(PO_4)_3F}$ – фторапатиттің молекулалық массасы;

$d_{Ca_5(PO_4)_3F}$ – фторапатиттің тығыздығы.

Есептеулер нәтижесінде PB_{ratio} мәні 1,24 тең және сәйкесінше бұл шама $2,5 \geq PB_{ratio} \geq 1$ аралығында жататындықтан реакция барысында түзілетін ацетат тұздары зерттелуші үрдіске айтарлықтай диффузиялық кедергі келтіретінін көрсетеді.

3.4 Тәжірибелік деректерді статистикалық және математикалық өңдеу нәтижелері

Ең кіші квадраттар әдісі (ЕККӨ) регрессия тендеуінің параметрлерін ең жақсы (тыңғылықты, тиімді және объективті емес) бағалауды береді. Бірақ кездейсоқ мүше (ε) және тәуелсіз айнымалыға (x) қатысты белгілі бір алғышарттар орындалған жағдайда ғана орындалады. Формалды түрде ЕККӨ критерийін келесідей жазуға болады:

$$S = \sum (y_i - y_i^*)^2 \rightarrow \min \quad (3.7)$$

Қалыпты тендеулер жүйесі:

$$\begin{aligned} a \cdot n + b \cdot \sum x &= \sum y \\ a \cdot \sum x + b \cdot \sum x^2 &= \sum y \cdot x \end{aligned} \quad (3.8)$$

Регрессия параметрлерін есептеу үшін есептеу 3.19-кестесін құрылады.

Кесте 3.19 – Регрессия параметрлерін есептеуге қажетті мәліметтер кестесі

Тәж. №	x (pH)	y (v)	x^2	y^2	$x \cdot y$
1	3.332	0.1393	11.1022	0.01941	0.4643
2	3.394	0.1413	11.5192	0.01998	0.4797
3	3.313	0.1386	10.976	0.01921	0.4592
4	3.324	0.139	11.049	0.01932	0.4621
5	3.381	0.1409	11.4312	0.01986	0.4765
6	3.219	0.1347	10.362	0.01815	0.4336
7	3.336	0.1394	11.1289	0.01944	0.4651
8	3.262	0.1366	10.6406	0.01866	0.4456
Жалпы	26.561	1.11	88.2091	0.154	3.6861

Ұсынылған тәжірибелік деректер үшін тендеулер жүйесі келесідей:

$$\begin{aligned}8a + 26.561 \cdot b &= 1.11 \\26.561 \cdot a + 88.209 \cdot b &= 3.686\end{aligned}$$

Жүйенің (3.8) теңдеуін (-3.32) көбейтіп, алгебралық қосу әдісімен шешілетін жүйе алынады:

$$\begin{aligned}-26.561a - 88.183 b &= -3.685 \\26.561 \cdot a + 88.209 \cdot b &= 3.686\end{aligned}$$

Нәтижесінде:

$$0.026 \cdot b = 0.00102$$

Осыдан $b = 0.03779$ (3.8) теңдеуінен «а» анықталады:

$$\begin{aligned}8a + 26.561 \cdot b &= 1.11 \\8a + 26.561 \cdot 0.03779 &= 1.11 \\8a &= 0.106 \\a &= 0.01326\end{aligned}$$

Осылайша, регрессияның эмпирикалық коэффициенттері алынады:

$$b=0.03779, a=0.01326$$

Регрессия теңдеуі (эмпирикалық регрессия теңдеуі):

$$y = 0.03779 x + 0.01326$$

a және b регрессиясының эмпирикалық коэффициенттері тек β_i теориялық коэффициенттерін бағалау болып табылады, ал теңдеудің өзі қарастырылатын айнымалылардың тәртібіндегі жалпы тенденцияны ғана көрсетеді.

Регрессия теңдеуінің параметрлері.

Іріктелген орташа мәліметтер

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{\sum x_i}{n} = \frac{26.561}{8} = 3.32 \\ \bar{y} &= \frac{\sum y_i}{n} = \frac{1.11}{8} = 0.139 \\ \overline{xy} &= \frac{\sum x_i y_i}{n} = \frac{3.69}{8} = 0.461\end{aligned}$$

Іріктелген дисперсиялар:

$$S^2(x) = \frac{\sum x_i^2}{n} - \bar{x}^2 = \frac{88.21}{8} - 3.32^2 = 0.0029$$

$$S^2(y) = \frac{\sum y_i^2}{n} - \bar{y}^2 = \frac{0.15}{8} - 0.139^2 = 4.0E-6$$

Ортақвадраттық ауытқу:

$$S(x) = \sqrt{S^2(x)} = \sqrt{0.0029} = 0.0539$$

$$S(y) = \sqrt{S^2(y)} = \sqrt{4.0E-6} = 0.00204$$

Корреляция коэффициентін формула бойынша жүйелік теңдеуді тікелей шешпей табуға болады:

$$b = \frac{\overline{x \cdot y} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{S^2(x)} = \frac{0.461 - 3.32 \cdot 0.139}{0.0029} = 0.03779$$

Корреляция коэффициентті. Ковариация.

$$\text{cov}(x,y) = \overline{x \cdot y} - \bar{x} \cdot \bar{y} = 0.461 - 3.32 \cdot 0.139 = 0.00011$$

Байланыс тығыздығы есептелінеді. Мұндай көрсеткіш ретінде келесі формула бойынша есептелінген корреляцияның іріктемелі сызықтық коэффициенті болып табылады:

$$r_{xy} = \frac{\overline{x \cdot y} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{S(x) \cdot S(y)} = \frac{0.461 - 3.32 \cdot 0.139}{0.0539 \cdot 0.00204} = 0.998$$

Сызықтық корреляция коэффициенті -1-ден +1-ге дейінгі мәндерді қабылдайды. Белгілер арасындағы байланыс әлсіз және күшті (тығыз) болуы мүмкін. Олардың критерийлері Чеддок шкаласы бойынша бағаланады:

- $0.1 < r_{xy} < 0.3$: әлсіз;
- $0.3 < r_{xy} < 0.5$: орташа;
- $0.5 < r_{xy} < 0.7$: елеулі;
- $0.7 < r_{xy} < 0.9$: жоғары;
- $0.9 < r_{xy} < 1$: аса жоғары.

Көрсетілген деректерді өңдеу негізінде Y белгісі мен X факторының арасындағы байланыс жоғары және тік. Сонымен қатар, сызықтық жұптық корреляция коэффициентін b регрессия коэффициенті арқылы анықтауға болады:

$$r_{x,y} = b \cdot \frac{S(x)}{S(y)} = 0.0378 \cdot \frac{0.0539}{0.00204} = 0.998$$

Корреляция коэффициентінің маңыздылығы:

Мынадай гипотезалар ұсылынады:

$H_0: r_{xy} = 0$, ауыспалылар арасында сызықтық байланыс жоқ.

$H_1: r_{xy} \neq 0$, ауыспалылар арасында сызықтық байланыс бар.

α мәні деңгейінде бәсекелес $H_1 \neq 0$ гипотезасымен қалыпты Екі өлшемді кездейсоқ шаманың корреляциясының жалпы коэффициентінің нөлге тең екендігі туралы нөлдік гипотезаны тексеру үшін критерийдің бақыланатын мәнін есептеу керек (кездейсоқ қатенің мәні)

$$t_{\text{набл}} = r_{xy} \frac{\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2_{xy}}}$$

және Стьюденттің сыни бөлу нүктелерінің кестесі, берілген маңыздылық деңгейі және $k = n-2$ еркінділік дәрежелерінің саны бойынша екі жақты сыни аймақтың $t_{\text{крит}}$ сыни нүктелерін анықтауға болады. Егер $t_{\text{набл}} < t_{\text{крит}}$ негізінде нөлдік гипотезаны қабылдамайды, сондықтан $|t_{\text{набл}}| > t_{\text{крит}}$ – нөлдік гипотеза қабылданбайды:

$$t_{\text{набл}} = 0.998 \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{1-0.998^2}} = 35.77$$

Стьюдент кестесі бойынша мәнділік деңгейі $\alpha=0.05$ тең және еркіндік дәрежелері $k=6$ анықталады $t_{\text{крит}}$:

$$t_{\text{крит}}(n-m-1; \alpha/2) = t_{\text{крит}}(6; 0.025) = 2.969$$

мұнда $m = 1$ - түсіндірме айнымалылар саны.

Егер $|t_{\text{набл}}| > t_{\text{крит}}$ болса, онда корреляция коэффициентінің алынған мәні маңызды деп танылады (корреляция коэффициентінің нөлге теңдігін растайтын нөлдік гипотеза қабылданбайды).

Сондықтан $|t_{\text{набл}}| > t_{\text{крит}}$ болғанда, онда корреляция коэффициентінің 0 теңдігі туралы гипотеза қабылданбайды. Басқаша айтқанда, корреляция коэффициенті статистикалық маңызды.

Жұптасқан сызықтық регрессияда $t_r^2 = t_b^2$ содан кейін регрессия мен корреляция коэффициенттерінің маңыздылығы туралы гипотезаларды тексеру сызықтық регрессия теңдеуінің маңыздылығы туралы гипотезаны тексеруге тең болады.

Корреляция коэффициенті үшін аралық бағалау (сенімділік аралығы):

$$\left(r - t_{\text{крит}} \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}}; r + t_{\text{крит}} \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}} \right)$$

Корреляция коэффициенті үшін сенімділік аралығы:

$$(0.998 - 2.969\sqrt{\frac{1-0.998^2}{8-2}}; 0.998 + 2.969\sqrt{\frac{1-0.998^2}{8-2}}) r \in (0.915; 1)$$

Регрессия теңдеуі (регрессия теңдеуін бағалау):

$$y_x = r_{xy} \cdot \frac{\bar{x} - \bar{x}}{S(x)} \cdot S(y) + \bar{y} = 0.998 \frac{x - 3.32}{0.0539} 0.00204 + 0.139 = 0.0378x + 0.0133$$

Сызықтық регрессия теңдеуі $y = 0.0378x + 0.0133$.

Сызықтық регрессия теңдеуінің коэффициенттеріне статистикалық мағына беруге болады.

Регрессия коэффициенті $b=0.0378$ оның өлшем бірлігіне x факторы шамасының жоғарылауымен немесе төмендеуімен нәтижелі көрсеткіштің орташа өзгеруін (y өлшем бірлігінде) көрсетеді. Бұл мысалда 1 бірлікке өсумен y орташа есеппен 0.0378-ге артады.

$a=0.0133$ коэффициенті y болжамды деңгейін формальды түрде көрсетеді, бірақ егер $x=0$ үлгі мәндеріне жақын болса ғана.

Бірақ егер $x=0$ x үлгі мәндерінен алыс болса, онда сөзбе-сөз түсіндіру дұрыс емес нәтижелерге әкелуі мүмкін, тіпті регрессия сызығы байқалған үлгінің мәндерін дәл сипаттаса да, солға немесе оңға экстраполяция кезінде де кепілдік жоқ.

Регрессия теңдеуінде тиісті x мәндерін алмастыра отырып, әр бақылау үшін $y(x)$ тиімді көрсеткіштің тураланған(болжанған) мәндерін анықтауға болады.

y және x арасындағы байланыс b регрессия коэффициентінің белгісін анықтайды (егер > 0 болса – тікелей байланыс, әйтпесе - кері). Ұсынылған мысалда байланыс тікелей.

Икемділік коэффициенті:

Регрессия коэффициенттерін (b мысалында) тиімді индикатор мен x факторының өлшем бірліктерінде айырмашылық болған жағдайда факторлардың тиімді белгіге әсерін тікелей бағалау үшін қолдану қажет емес.

Осы мақсаттар үшін икемділік коэффициенттері мен бета коэффициенттері есептеледі.

Орташа икемділік коэффициенті E x факторы өзінің орташа мәнінен 1% өзгерген кезде орташа мәнінен y нәтижесі қанша пайызға өзгертетінін көрсетеді.

Икемділік коэффициенті мынадай формула бойынша:

$$E = \frac{\partial y}{\partial x} \frac{x}{y} = b \frac{\bar{x}}{\bar{y}}$$

$$E = 0.0378 \frac{3.32}{0.139} = 0.904$$

Икемділік коэффициенті 1-ден аз. Сондықтан X 1% өзгерген кезде Y 1%-дан аз өзгереді. Басқаша айтқанда- X -тің Y -ге әсері маңызды емес.

Бета – коэффициент:

Бета-коэффициенті орташа квадраттық ауытқу шамасының қай бөлігі факторлық белгі тұрақты деңгейде бекітілген басқа тәуелсіз айнымалылардың мәні және орташа квадраттық ауытқу шамасына өзгерген кезде тиімді белгінің орташа мәні өзгередінің көрсетеді:

$$\beta_j = b_j \frac{S(x)}{S(y)} = 0.0378 \frac{0.0539}{0.00204} = 0.998$$

Яғни, x -тің ортаквадраттық ауытқу мәнінің S_x өлшеміне ұлғаюы y орташа мәнінің ортаквадраттық ауытқу мәнінің S_y 99.8%-ға өсуіне әкеледі.

Жуықтау қателігі:

Абсолюттік жуықтау қателігінің көмегімен регрессия теңдеуінің сапасы бағаланады. Орташа жуықтау қателігі - есептік мәндердің нақты мәндерден орташа ауытқуы:

$$\bar{A} = \frac{\sum |y_i - y_x| : y_i}{n} 100\%$$

Жуықтау қателігінің 5-7% шамасында болуы бастапқы деректерге регрессия теңдеуінің дұрыс таңдалғанын көрсетеді.

$$\bar{A} = \frac{0.00751}{8} 100\% = 0.0939\%$$

Орташа алғанда, есептік мәндер нақты мәндерден 0.0939% ауытқиды. Жуықтау қателігі 7%-дан аз болғандықтан, бұл теңдеуді регрессия ретінде пайдалануға болады.

Эмпирикалық корреляциялық қатынас:

Эмпирикалық корреляциялық қатынас байланыстың барлық формалары үшін есептеледі және тәуелділіктің тығыздығын өлшеуге қызмет етеді және $[0;1]$ аралығындағы мәндерді қабылдайды:

$$\eta = \sqrt{\frac{\sum (\bar{y} - y_x)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

$$\eta = \sqrt{\frac{3.3E-5}{3.3E-5}} = 0.995$$

мұнда $\sum (\bar{y} - y_x)^2 = 3.3E-5 - 0 = 3.3E-5$

Корреляция индексі:

Сызықтық регрессия үшін корреляция индексі корреляция коэффициентіне $r_{xy} = 0.998$ тең. Алынған мән x факторының y -ге айтарлықтай әсер ететіндігін көрсетеді. Тәуелділіктің кез-келген формасы үшін байланыс тығыздығы бірнеше корреляция коэффициентінің көмегімен анықталады:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum(y_i - y_x)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2}}$$

Бұл коэффициент әмбебап болып табылады, өйткені ол байланыс тығыздығы мен модельдің дәлдігін көрсетеді, сонымен қатар айнымалы байланыстың кез-келген түрінде де қолданыла алады. Бір факторлы корреляция моделін құру кезінде бірнеше корреляция коэффициенті жұптық корреляция коэффициентіне r_{xy} тең болады.

Анықтау коэффициенті:

Корреляция коэффициентінің квадраты (көпше) факторлық атрибуттың өзгеруімен түсіндірілген тиімді атрибуттың өзгеру үлесін көрсететін анықтау коэффициенті деп аталады. Көбінесе анықтау коэффициентін түсіндіре отырып, ол пайызбен көрсетіледі:

$$R^2 = 0.998^2 = 0.9953$$

яғни 99.53% жағдайда x өзгеруі y өзгеруіне әкеледі. басқаша айтқанда - регрессия теңдеуін таңдау дәлдігі жоғары. Қалған 0.47% y өзгерістері модельде ескерілмеген факторлармен түсіндіріледі (сонымен қатар спецификация қателері). Регрессия параметрлерінің сапасын бағалау үшін келесідей есептеу кестесі құрылады (3.20-кесте):

Кесте 3.20 – Регрессия параметрлерінің сапасын бағалау үшін таңдалынған тәжірибелік деректер

x	y	$y(x)$	$(y_i - y_{opt})^2$	$(y - y(x))^2$	$ y - y_x : y$
3.332	0.139	0.139	0	0	0.00101
3.394	0.141	0.142	7.0E-6	0	0.00135
3.313	0.139	0.138	0	0	0.000954
3.324	0.139	0.139	0	0	0.000831
3.381	0.141	0.141	5.0E-6	0	0.000828
3.219	0.135	0.135	1.6E-5	0	0.00158
3.336	0.139	0.139	0	0	0.000595
3.262	0.137	0.137	5.0E-6	0	0.000357
26.561	1.11	1.11	3.3E-5	0	0.00751

Регрессия теңдеуінің параметрлерін бағалау. Регрессия коэффициенттерін бағалауды анықтау дәлдігін талдау.

Ауытқу дисперсиясының ығыстырылмаған бағалауы мынадай теңдеумен анықталынады:

$$S^2 = \frac{\sum(y_i - y_x)^2}{n - m - 1}$$

$$S^2 = \frac{0}{6} = 0$$

мұнда $S^2=0$ – түсіндірілмеген дисперсия немесе регрессия қатесінің дисперсиясы (регрессия сызығының айналасындағы тәуелді айнымалының таралу өлшемі).

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{0} = 0.000161$$

мұнда $S=0.000161$ – стандартты бағалау қатесі.

Стандартты регрессия қатесі модельденген мәндерден бақылау деректерін тарату өлшемі ретінде қарастырылады. Стандартты регрессия қатесінің мәні неғұрлым аз болса, модель сапасы соғұрлым жоғары болады.

S_a – а кездейсоқ шамасының стандартты ауытқуы.

$$S_a = S \cdot \frac{\sqrt{\sum x^2}}{n S(x)}$$

$$S_a = 0.000161 \cdot \frac{\sqrt{88.21}}{8 \cdot 0.0539} = 0.00351$$

S_b – b кездейсоқ шамасының стандартты ауытқуы.

$$S_b = \frac{S}{\sqrt{n \cdot S(x)}}$$

$$S_b = \frac{0.000161}{\sqrt{8 \cdot 0.0539}} = 0.00106$$

Сызықтық регрессия теңдеуінің коэффициенттеріне қатысты гипотезаларды тексеру:

1) t-статистика. Стьюдент критеріі.

ЕККӨ көмегімен тек нақты статистикалық байқауға тән регрессия теңдеуінің параметрлері ғана алынды (x және y мәндерінің нақты жиынтығы).

Регрессия және корреляция коэффициенттерінің статистикалық маңыздылығын бағалау үшін Стьюденттің t-критерилері және көрсеткіштердің әрқайсысының сенімді аралықтары есептелінеді. Көрсеткіштердің кездейсоқ сипаты туралы H_0 гипотезасы ұсынылады, яғни олардың нөлден шамалы айырмашылығы туралы.

Негізгі (нөлдік) гипотезалар жалпы жиынтықтағы параметрдің немесе статистикалық сипаттаманың нөлден шамалы айырмашылығы туралы гипотезаларды алға тартады. Негізгі (тексерілетін) гипотезамен қатар бас

жиынтықта нөлдік параметрдің немесе статистикалық сипаттаманың теңдігі туралы балама (бәсекелес) гипотеза ұсынылады:

$\alpha=0.05$ маңыздылық деңгейінде жеке регрессия коэффициенттерінің нөлге тең екендігі туралы H_0 гипотезасын тексереміз (H_1 баламасына тең емес).

$H_0: b = 0$, яғни, x және y айнымалылары арасында негізгі жиынтықта сызықтық байланыс жоқ.

$H_1: b \neq 0$, яғни, x және y айнымалылары арасында негізгі жиынтықта сызықтық байланыс бар.

Егер негізгі гипотеза дұрыс болмаса, балама нұсқа қабылданады. Бұл гипотезаны тексеру үшін Стьюденттің t -критерийі қолданылады.

Бақылау деректері бойынша табылған t -критерийінің мәні (оны бақыланатын немесе нақты деп те атайды) Стьюденттің кестелік (сыни) мәнмен салыстырылады. Кестелік мән маңыздылық деңгейіне (α) және сызықтық жұптық регрессия жағдайында $(n-2)$ болатын еркіндік дәрежелерінің санына байланысты анықталады, мұндағы n -бақылаулар саны. Егер t -критерийінің нақты мәні кестелік мәннен үлкен болса (модуль бойынша), онда негізгі гипотеза қабылданбайды және ықтималдықпен $(1-\alpha)$ параметр немесе статистикалық сипаттама негізгі жиынтықта нөлден айтарлықтай ерекшеленеді деп саналады.

Егер t -критерийінің нақты мәні кестелік мәннен (модуль бойынша) кіші болса, онда негізгі гипотезаны қабылдамауға негіз жоқ, яғни негізгі жиынтықтағы параметр немесе статистикалық сипаттама α маңыздылық деңгейінде нөлден сәл өзгеше болады.

$$t_{\text{крит}}(n-m-1; \alpha/2) = t_{\text{крит}}(6; 0.025) = 2.969$$

$$t_b = \frac{b}{S_b}$$

$$t_b = \frac{0.0378}{0.00106} = 35.77$$

Егер $35.77 > 2.969$, онда b регрессия коэффициентінің статистикалық маңыздылығы расталады (осы коэффициенттің нөлге тең екендігі туралы гипотеза қабылданбайды).

$$t_a = \frac{a}{S_a}$$

$$t_a = \frac{0.0133}{0.00351} = 3.78$$

Егер $3.78 > 2.969$, онда a регрессия коэффициентінің статистикалық маңыздылығы расталады (осы коэффициенттің нөлге тең екендігі туралы гипотеза қабылданбайды).

Регрессия теңдеуінің коэффициенттері үшін сенімділік интервалы:

Сенімділігі 95% болатын регрессия коэффициенттерінің сенімділік аралықтарын анықтау:

$$(b - t_{\text{крит}} S_b; b + t_{\text{крит}} S_b)$$

$$(0.0378 - 2.969 \cdot 0.00106; 0.0378 + 2.969 \cdot 0.00106)$$

$$(0.0347; 0.0409)$$

95% ықтималдылықпен бұл параметрдің мәні табылған аралықта болады деп айтуға болады.

$$(a - t_{\text{крит}} S_a; a + t_{\text{крит}} S_a)$$

$$(0.0133 - 2.969 \cdot 0.00351; 0.0133 + 2.969 \cdot 0.00351)$$

$$(0.00285; 0.0237)$$

95% ықтималдылықпен бұл параметрдің мәні табылған аралықта болады деп айтуға болады;

2) F-статистика. Фишер критерийі.

R^2 анықтау коэффициенті жалпы сызықтық регрессия теңдеуінің маңыздылығын тексеру үшін қолданылады.

Регрессия моделінің маңыздылығын тексеру Фишердің F-критерийін қолдана отырып жүргізіледі, оның есептік мәні зерттелетін көрсеткіштің бастапқы бақылау қатарының дисперсиясының қатынасы және осы модель үшін қалдық тізбектің дисперсиясын объективті емес бағалау болып табылады.

Егер берілген маңыздық деңгейінде еркіндік дәрежесінің $k_1=(m)$ и $k_2=(n-m-1)$ есептік шамасы кестелік мәннен жоғары болғанда, онда бұл модель маңызды деп саналады:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - y_x)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{0}{3.3E-5} = 0.9953$$

мұнда m – моделдегі факторлардың саны.

Жұптық сызықтық регрессияның статистикалық маңыздылығын бағалау келесі алгоритм бойынша жүзеге асырылады:

1. Нөлдік гипотеза теңдеу жалпы статистикалық тұрғыдан маңызды емес деген болжам жасайды: $H_0: R^2=0$ маңыздылық деңгейінде α .

2. Әрі қарай, F-критерийдің нақты мәні анықталады:

$$F = \frac{R^2 (n - m - 1)}{1 - R^2 m}$$

$$F = \frac{0.9953 (8-1-1)}{1 - 0.9953 \cdot 1} = 1279.501$$

мұнда $m=1$ жұптық регрессия үшін.

3. Кестелік мән берілген маңыздылық деңгейі үшін Фишердің бөлу кестелерімен анықталады, квадраттардың жалпы жиынтығы үшін еркіндік дәрежелерінің саны (үлкен дисперсия) 1-ге тең және сызықтық регрессиядағы

квадраттардың қалдық қосындысының еркіндік дәрежелерінің саны (аздық дисперсия) $n-2$ -ге тең.

$F_{\text{табл}}$ – бұл еркіндік пен α маңыздылық деңгейінде кездейсоқ факторлардың әсерінен критерийдің мүмкін болатын ең үлкен мәні. Маңыздылық деңгейі α - дұрыс гипотезаны қабылдамау ықтималдығы, егер ол дұрыс болса. Әдетте α 0,05 немесе 0,01 мәндерін қабылдайды.

4. Егер F-критерийдің нақты мәні кестелік мәннен аз болса, онда нөлдік гипотезаны қабылдамауға негіз жоқ. Әйтпесе, нөлдік гипотеза қабылданбайды және ықтималдылықпен $(1-\alpha)$ теңдеудің статистикалық маңыздылығы туралы балама гипотеза қабылданады.

Еркіндік дәрежелері бар өлшемнің кестелік мәні $k_1=1$ және $k_2=6$, $F_{\text{табл}} = 5.99$.

Егер нақты мән $F > F_{\text{табл}}$, онда анықтау коэффициенті статистикалық маңызды (регрессия теңдеуінің табылған бағасы статистикалық тұрғыдан сенімді).

Фишердің F-критері мен Стьюденттің t-статистикасы арасындағы байланыс мынадай өрнекпен көрсетілген:

$$t^2_r = t^2_b = \sqrt{F} = \sqrt{1279.501} = 35.77$$

Дисперсиялық талдау:

Регрессия моделінің сапасын талдау кезінде дисперсияның ыдырау теоремасы қолданылады, оған сәйкес тиімді белгінің жалпы дисперсиясын екі компонентке бөлуге болады – регрессия теңдеуімен түсіндірілген және түсіндірілмеген дисперсия (3.21, 3.22-кестелер).

Кесте 3.21 – Дисперсиялық талдаудың анықталған мәндері

Түрлендірмелер	Квадраттың сомасы	Еркіндік дәрежелерінің саны	1 еркіндік дәрежесіне дисперсия	F-критерий
Модель (түсіндірілген)	3.3E-5	1	3.3E-5	1279.501
Қалдық	0	6	0	1
Жалпы	3.3E-5	8-1		

Кесте 3.22 – Регрессия теңдеуінің сапа көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Мәні
Анықтау коэффициенті	0.9953
Орташа икемділік коэффициенті	0.904
Орташа жуықтау қателігі	0.0939

Дисперсияны талдау міндеті тәуелді айнымалының дисперсиясын талдау болып табылады:

$$\sum(y_i - y_{\text{орт}})^2 = \sum(y(x) - y_{\text{орт}})^2 + \sum(y - y(x))^2$$

мұнда $\sum(y_i - y_{орт})^2$ – ауытқу квадраттарының жалпы сомасы;

$\sum(y(x) - y_{ср})^2$ – регрессияға байланысты ауытқу квадраттарының қосындысы ("түсіндірілген" немесе "факторлық");

$\sum(y - y(x))^2$ – ауытқу квадраттарының қалдық сомасы.

Y-нің X-қа тәуелділігі зерттелді, спецификация кезеңінде жұптасқан сызықтық регрессия таңдалды. Оның параметрлері ең кіші квадраттар әдісімен бағаланады. Теңдеудің статистикалық маңыздылығы анықтау коэффициенті мен Фишер критерийі арқылы тексерілді. Зерттелген жағдайда Y жалпы өзгеріштігінің 99.53%-ы X өзгеруімен түсіндіріледі, сонымен қатар модель параметрлері статистикалық маңызды екендігі анықталды. Модель параметрлерін статистикалық түсіндірілу мүмкіндігі X-ны 1 бірлікке көбейту Y орташа есеппен 0.0378 бірлікке артуына әкеледі.

Дарбин-Уотсон критерийі:

Бұл өлшем автокорреляцияны анықтау үшін ең танымал әдіс болып табылады.

Статистикалық талдау кезінде бастапқы кезеңдегі регрессия теңдеулері көбінесе бір алғышарттың орындылығын тексереді: өзара ауытқулардың статистикалық тәуелсіздік шарттары. Бұл ретте көршілес шамалардың корреляцияланбауы e_i тексеріледі (3.23-кесте).

Кесте 3.23 – Дарбин-Уотсон критерийін есептеуге қажетті таңдалынған тәжірибелік деректер

y	y(x)	$e_i = y - y(x)$	e^2	$(e_i - e_{i-1})^2$
0.139	0.139	0.000141	0	
0.141	0.142	-0.000191	0	0
0.139	0.138	0.000132	0	0
0.139	0.139	0.000116	0	0
0.141	0.141	-0.000117	0	0
0.135	0.135	-0.000213	0	0
0.139	0.139	8.3E-5	0	0
0.137	0.137	4.9E-5	0	0
			0	0

Ауытқулардың корреляциясын талдау үшін Дарбин-Уотсон статистикасы қолданылады:

$$DW = \frac{\sum(e_i - e_{i-1})^2}{\sum e_i^2}$$

$$DW = \frac{0}{0} = 2.36$$

d_1 және d_2 сыни мәндері қажетті α маңыздылық деңгейіне арналған арнайы кестелер негізінде анықталады, бақылау саны $n=8$ және түсіндірме айнымалылар саны $m=1$.

Егер келесі шарт орындалса, автокорреляция орындалмайды:

$$d_1 < DW \text{ және } d_2 < DW < 4 - d_2.$$

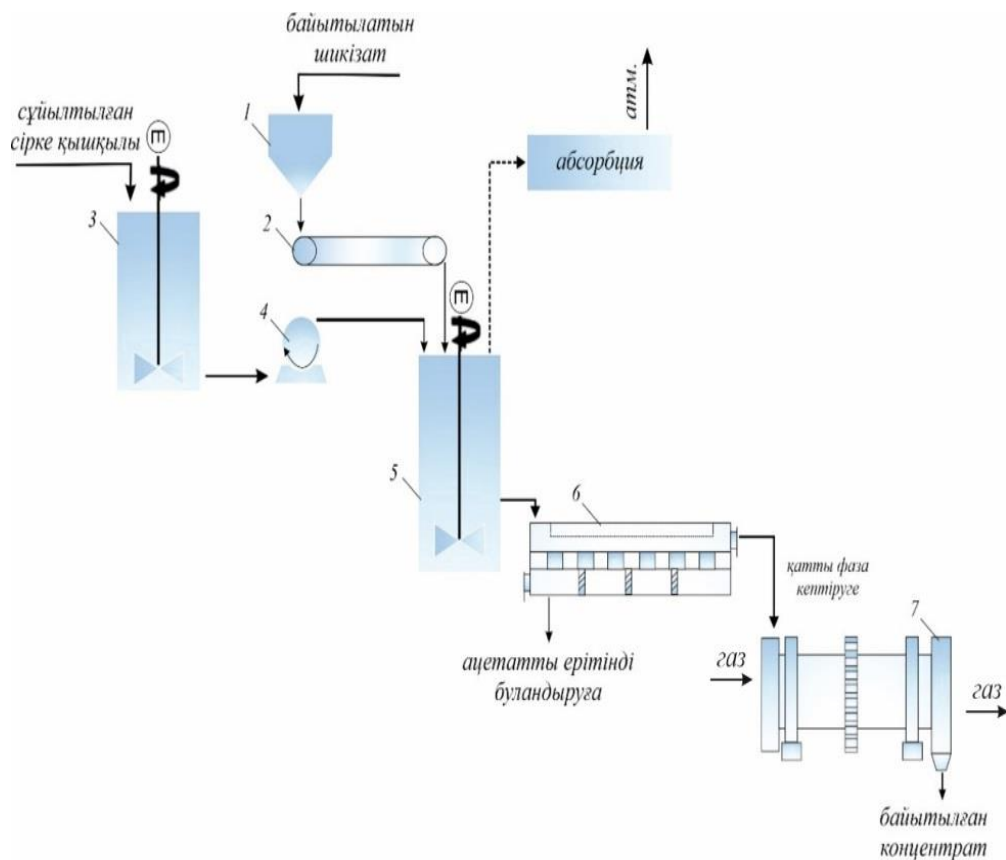
Неғұрлым сенімді нәтиже алу үшін кестелік мәндерге жүгінген жөн.

Дарбин-Уотсон кестесі бойынша $n=8$ және $k=1$ (маңыздылық дәрежесі 5%) үшін: $d_1 = 1.08$; $d_2 = 1.36$.

Егер $1.08 < 2.36$ және $1.36 < 2.36 < 4 - 1.36$, онда қалдық мәндердің автокорреляциясы орындалмайды.

3.5 Байыту үрдісінің принципіалдық сызбанұсқасы

Жарамдылығы төмен фосфориттер мен фосфор өндірісінің қалдықтарын байыту үрдісінің принципіалдық сызбанұсқасы төмендегі 3.14-суретке сәйкес келтірілген және онда мынадай құрылғылар қолданылуы мүмкін.



1 - байытылатын фосфорит шикізатының бункері; 2 - ленталық салмақтық дозаторы; 3 - сұйылтылған сірке қышқылын сақтаушы резервуар; 4 - сорғы; 5 - араластырушы құрылғысы бар реактор; 6 - нутч-сүзгі; 7 - барабанды кептіргіш

Сурет 3.14 – Жарамдылығы төмен фосфориттер мен фосфор өндірісінің қалдықтарын байыту үрдісінің принципіалдық сызбанұсқасы

Байытылатын төменсұрыпты фосфорит шикізаты 1 бункерден 2 ленталық салмақтық дозатор арқылы реакторға келіп түседі. Оның үстіне 3 сұйылтылған сірке қышқылы арнайы резервуардан 4 сорғының көмегімен құйылады. Мұнда реакциялық масса 20-30 мин уақыт және 30-40⁰С температурада араластырылады. Көрсетілген уақыт аяқталғаннан кейін қойыртпақ 6 сүзгіге

жөнелтіледі, әрі қарай қатты фаза түріндегі байытылған концентрат 7 барабанды кептіргіште 110⁰С тұрақты массаға дейін кептіріледі, мұндағы жылутасымалдауыш ретінде газ қолданылуы мүмкін. Кейіннен кептірілген байытылған концентраттар арнайы жинақтауышқа жіберіледі. Сүзгілеу сатысынан қалған сүзінді – ацетатты ерітінділерді буландыру үрдісіне ұшырату арқылы құрғақ ацетат тұздарын алуға болады.

3.6 Байытылған шикізаттардың физика-химиялық сипаттамалары және олардың фосфор өнімдерінің өндірісіне жарамдылығын бағалау

Осы бөлімде фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаттары мен қалдықтарын сірке қышқылының көмегімен байыту үрдісінде алынған концентраттардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері, сондай-ақ олардың сары фосфор және фосфорлы тыңайтқыштар өндірісіне жарамдылығын бағалау деректері келтірілген.

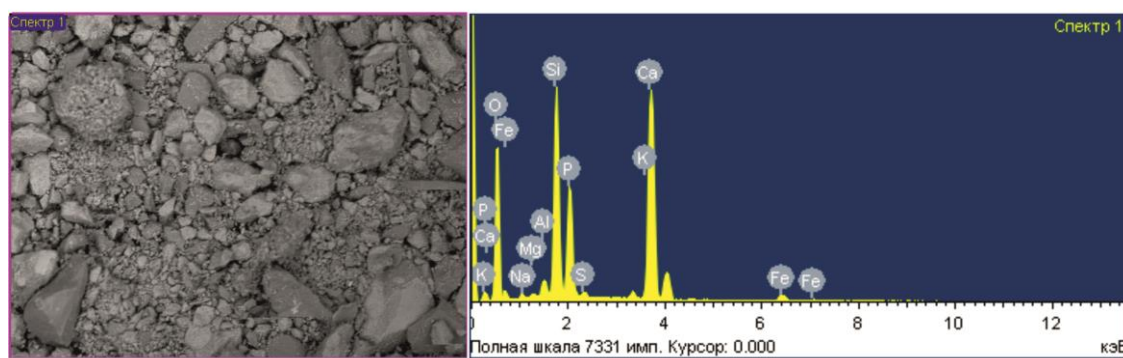
Байытылған концентраттарды химиялық талдау нәтижелері 3.24-кестеде келтірілген.

Кесте 3.24 – Байытылған концентраттарды химиялық талдау нәтижелері

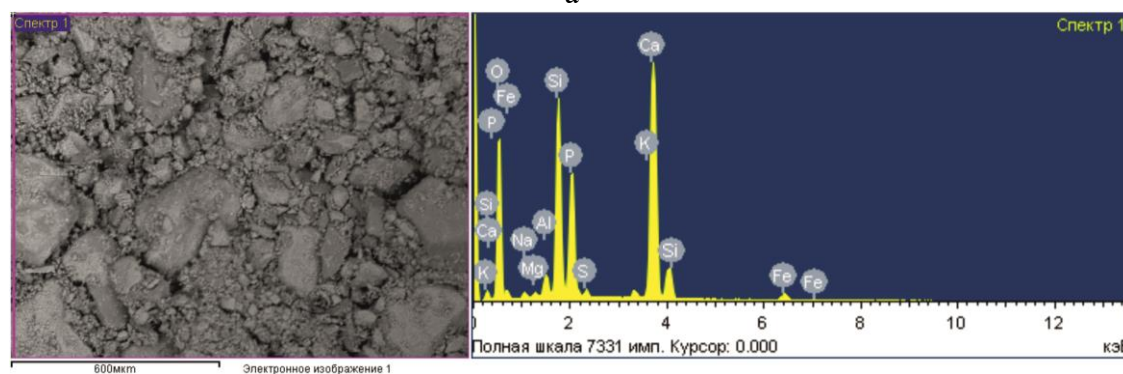
Шикізат	P ₂ O ₅ жалпы, %	CaO, %	MgO, %	K ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %
Фосфат-кремнийлі қатпар тастар	20,04	29,49	0,14	0,11	0,79	3,55	46,13
Ақжар фосфориттері	22,19	32,40	0,19	0,08	0,07	1,76	33,05
Шилісай фосфориттері	25,58	26,94	-	0,04	1,12	1,39	28,24

3.24-кестедегі мәліметтерден үш түрлі байытылған шикізаттардың құрамындағы негізгі қосылыстардың мөлшері көрініс тапқан. Осы орайда, бастапқы химиялық талдау нәтижелерімен салыстырғанда байытылған концентраттарда фосфор бестотығы мөлшерінің айтарлықтай артқандығын байқауға болады. Сондай-ақ, магний және алюминий оксидтері мөлшерінің азаюы сірке қышқылының көмегімен байыту үрдісінің жүргендігін айқындайды.

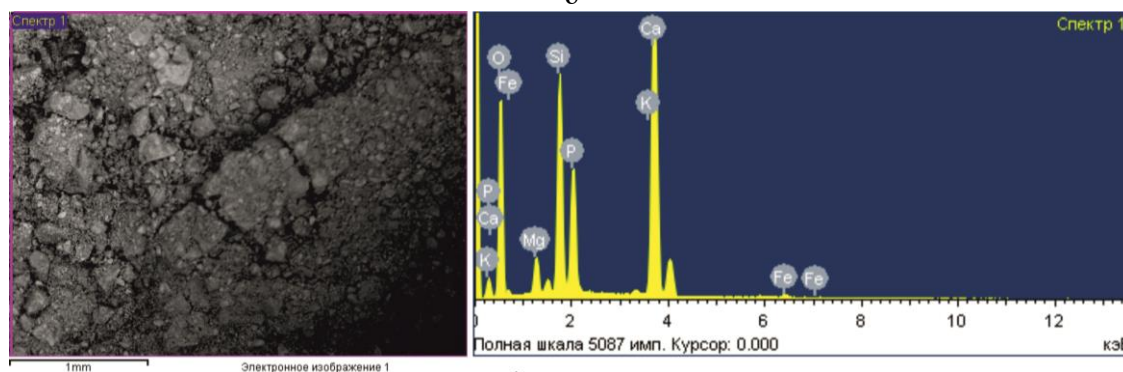
Алынған концентраттардың элементтік-салмақтық құрамы мен микротүсірілімі төмендегі 3.15-сурет және 3.25-кестеде келтірілген.



а



ә



б

а – фосфат-кремнийлі қатпар тастар; ә – Ақжар фосфориттері; б – Шилісай фосфориттері

Сурет 3.15 – Байытылған концентраттардың микротүсірілімі және энергодисперсионды талдау нәтижелері

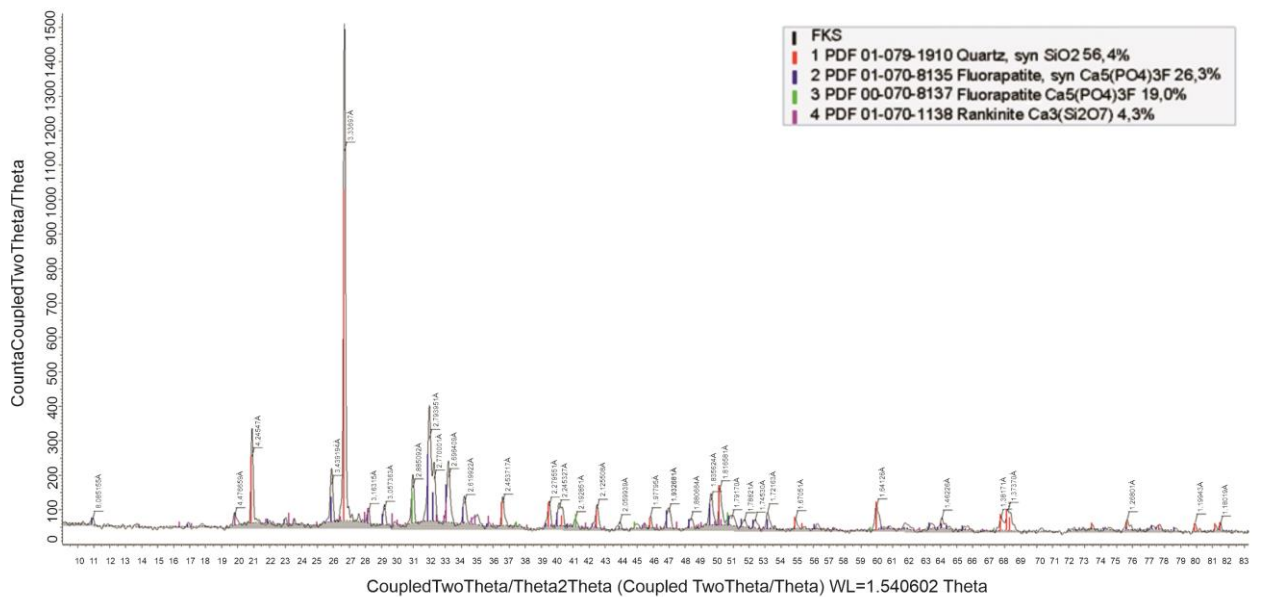
Кесте 3.25 – Байытылған концентраттардың элементтік-салмақтық құрамы

Элемент	Фосфат-кремнийлі қатпар тастар		Ақжар фосфориттері		Шилісай фосфориттері	
	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %
1	2	3	4	5	6	7
O	43,42	-	44,39	-	47,91	-
Mg	0,06	0,11	0,09	0,16	0,09	0,15
Al	0,19	0,36	0,12	0,24	0,43	0,83
Si	24,46	52,34	22,03	47,13	19,33	41,36

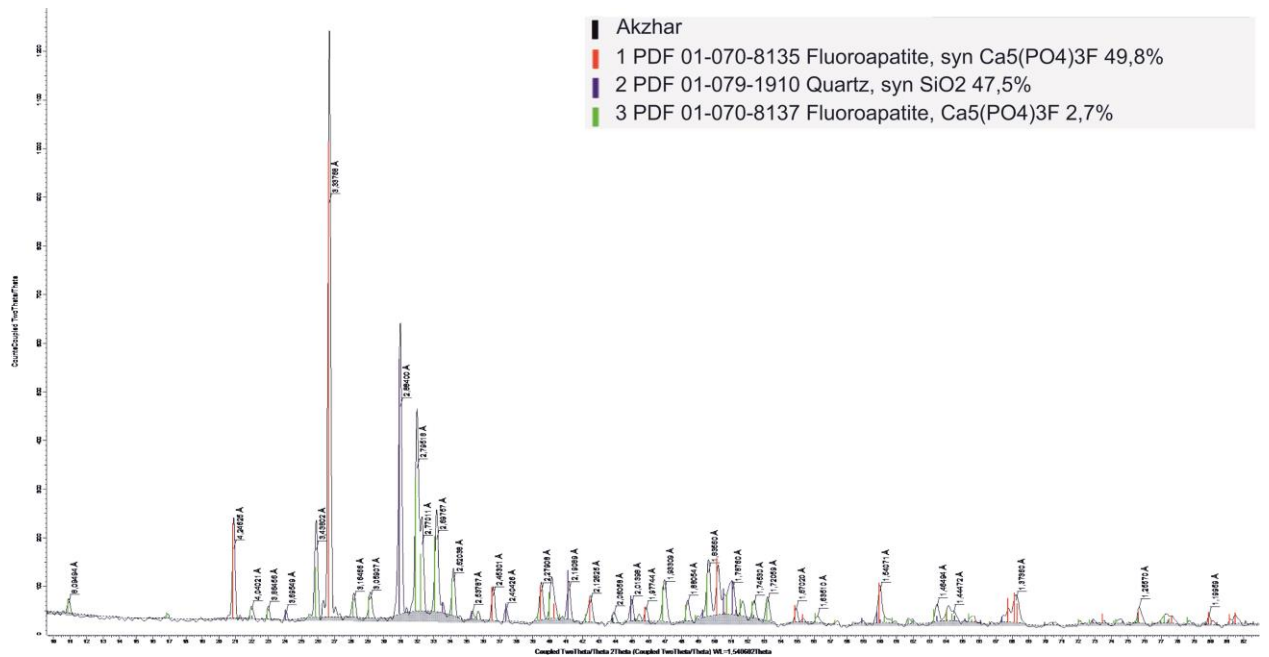
3.25-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7
P	8,18	18,76	8,90	20,39	10,52	24,11
K	0,10	0,13	0,13	0,16	0,09	0,11
Na	0,20	0,27	0,14	0,19	-	-
S	0,12	-	0,09	-	-	-
Ca	20,62	28,84	22,42	31,36	20,11	28,13
Fe	2,65	3,79	1,69	2,43	1,52	2,18

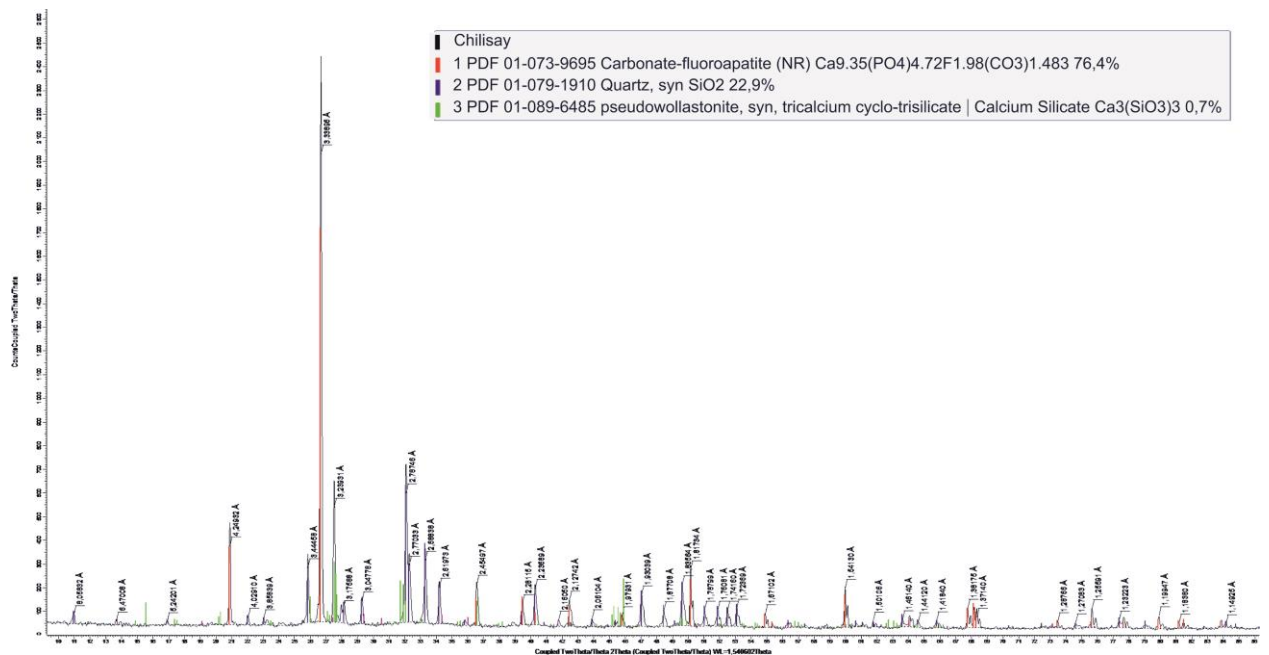
Жоғарыда келтірілген мәліметтерден концентраттар құрамындағы негізгі көрсеткіш – фосфор пентаоксидінің мөлшері химиялық талдау нәтижелерімен ұқсас келетіндігін көруге болады. Оған қоса, энерго-дисперсионды талдау нәтижелері фосфор өнімдерінің өндірісінде кедергі келтіретін қоспа қосылыстардың төмен мөлшерде екендігін көрсеткен. Сондай-ақ, осы алынған концентраттардың фазалық құрылымын анықтау мақсатында жүргізілген рентген-дифракциялық зерттеу нәтижелері 3.16, 3.17, 3.18-суреттерде көрініс тапқан.



Сурет 3.16 – Байытылған фосфат-кремнийлі қатпар тастардың рентген-дифракциялық шыңдары



Сурет 3.17 – Байытылған Ақжар фосфориттерінің рентген-дифракциялық шыңдары



Сурет 3.18 – Байытылған Шилісай фосфориттерінің рентген-дифракциялық шыңдары

Байытылған фосфат-кремнийлі қатпар тастардың фазалық құрамын зерттеуде ондағы негізгі бөлік 56,4% мөлшерінде кварцқа тиесілі екендігі анықталған. Фосфат бөлігінің жалпы үлесі 45,3%. Сонымен бірге, силикатты қосылыстардың бірі болып табылатын ранкинит $\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 4,3% бар. Байытылған Ақжар фосфориттерінде негізгі үлес бөлігін фторапатит 52,5% алса, кварцтың мөлшері 47,5% шамасында. Байытылған Шилісай фосфориттерінде де негізгі бөлік карбонат-фторапатитке 76,4% мөлшерінде

тиесілі болса, кварцтың үлесі 22,9% құрайды. Оған қоса, кальций силикаты түріндегі қосылыс 0,3% мөлшерінде.

Алынған концентраттардың электротермиялық фосфор және фосфор қышқылы өндірістеріне жарамдылығын бағалау.

Қазақстанда электротермиялық фосфор өндірісіне қажетті фосфат шикізатына қойылатын талаптар «ҚР СТ 2213-2012 - Қаратау ұнтақталған фосфат шикізаты. Техникалық шарттар» сәйкес, ал фосфор қышқылы өндірісіне қажетті шикізат көрсеткіштері «ҚР СТ 2211-2012 - Қаратау ұсақ тартылған фосфат шикізаты. Техникалық шарттар» нормативтік құжаттарымен регламенттеледі. Электротермиялық фосфор өндірісіне қажетті шикізат ФКТ (термиялық өңдеуге арналған Қаратау фосфориті), ал қышқылдық өңдеуге ұшырайтын шикізат ФКЭ (экстракциялауға арналған Қаратау фосфориті) деп белгіленеді.

Жалпы фосфат шикізатына қойылатын техникалық талаптар оны механикалық, термиялық немесе экстракциялық өңдеу кезіндегі техникалық мүмкіндіктерге және экономикалық оңтайлығына негізделеді. Фосфат шикізатындағы аса зор мәнге ие көрсеткіш фосфор бестотығының (P_2O_5) мөлшері болып табылады. Осы орайда, сірке қышқылының көмегімен байытылған концентраттар құрамындағы P_2O_5 көрсеткіші бойынша байытылған фосфат кремнийлі қатпар тастар ($P_2O_5, \%=20,04$) – ФКТ-3 маркасына; байытылған Ақжар фосфориттері ($P_2O_5, \%=22,19$) – ФКТ-1 маркасына; байытылған Шилісай фосфориттері ($P_2O_5, \%=25,58$) – ФКТ-1 және ФКЭ-2.1 маркасына сәйкес келеді. Айта кетерлігі, алғашқы екеуі фосфор бестотығы көрсеткіші бойынша тек электротермиялық өндіріске жараса, байытылған Шилісай фосфориттері электротермияға, сондай-ақ қышқылдық өңдеуге де жарамды боп келеді.

Жоғарыда аталған өндірістерге шикізаттың жарамдылығын айқындау барысында фосфор бестотығы көрсеткішінен бөлек фосфат шикізаты құрамындағы басқа да қосылыстардың мөлшері де маңызды болып табылады. Мәселен, жартылай тотықтардың (Fe_2O_3 , Al_2O_3) көрсеткіші фосфат шикізатын қышқылдық өңдеу кезіндегі зиянды болып келеді. Олардың мөлшері стандартқа сәйкес 3% артық болмауы қажет. Себебі, суперфосфат өндірісінде P_2O_5 азаюы барысында сұйық фазаға өткен жартылай тотықтар өсімдіктермен сіңірілмейтін $FePO_4 \cdot 2H_2O$ тұздар түзеді [149]. Сондай-ақ, жартылай тотықтардың шектен тыс мөлшері фосфат шикізатын шаймалауға жұмсалатын күкірт қышқылының мөлшерін арттырады. Осы көрсеткіш бойынша да байытылған Шилісай фосфориттерінің құрамында химиялық талдау нәтижелеріне сәйкес 2,51% тең. Электротермиялық өңдеуде темір (III) тотығының мөлшері оның барлық маркасы үшін 3-4% аспайды және осыған орай аталған үш байытылған концентраттар түрлері де сай.

Келесі зиянды қосылыстардың бірі карбонаттар. Жалпы карбонатты қосылыстар фосфориттің құрамында магний және кальций карбонаттары, немесе кейде доломит минералдары түрінде кездеседі. Олардың көп мөлшерде болуы күкіртқышқылды өңдеу кезіндегі қышқыл шығымының артуына әкеледі,

сондай-ақ алынған тыңайтқыш өніміндегі P_2O_5 азайтып, кальций және магний сульфаттары түріндегі қалдықтардың түзілуіне ықпал етеді. Оның үстіне, карбонаттарды қышқылмен әрекеттестіру кезінде түзілетін көміртегі диоксиді қарқынды көбіктенуді туындатады, соның салдарынан бүкіл технологиялық үрдіс бұзылуы мүмкін [149, с. 278]. Фосфат шикізатын қышқылдық өңдеу кезеңінде магний құрамдас қосылыстар түзілген фосфор қышқылымен әрекеттесіп, нәтижесінде алынған экстракциялық фосфор қышқылының тұтқырлығы артады және салдарынан оны әрі қарай шоғырландыру мақсатындағы буландыру үрдісіне зиянын тигізеді. Сондықтан стандартқа сәйкес, ФКЭ-2.1 маркаға сай келетін шикізаттарда магнийдің мөлшері 2,8% артық болмауы керек.

Карбонаттардың тек қышқылдық өңдеу кезінде ғана емес, фосфат шикізатын электротермиялық айдау үрдісінде де зияны жетерлік. Шикізатты өндіріске дайындау сатысында осы карбонатты қосылыстарды жою үшін термиялық өңдеу үрдістері жүргізіледі. Аталған үрдістерді жүзеге асыру үшін орасан зор қуат шығынын өтеуге мәжбүр. Себебі, термиялық өңдеу үрдісінде 950-1100 К температурада магний карбонатының ыдырауы, ал 1150-1270 К кальций карбонаттарының диссоциациясы жүзеге асады [150].

Әзірленген технологияға сәйкес жарамдылығы төмен фосфориттердің құрамындағы карбонаттарды сірке қышқылының көмегімен шаймалау арқылы фосфор бестотығының мөлшерін арттыру барысында алынған концентраттардың ішіндегі фосфат-кремнийлі қатпар тастар мен Ақжар фосфориттері құрамында карбонатты қосылыстар толығымен жойылған. Оған дәлел ретінде осы концентрат үлгілерін энерго-дисперсионды және рентген-дифракционды талдау нәтижелерін айтуға болады. Сонымен бірге, карбонатты қосылыстардың жойылуы электротермиялық фосфор өндірісінде термиялық өңдеу үрдісінен бас тартуға болатындығына әкеледі, ал қышқылдық өңдеу кезеңінде жұмсалатын күкірт қышқылы мөлшерінің азаюына ықпал етеді. Бұл өз кезегінде аталған өндірістердің экономикалық тиімділігін арттыратыны сөзсіз.

Фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтарын сірке қышқылының көмегімен байыту үрдісінің апробациясы «ҚазФосфат» ЖШС Жамбыл филиалы (ЖЖФЗ) зерттеу-ізвестіру зертханасында жүргізілген тәжірибелік-зертханалық сынақтар түрінде жүргізіліп, екі жақты акт рәсімделді (Қосымша Ә).

3.7 Жанама өнімдердің физика-химиялық сипаттамалары

Жарамдылығы төмен фосфориттерді сірке қышқылымен байыту үрдісінде қатты фаза фосфат бөлігі болып табылса, сұйық фаза соның құрамындағы карбонаттардың сірке қышқылымен әрекеттесуі нәтижесінде түзілген ацетат тұздарынан құралады. 3.1-бөлімдегі байыту үрдісінің химизміне сәйкес кальций және магний ацетаттарынан бөлек алюминий мен калий ацетаттары түріндегі тұздар да түзіледі. Үш түрлі шикізат көздерін байытудан

туындаған ацетатты ерітінділердің химиялық құрамы 3.26-кестеде көрініс тапқан.

Кесте 3.26 – Сұйық фазадағы ацетат тұздарының химиялық құрамы

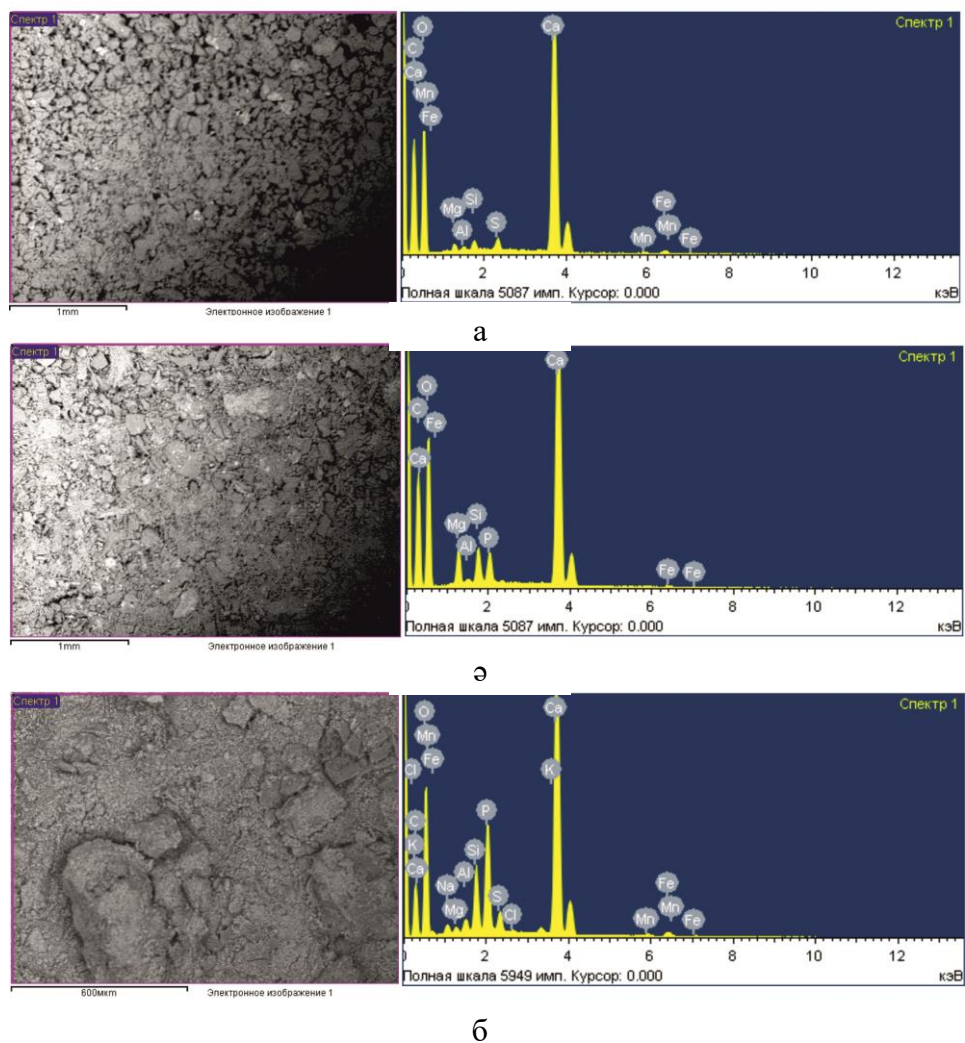
Шикізат	CaO, %	MgO, %	K ₂ O, %	Al ₂ O ₃ , %	Ацетат-ион, %
Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды байытудан туындаған ацетатты ерітінді	31,12	0,83	0,91	1,48	65,51
Ақжар фосфориттерін байытудан туындаған ацетатты ерітінді	29,29	2,98	0,06	0,75	66,49
Шилісай фосфориттерін байытудан туындаған ацетатты ерітінді	29,76	0,54	0,04	0,67	68,12

Химиялық талдау нәтижелерінен үш түрлі шикізаттарды байытудан туындаған ацетатты ерітінділер құрамының басым бөлігін ацетат-иондары мен кальций оксиді алатындығы көрсетілген. Одан бөлек, магний және алюминатты қосылыстардың аз мөлшерде екендігі анықталған.

Түзілген ацетат тұздарының элементтік-салмақтық құрамы 3.27-кестеде келтірілген, ал микротүсірілімі мен энерго-дисперсионды талдау нәтижелері 3.19-суретте көрсетілген.

Кесте 3.27 – Ацетат тұздарының элементтік-салмақтық құрамы

Элемент	Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды байытудан туындаған ацетат тұздары		Ақжар фосфориттерін байытудан туындаған ацетат тұздары		Шилісай фосфориттерін байытудан туындаған ацетат тұздары	
	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %
C	26,77	-	26,46	-	25,83	-
O	45,88	-	45,56	-	41,37	-
Mg	0,59	0,97	2,21	3,66	0,34	0,56
Al	0,21	0,39	0,19	0,35	0,55	1,03
Si	0,62	1,32	1,70	3,63	2,68	5,73
K	-	-	-	-	0,30	0,36
Na	-	-	-	-	0,85	1,02
S	0,68	-	-	-	1,08	-
Cl	-	-	-	-	0,18	-
Ca	24,15	33,78	21,80	30,49	20,23	28,30
Fe	0,79	1,12	0,45	0,64	0,79	1,12
Mn	0,32	0,41	-	-	0,23	0,29

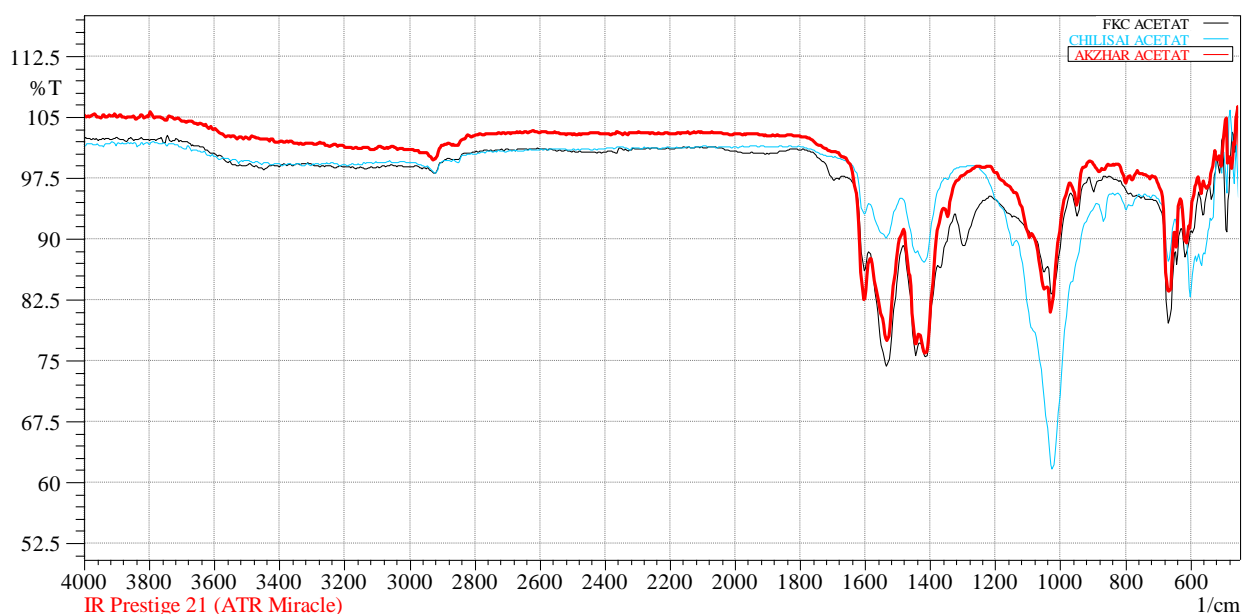


а – фосфат-кремнийлі қатпар тастарды байытудан туындаған ацетат тұздары; ә – Ақжар фосфориттерін байытудан туындаған ацетат тұздары; б – Шилісай фосфориттерін байытудан туындаған ацетат тұздары

Сурет 3.19 – Ацетат тұздарының микротүсірілімі және энерго-дисперсионды талдау нәтижелері

Элементтік-салмақтық және энергодисперсионды талдау нәтижелерінен ацетат тұздарының көп бөлігі кальций және көміртекке тиесілі екендігін көруге болады. Ерітінді құрамына аздаған мөлшерде кремний оксидтерінің кездесуі фосфорит құрамындағы нефелин минералдарының сірке қышқылымен әрекеттесуіне байланысты.

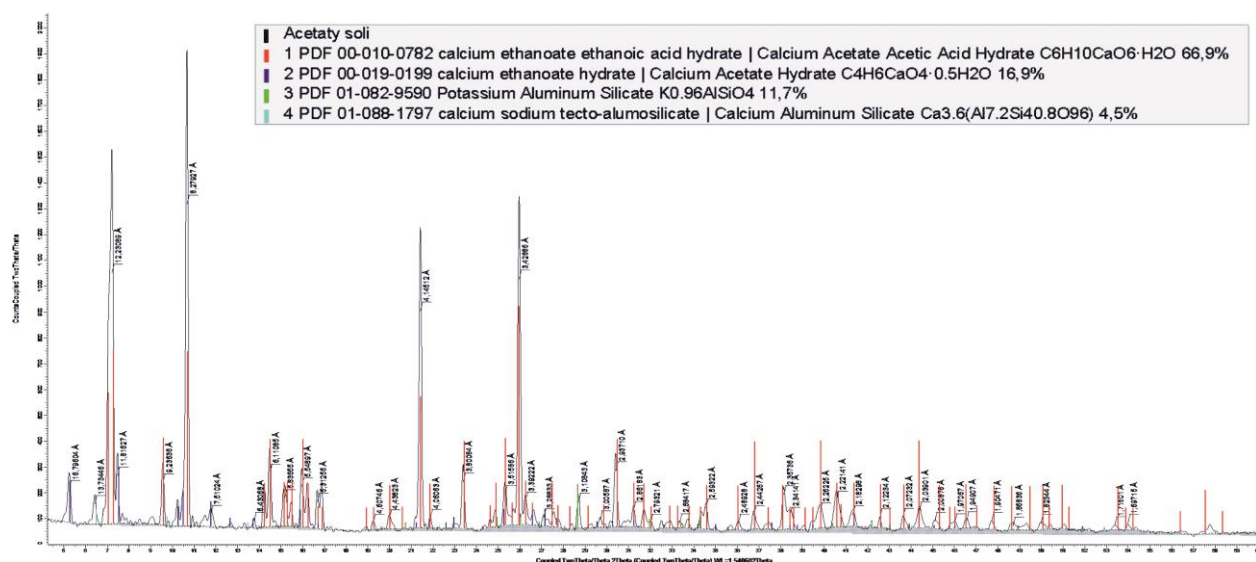
Ацеттаты ерітінділердің органикалық құрамын анықтауда инфра-қызыл Фурье спектрометрия талдау әдісі қолданылған, нәтижесі 3.20-суретте көрсетілген.



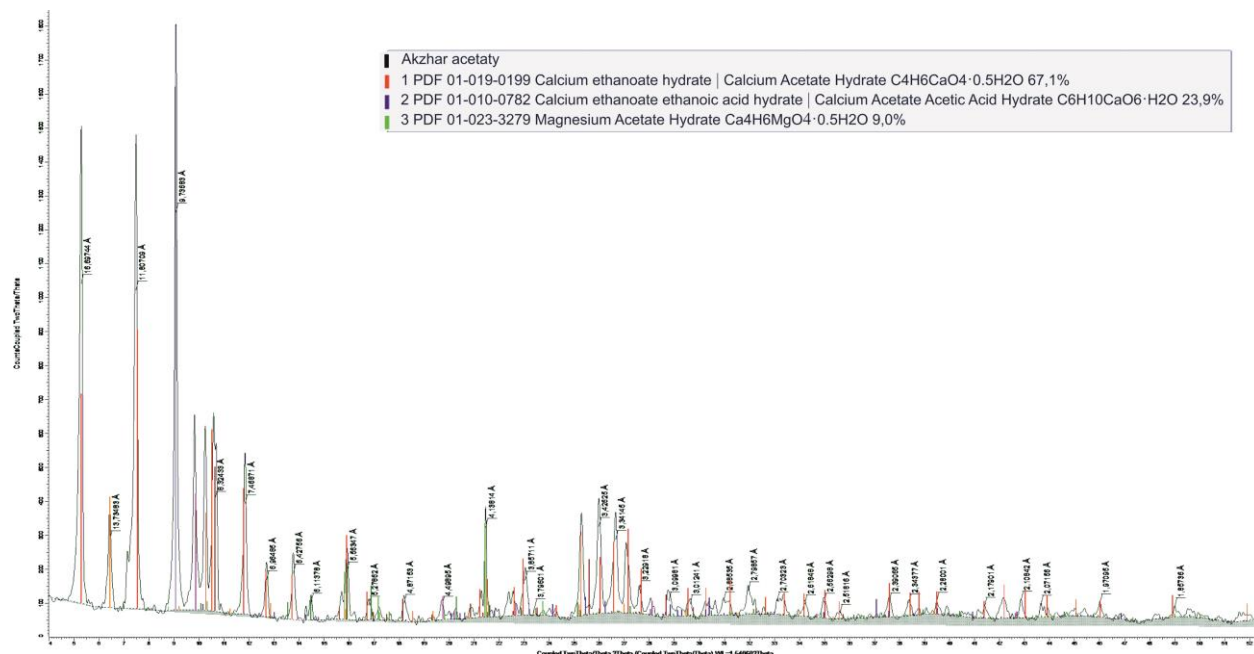
Сурет 3.20 – Ацетатты ерітінділердің ИҚ-спектрограммасы

Спектрограммадағы мәліметтерге сай $2900-2950\text{ см}^{-1}$ толқын ұзындық – CH_3 фрагментарлық құрылымға ие қосылыстарға, $1650-1550\text{ см}^{-1}$ және $1400-1300\text{ см}^{-1}$ карбоксилат аниондарына, ал $1670-1690\text{ см}^{-1}$ карбон қышқылдарының тұздарына тән келеді. $1100-900\text{ см}^{-1}$ дифракциялық толқындары кремнийорганикалық қосылыстарды, $680-610\text{ см}^{-1}$ күкірт қосылыстарын көрсетеді [132, с. 4-35].

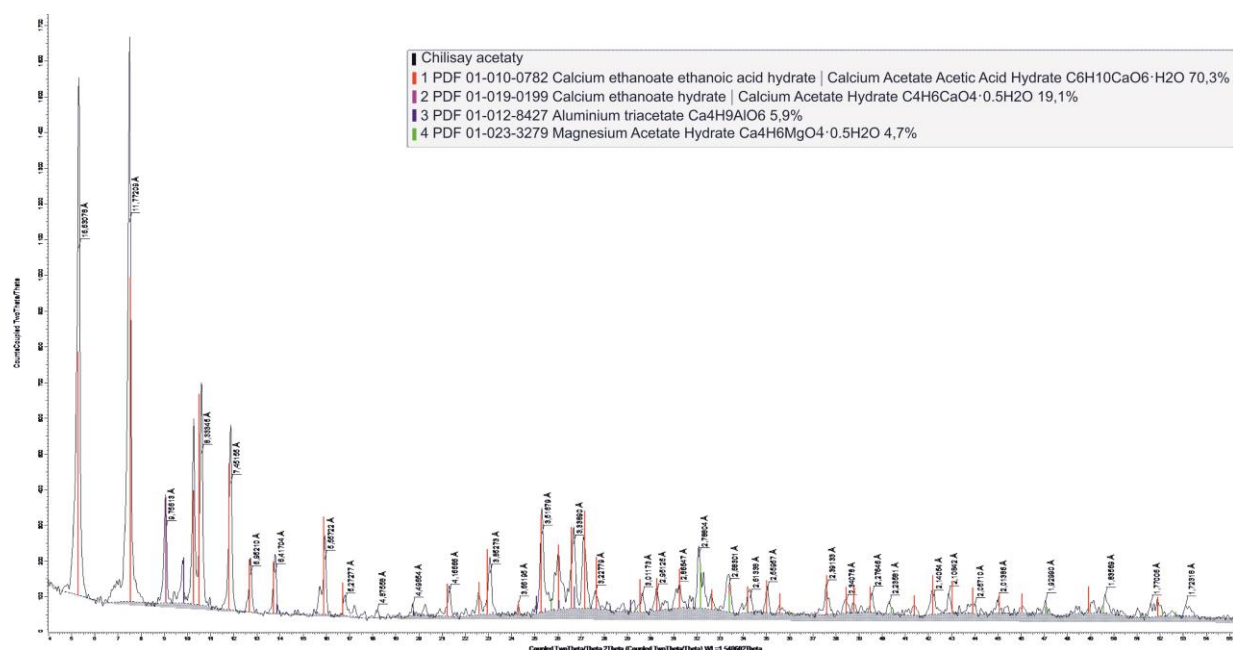
Ацетат тұздарының фазалық құрылымын анықтау нәтижелері төмендегі 3.21, 3.22, 3.23-суреттерге сәйкес келтірілген.



Сурет 3.21 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды байытудан туындаған ацетат тұздарының рентген-дифракциялық шыңдары



Сурет 3.22 – Ақжар фосфориттерін байытудан туындаған ацетат тұздарының рентген-дифракциялық шыңдары



Сурет 3.23 – Шилісай фосфориттерін байытудан туындаған ацетат тұздарының рентген-дифракциялық шыңдары

Рентген-фазалық талдау нәтижелеріне қарағанда фосфат-кремнийлі катпар тастарды байытудан туындаған ацетат тұздарының құрылымының едәуір басым бөлігін 83,8% кальций ацетатының гидратына тиесілі екендігін көруге болады. Бұл қосылыс қалған екі үлгіде де жоғары мөлшерде: сәйкесінше 91 және 89,4%. Бірінші үлгідегі ацетат тұздарында сондай-ақ калий алюмосиликаты 11,7% және кальций алюмосиликаты 4,5% секілді қосылыстарды бар екендігі анықталған. Ақжар және Шилісай фосфориттерін

байытудан туындаған ацетат тұздарының құрамында магний ацетатының гидраты қосылысының мөлшері сәйкесінше 9 және 4,7% тең. Оған қоса, Шилісай фосфориттерін байытудан туындаған ацетат тұздарында 5,9% мөлшерде алюминий ұшацетаты қосылысы бар.

Жанама өнімдердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде олардың құрамдық және құрылымдық ерекшеліктерін анықтау мүмкін болды. Барлық үлгілердің құрамында кальций ацетаты тұздарының мөлшері көп кездеседі. Бұл тұз түссіз кристалды немесе аморфты қосылыс, суда ерімталдығы жақсы, сірке қышқылына тән иісі мен дәмі бар. Өзінің антимиқробты қасиетіне қарай бұл тұзды негізінен тағамдарды консервілеу, үн өнімдерінің өндірісінде, косметикалық және текстиль салаларында кеңінен қолданады. Улылық деңгейі төмен. Осыған ұқсас қасиеттерге магний және алюминий ацетаттары да ие және олар антисептикалық, дезинфицирлеуші зат ретінде пайдаланылады [151]. Үш түрлі шикізат көздерінен сірке қышқылының көмегімен байытудан туындаған жанама өнімдер – ацетат тұздарын жіті тазалаудан өткізгеннен кейін, құрамын белгілі техникалық талаптарға сай етіп, ауыл шаруашылығы жануарларына арналған азық қоспаларын консервациялау үрдісінде қолдануға болады. Осы орайда, алынған үлгілердің тағам өнімдерінің радиобелсенділігін зерттеу ҚР Ұлттық сараптама орталығының Түркістан облыстық филиалының Шымкент қалалық бөлімшесінде гамма-бета спектрометрия әдісімен жүргізіліп, радионуклидтердің үлестік тиімді белсенділігі рұқсат етілген құрамдарда екендігі анықталған. Зерттеу нәтижелері бойынша арнайы хаттама толтырылды (Қосымша Б).

3.8 Байыту үрдісін техника-экономикалық негіздеу

Жарамдылығы төмен фосфат шикізаты мен фосфор саласының қалдықтарын байыту технологиясының техникалық-экономикалық негіздемесі ең алдымен байыту барысында қолданылатын шикізаттың сапасына байланысты. Төменде келтірілген есептеулерді жүргізуде алдын-ала есептелген материалдық баланс мәліметтері [143, р. 1187-1190] мен ғаламтордағы белгілі деректер пайдаланылды.

Байытылған өнім шығарудың жобалық калькуляциясы (өнім бірлігіне және жылдық көлемге) төмендегі 3.28-кестеде және техникалық-экономикалық көрсеткіштердің жалпы кестесі 3.29-кестеде келтірілген.

Кесте 3.28 – Жоспарлы өзіндік құн калькуляциясы

Шығыстар баптары	өнім бірлігінің бағасы, теңге	Өнім бірлігіне арналған шығындар		Өндіріске арналған жалпы шығындар	
		Саны	соммасы, теңге	Саны	соммасы, теңге
1	2	3	4	5	6
Шикізат және материалдар					
1. Фосфорит, мың кг	45, 774	1 кг	45 774	4361,4	199 638,724
2. Сірке қышқылы, мың кг	850	500,9 тг/кг	425 765	2 184,6	1 856 910

3.28-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
Технологиялық қажеттіліктерге арналған отын:					
а) су, мың кг	143,3	3843,3 кг	550 744,89	16 762,2	2 402 023,3
ә) электр қуаты, кВт/сағ	30,5	2 кВт/сағ	61	8 722,8	266,05
б) газ, мың м ³	38	75 м ³	2 850	327,1	12 429,8
Өндірістік жұмысшылардың негізгі және қосымша еңбекақысы, теңге			11,4		49 680, 0
Әлеуметтік салық			0,62		2 682,72
Жабдықты пайдалануға және қызмет көрсетуге арналған шығындар			12,45		54 283,5
Цех шығындары			10,5		45 779
Цехтың жалпы өзіндік құны			1 025 230		4 623 683,1

Кесте 3.29 – Техника-экономикалық көрсеткіштердің жалпы кестесі

Көрсеткіштердің атауы	Өлшем бірлігі	Жоба көрсеткіштері
Жылдық өнім шығару:		
- нақты мөлшерде	мың кг	4361,4
- құндық мөлшерде	мың теңге	6 542 100
Қызметкерлер саны, барлығы	адам	20
оның ішінде жұмысшылар	адам	15
Еңбек өнімділігі (құндық немесе нақты мөлшерде)		174,5
Жылдық жалақы	теңге	49 680 000
Өнім бірлігінің өзіндік құны	теңге	1025,23
Күрделі шығындар	теңге	783 730,91
Тұрақты күрделі шығындар	теңге/бірл.	179,7
Жылдық пайда	теңге	4 469 938,12
Өндірістің рентабельділігі	%	14
Қорды қайтару	теңге/теңге	1,14
Өтелу мерзімі	жыл	1
Күрделі шығындардың экономикалық тиімділігінің коэффициенті	-	1

Жүргізілген есептеулер нәтижесінде төменсұрыпты фосфориттер мен фосфор саласының қалдықтарын байыту бойынша жобалық цехтың жалпы өзіндік құны 4 623 683,1 мың теңгені құрайды. Цехтың қуаттылығы жылына 4361,4 мың кг шикізатты байытуға мүмкіндігі бар. Өнім бірлігінің өзіндік құны 1025,23 теңге және жылдық пайда 4 469 938,12 теңге. Жобалық өндірістің рентабельділігі 14% және өтелу мерзімі 1 жылды құрайды.

Жобаланушы өндірістің экономикалық тиімділігін негіздеуде ұқсас үрдістерге келтірілген мәліметтерге сүйенуге болады. Алайда, фосфат шикізаттарын қышқылдық байыту бойынша ізденіс жұмыстары тек зертханалық деңгейде болғандықтан, басқа да байыту әдістерінің

экономикалық есептеулері қолданылады. Мәселен, Мысыр еліндегі El-Nasr Mining Company фосфориттердің аршу жыныстары түріндегі қалдықтарды механикалық және флотациялық байытуда жылына 190 мың тонна байытылған концентрат алудың экономикалық есептеулері жобаланушы өндірістің өтелу мерзімі 1,5 жыл және жылдық пайда 4 112 787,24 теңгені құрайды [152].

АҚШ-ның Мичиган Технологиялық университетінде төменсұрыпты фосфориттерді гравитациялау, ауыр суспензияларда бөлу және көбікті флотациялау әдістерімен байыту үрдістері бойынша зерттеу жұмыстары жүргізілген [153]. Зерттелген 3 әдістің экономикалық тиімділігін есептеуде 100 тонна фосфат шикізатын гравитациялауға 21 315 380,97 теңге, ауыр суспензияларда бөлу әдісіне негізделген өндірісті жобалауға 438 462 382,53 теңге, ал көбікті флотациялау өндірісіне 137 054 384,18 теңге жұмсалады. Ал жобаланушы өндірістердің өтелу мерзімі сәйкесінше 7, 18 және 13 жылды құрайды.

3-бөлім бойынша қорытындылар

Фосфат шикізатын байыту кезінде оның құрамындағы карбонатты, калий және алюминатты қосылыстардың сірке қышқылымен әрекеттестіру нәтижесінде іріктемелі сілтісіздендіру үрдісі орын алып, аталған қосылыстардың ерітіндіге өтуі анықталды. Соның есебінен фосфат шикізаты құрамындағы фосфор бестотығының мөлшері ұлғайды.

Байыту үрдісінде температура мен уақытта көрсеткіштерін арттырған сайын реакция жылдамдығының төмендеуі анықталды. Себебі, фосфат шикізаты құрамындағы карбонаттар мен сірке қышқылының әрекеттесуі нәтижесінде қойыртпақта түзілетін ацетат тұздары зерттелуші үрдіске айтарлықтай диффузиялық кедергі келтіреді. Бұл тұжырым байыту үрдісінің кинетикасын зерттеу барысында графикалық және есептеу әдістері негізінде дәлелденді.

Фосфор саласының жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтарын сірке қышқылының көмегімен байыту үрдістерінің химиялық реакция механизмі зерттелді және термодинамикалық негізделді.

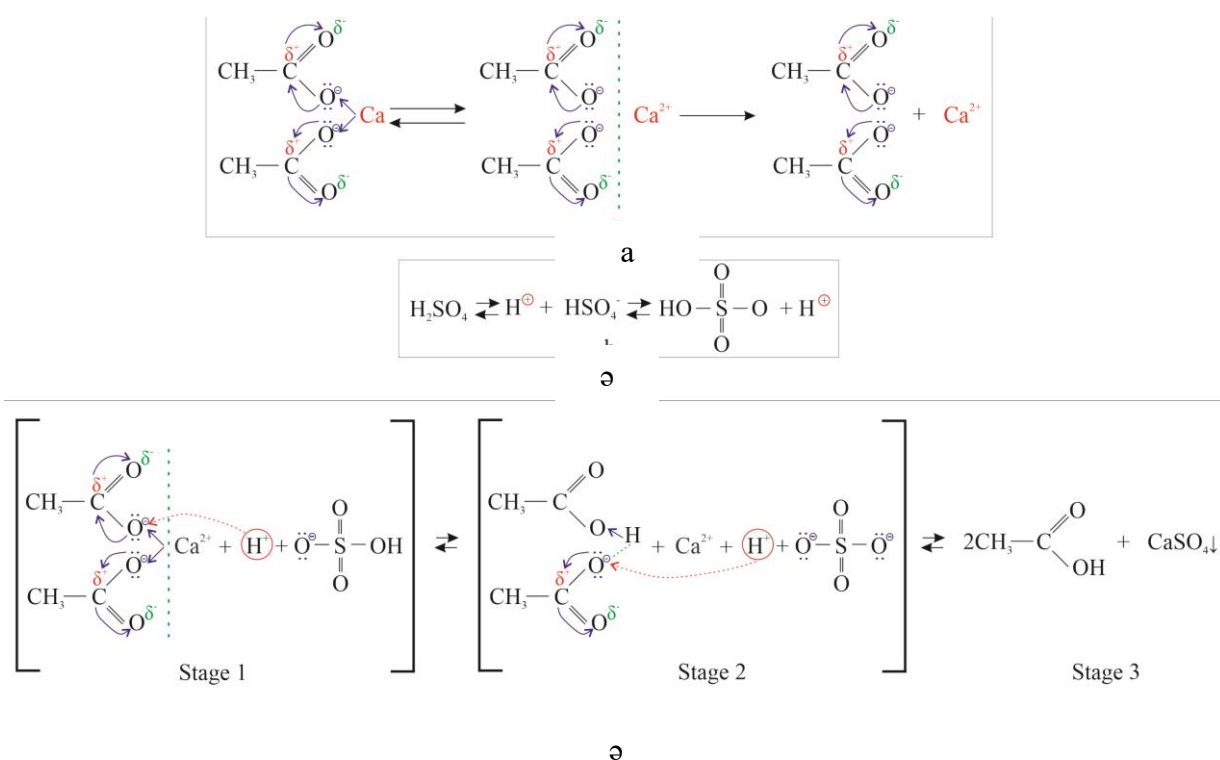
4 ҚОЛДАНЫЛҒАН СІРКЕ ҚЫШҚЫЛЫН РЕГЕНЕРАЦИЯЛАУ

4.1 Регенерациялау үрдісінің химизмі және термодинамикалық талдауы

Байыту үрдісінен туындаған жанама өнімдер – ацетатты ерітінділерді сірке қышқылымен регенерациялау үрдісінің реакция теңдеулері төмендегідей түрде жүзеге асады:



Әсерлесуші молекула (субстрат) карбон қышқылының тұзы төмендегідей диссоциацияланады (4.1а-сурет): мұндағы карбоксилат анионының тұрақтылығы (демек қышқыл қасиеттері) р, π-жұптасуына (қабысуына) байланысты 2 оттегі атомындағы теріс зарядтың делокализациясымен түсіндіріледі.



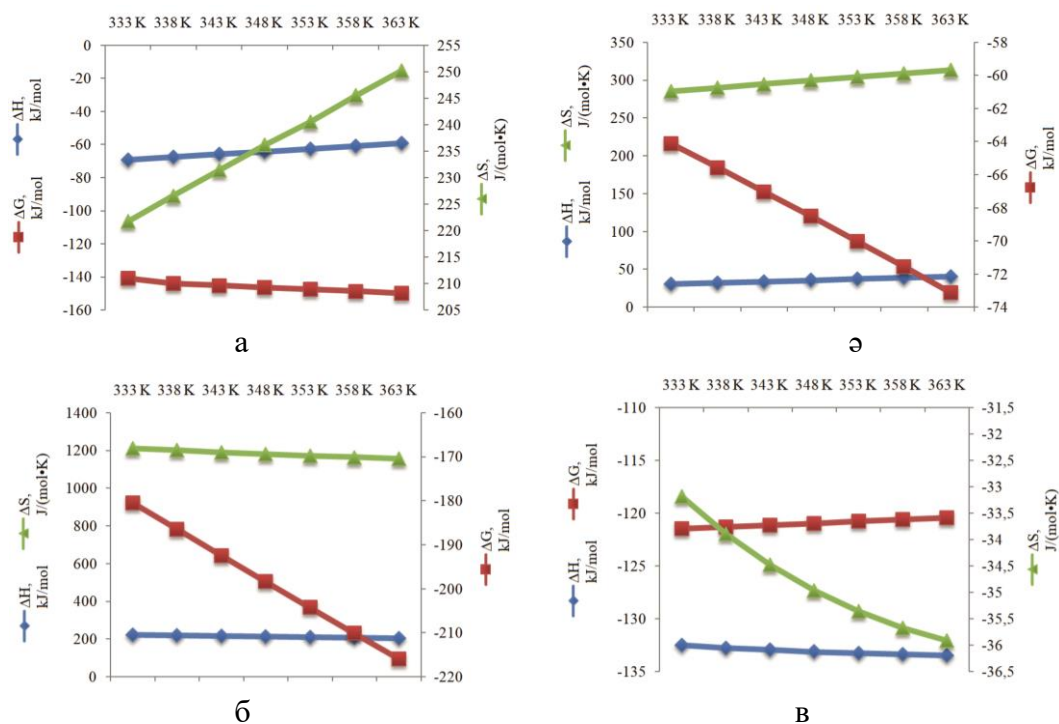
а – кальций ацетатының диссоциациялану механизмі; ә – күкірт қышқылының диссоциациялану механизмі; б – кальций ацетаты мен күкірт қышқылының әрекеттесуі реакциясының механизмі

Сурет 4.1 – Реакция механизмдері

Концентрацияланған H_2SO_4 өте күшті тотықтырғыш, әсіресе қызған кезде. Күкірт қышқылының концентрациясы сульфаттау процесінің жылдамдығы мен бағытын, сондай-ақ оны жүзеге асыру үшін қажетті сульфациялық реактивтің массасын анықтайды, өйткені реакция жүреді, қышқыл концентрациясы төмендейді (оны реакциялық сумен сұйылту нәтижесінде). Бұл H_2SO_4 қышқылдық диссоциациялану мүмкіндігінің жоғарылауына және сульфирленген бөлшектердің концентрациясының төмендеуіне әкеледі (4.1ә-сурет).

4.1б-суреттегі кальций ацетаты мен күкірт қышқылының әрекеттесуі реакциясының механизмінде 1 сатыда электрофильді орталық (S_E)-карбоксил тобының көміртегі атомы, оның қатысуымен карбон қышқылдары және олардың функционалды туындылары нуклеофильді алмастыру реакцияларына енеді. 2 сатыда негізгі орталық-жалғыз жұп электрондары бар оксотоп, нуклеофильді алмастыру реакцияларында катализ сатысында протондалады. 3 сатыда оксотоп протондалғаннан кейін әлсіз сірке қышқылының түзілуі мен кальций катионын өзінен ығыстырып тұз түзеді. Реакцияның барлық кезеңдері қайтымды.

Байыту үрдісі кезіндегі фосфорит шикізатының құрамындағы карбонаттардың, калий және алюминий құрамдас қосылыстардың сірке қышқылымен әрекеттесуі нәтижесінде түзілген ацетатты ерітінділерді күкірт қышқылының көмегімен регенерациялаудың термодинамикалық талдауын жүргізу барысында осында орын алатын химиялық үрдістердің 333-363 К арасындағы температуралық интервалы таңдалынды және нәтижелері 4.2-сурет және 4.1-кестелердегі мәліметтерде көрсетілген.



а – 4.1; ә – 4.2; б – 4.3; в – 4.4

Сурет 4.2 – (4.1)-(4.4) реакциялардың термодинамикалық мәндері

Кесте 4.1 – (4.1)-(4.4) реакциялардың термодинамикалық мәндері

T, K	ΔH^0 , kJ/mol	ΔS^0 , J/(mol•K)	ΔG^0 , kJ/mol	K	log(K)
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaSO}_4$					
333	-69.207	221.692	-141.031	2.740E+022	22.438
338	-67.580	226.544	-144.151	1.901E+022	22.279
343	-65.942	231.353	-145.296	1.345E+022	22.129
348	-64.295	236.120	-146.465	9.686E+021	21.986
353	-62.640	240.518	-147.657	9.686E+021	21.851
358	-60.978	245.518	-148.873	5.290E+021	21.723
363	-59.308	250.149	-150.112	4.004E+021	21.603
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{MgSO}_4$					
333	30.789	285.047	-64.131	1.150E+010	10.061
338	32.393	289.827	-65.569	1.361E+010	10.134
343	34.006	294.563	-67.030	1.617E+010	10.209
348	35.627	299.255	-68.514	1.927E+010	10.285
353	37.255	303.901	-70.022	2.303E+010	10.362
358	38.890	308.501	-71.553	2.760E+010	10.441
363	40.532	313.055	-73.107	3.317E+010	10.521
$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$					
333	222.513	1210.239	-180.496	2.066E+028	28.315
338	218.894	1199.451	-186.520	6.719E+028	28.827
343	215.450	1189.336	-192.492	2.073E+029	29.317
348	212.167	1179.832	-198.415	6.087E+029	29.784
353	209.028	1170.876	-204.291	1.707E+030	30.232
358	206.021	1162.417	-210.124	4.582E+030	30.661
363	203.133	1154.406	-215.916	1.181E+031	31.072
$2\text{KCH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}_2\text{SO}_4$					
333	-132.494	-33.184	-121.444	1.126E+019	19.051
338	-132.730	-33.889	-121.276	5.541E+018	18.744
343	-132.931	-34.477	-121.105	2.782E+018	18.444
348	-133.098	-34.961	-120.931	1.423E+018	18.153
353	-133.235	-35.353	-120.756	7.415E+017	17.870
358	-133.346	-35.664	-120.578	3.932E+017	17.595
363	-133.432	-35.905	-120.399	2.121E+017	17.327

Ацетат тұздарының күкірт қышқылымен әрекеттесуіндегі Гиббс бос энергиясының барлық реакциялар үшін теріс мәндерге ие болуы регенерациялауда орын алатын үрдістердің жүру ықтималдығын дәлелдейді. Кальций ацетаты мен күкірт мен қышқылының әрекеттесу реакциясы үшін үрдістің температурасын арттырған сайын ΔG^0 шамасының ұлғаюы көрсетілген. Дәл осындай жағдай магний және алюминий ацетаттарына да тән. Тек калий ацетат үшін температураны ұлғайту барысында Гиббс бос энергиясы мәні кеми түседі. Сондай-ақ, ΔH^0 шамасы 4.1, 4.4-реакцияларда теріс мәнге ие болып, мұнда экзотермиялық реакция орын алса, 4.2-4.3 реакциялар үшін аталған мән оң мәнде болғандықтан осы реакциялар эндотермиялық сипатқа ие.

Жалпы алғанда, кальций, магний, алюминий және калий ацетаттарының күкірт қышқылымен әрекеттесу ықтималдығы келесі тізбек бойынша орындалады: $Al(CH_3COO)_3 > Ca(CH_3COO)_2 > KCH_3COO > Mg(CH_3COO)_2$.

4.2 Қолданылған сірке қышқылын регенерациялаудың оңтайлы режимдік көрсеткіштері

Байыту үрдісін жүргізу барысында туындаған ацетатты ерітінділерді қайта қолдану мақсатында регенерациялау үрдісін зерттеу маңызды. Сондықтан, осы бөлімде фосфат-кремнийлі қатпар тастарды, Ақжар және Шилісай төменсұрыпты фосфориттерін байыту үрдісінің жанама өнімі түріндегі ацетат ерітінділерін регенерациялау бойынша үрдістің оңтайлы режимдік көрсеткіштерін анықтау нәтижелері келтірілген.

Тәжірибелік зерттеулерде регенерациялау үшін концентрленген күкірт қышқылы қолданылды. 4.1-бөлімде келтірілген термодинамикалық зерттеулерге сәйкес үрдістің температуралық интервалы 333-363К, регенерациялау уақыты 15-50 мин құрады. Ацетатты ерітінді құрамындағы Са, Mg, К және Al тұздарын бөліп алуға қажетті күкірт қышқылының мөлшері (4.1)-(4.4) реакцияларға сай шығын коэффициенттері және ацетатты ерітінді-күкірт қышқылы жүйесінің қатынасы 2:1 екендігі анықталды. Ацетатты ерітінді мен күкірт қышқылын әрекеттестіру барысында алынған рН мәндерін $[H^+] = 10^{-pH}$ өрнегі арқылы концентрация (С, моль/л) есептеу арқылы (3.1) формулаға сай регенерациялау деңгейі (α) анықталды. Оған қоса, зерттелуші үрдістің тиімділігі де осы шамаға сүйене отырып анықталды және (3.2) формулаға сай реакция жылдамдығы есептелінді.

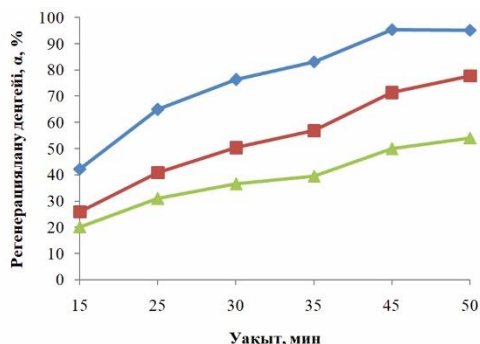
Күкірт қышқылының көмегімен қолданылған сірке қышқылының қайта регенерациялау бойынша тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері 4.2, 4.3, 4.4-кестелерде және 4.3, 4.4, 4.5-суретте көрініс тапқан.

Кесте 4.2 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні күкірт қышқылымен регенерациялаудың көрсеткіштері

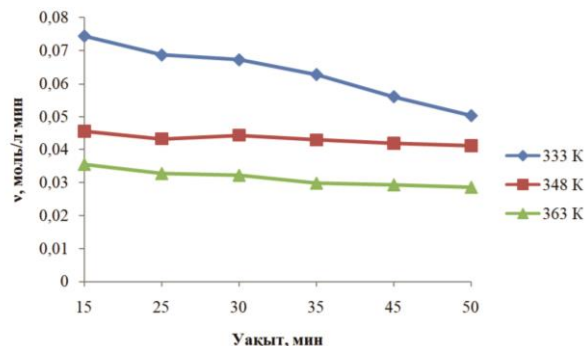
Температура, К	Уақыт, мин	pH	С, моль/л	Регенерациялану деңгейі, α , %	v, моль/л·мин
1	2	3	4	5	6
333	15	0,117	0,76383	42,23	0,07436
	25	0,122	0,75509	64,96	0,06863
	30	0,129	0,74190	76,30	0,06718
	35	0,136	0,73113	83,12	0,06273
	45	0,150	0,70794	95,46	0,05603
	50	0,153	0,70307	95,24	0,05031
348	15	0,169	0,67622	25,92	0,04564
	25	0,171	0,67452	40,96	0,04327
	30	0,172	0,67236	50,40	0,04437
	35	0,174	0,66988	56,87	0,04292
	45	0,177	0,66484	71,40	0,04191

4.2-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
	50	0,178	0,66374	77,84	0,04112
363	15	0,190	0,64534	20,17	0,03551
	25	0,193	0,64120	31,02	0,03277
	30	0,197	0,63530	36,60	0,03222
	35	0,201	0,62950	39,58	0,02987
	45	0,203	0,62661	49,99	0,02934
	50	0,204	0,62517	54,15	0,02860



а



ә

а – регенерациялану деңгейінің уақытқа тәуелділігі; ә – реакция жылдамдығының уақытқа тәуелділігі

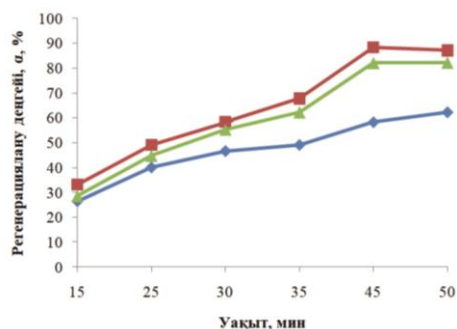
Сурет 4.3 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні күкірт қышқылымен регенерациялаудың көрсеткіштері

Кесте 4.3 – Ақжар төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні күкірт қышқылымен регенерациялаудың көрсеткіштері

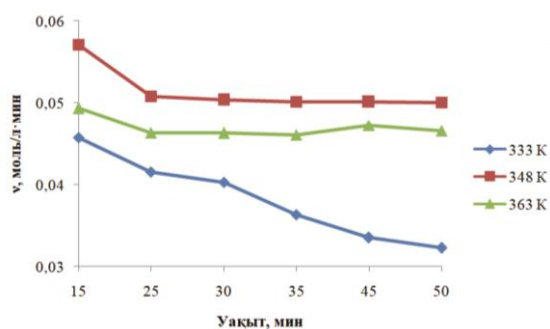
Температура, К	Уақыт, мин	pH	C, моль/л	Регенерациялану деңгейі, α, %	v, моль/л·мин
1	2	3	4	5	6
333	15	0,178	0,66374	26,47	0,04575
	25	0,183	0,65614	40,04	0,04152
	30	0,189	0,64714	46,62	0,04029
	35	0,196	0,63679	49,08	0,03635
	45	0,203	0,62661	58,20	0,03353
	50	0,205	0,62373	62,21	0,03225
348	15	0,211	0,61517	33,04	0,05710
	25	0,219	0,60394	48,98	0,05079
	30	0,224	0,59703	58,24	0,05033
	35	0,223	0,59841	67,66	0,05012
	45	0,223	0,59841	88,25	0,05008
	50	0,221	0,60117	87,05	0,05001
363	15	0,229	0,59020	28,53	0,04931
	25	0,231	0,58748	44,70	0,04636

4.3-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
	30	0,232	0,58613	55,29	0,04628
	35	0,234	0,58344	62,23	0,04610
	45	0,233	0,58479	82,05	0,04727
	50	0,231	0,58748	82,19	0,04661



а



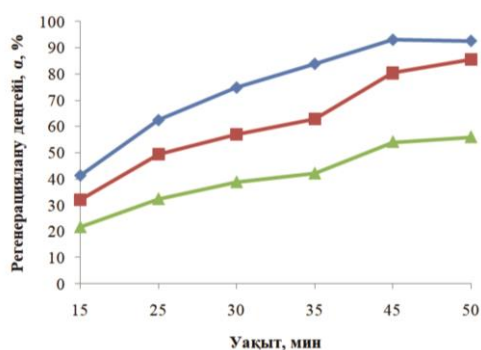
ә

а – регенерациялану деңгейінің уақытқа тәуелділігі; ә – реакция жылдамдығының уақытқа тәуелділігі

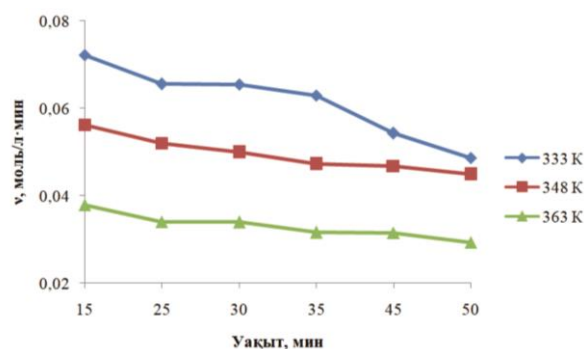
Сурет 4.4 – Ақжар төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні күкірт қышқылымен регенерациялаудың көрсеткіштері

Кесте 4.4 – Шилісай төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні күкірт қышқылымен регенерациялаудың көрсеткіштері

Температура, К	Уақыт, мин	pH	C, моль/л	Регенерациялану деңгейі, α, %	v, моль/л·мин
333	15	0,126	0,74816	41,25	0,07219
	25	0,133	0,73620	62,39	0,06550
	30	0,138	0,72777	74,80	0,06545
	35	0,141	0,72276	83,85	0,06288
	45	0,145	0,71614	93,05	0,05427
	50	0,143	0,71944	92,63	0,04863
348	15	0,155	0,69984	32,13	0,05622
	25	0,159	0,69342	49,47	0,05194
	30	0,167	0,68076	57,05	0,04992
	35	0,171	0,67452	62,90	0,04718
	45	0,173	0,67142	80,29	0,04684
	50	0,176	0,66680	85,44	0,04486
363	15	0,191	0,64416	21,61	0,03783
	25	0,196	0,63679	32,36	0,03398
	30	0,199	0,63241	38,79	0,03394
	35	0,203	0,62661	42,10	0,03157
	45	0,204	0,62517	54,09	0,03155
	50	0,208	0,61944	55,93	0,02936



а



ә

а – регенерациялану деңгейінің уақытқа тәуелділігі; ә – реакция жылдамдығының уақытқа тәуелділігі

Сурет 4.5 – Шилісай төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні күкірт қышқылымен регенерациялаудың көрсеткіштері

Тәжірибелік зерттеулердің келтірілген нәтижелеріне сәйкес, ацетатты ерітінділердің үш үлгісінде де үрдістің температурасы мен уақытты арттырған сайын реакция жылдамдығының азайғанын байқау болады. Ал, регенерациялану деңгейі фосфат-кремнийлі қатпар тастар мен Шилісай төменсұрыпты фосфориттерінен қалған ацетатты ерітінділерінде ұқсас болып келеді: 333 К және 45-50 минут кезінде сәйкесінше 95,46 және 93,05% жеткен. Ал, Ақжар фосфориттерінің ацетатты ерітінділері үшін регенерациялану деңгейі максималды мән 348 К және 50 мин кезінде жеткен. Жалпы үрдіс бойынша уақыт пен температураны ұлғайтқан сайын рН мәнінің артуы, алайда реакция жылдамдығының азаюы (4.1)-(4.4) реакциялар нәтижесінде түзілетін кальций, магний, калий және алюминий сульфаты қосылыстарының үрдістің әрі қарай тиімді жүруіне кедергі жасайтынын айтуға болады. Себебі, барлық үлгілерде уақытты 15 минуттан 25 минутқа ұлғайтқанда реакция жылдамдығы кеми түседі. Оған қоса, анықталған регенерациялану деңгейлері ацетат ерітіндісі құрамындағы Са, Mg, К және Al бөліп алуға жұмсалатын күкірт қышқылының шығынына тең.

Осылайша, үш шикізат түрін сірке қышқылының көмегімен байыту үрдісінен қалған ацетатты ерітінділерді күкірт қышқылының көмегімен регенерациялау үрдістерінің анықталған оңтайлы режимдік көрсеткіштері 4.5-кестеде көрсетілген.

Кесте 4.5 – Регенерациялау үрдісінің анықталған оңтайлы режимдік көрсеткіштері

Шикізат	Ацетатты ерітінді / күкірт қышқылы қатынасы	Температура, К	Уақыт, мин	Регенерациялану деңгейі, α, %
Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітінді	2/1	333	45	95,46
Ақжар төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітінді		348	45	88,25
Шилісай төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітінді		333	50	93,05

Анықталған оңтайлы режимдік параметрлер жарамдылығы төмен фосфориттерді және қалдықтарды байыту үрдісінен туындаған ацетатты ерітінділерді күкірт қышқылының көмегімен регенерациялау арқылы байыту үрдісінде қайта қолдану мақсатында кәдеге жаратуға мүмкіндік береді. Осы сала бойынша әдеби деректердің жеткіліксіздігі алынған деректерді басқа да ғылыми нәтижелермен салыстыру қиынға соқтырады. Байыту үрдісінде қолданылған қышқылды қайта регенерациялау әдісі осы жұмыстың ғылыми жаңалықтарының бірі болып табылады.

4.3 Регенерациялау үрдісінің тәжірибелік мәліметтерін кинетикалық өңдеу

Ацетатты ерітінді-күкірт қышқылы жүйесінде орын алатын гетерогенді реакциялардың кинетикалық параметрлері [2.2] формулаға сәйкес өңделген. Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды, Ақжар және Шилісай кен орындарының төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байыту үрдістерінен қалған ацетатты ерітінділерді күкірт қышқылымен регенерациялау бойынша алынған тәжірибелік мәліметтерді өңдеу нәтижелері 4.6, 4.7, 4.8-кестелерде және 4.6-суретте келтірілген.

Кесте 4.6 – Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні күкірт қышқылымен регенерациялаудың тәжірибелік мәліметтерін өңдеу нәтижелері

Температура, К	τ , мин	$\sqrt{\tau}$	α (бірлік үлестер)	$1-\alpha$	$\sqrt[3]{1-\alpha}$	$1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$
333	15	3,87	0,4223	0,5777	0,832851	0,167149
	25	5,00	0,6496	0,3504	0,704998	0,295002
	30	5,47	0,7630	0,2370	0,618846	0,381154
	35	5,91	0,8312	0,1688	0,552659	0,447341
	45	6,70	0,9546	0,0454	0,356740	0,643260
	50	7,07	0,9524	0,0476	0,362412	0,637588
348	15	3,87	0,2592	0,7408	0,904830	0,095170
	25	5,00	0,4096	0,5904	0,838910	0,161090
	30	5,47	0,5040	0,4960	0,791578	0,208422
	35	5,91	0,5687	0,4313	0,755544	0,244456
	45	6,70	0,7140	0,2860	0,658853	0,341147
	50	7,07	0,7784	0,2216	0,605141	0,394859
363	15	3,87	0,2017	0,7983	0,927660	0,072340
	25	5,00	0,3102	0,6898	0,883570	0,116430
	30	5,47	0,3660	0,6340	0,859072	0,140928
	35	5,91	0,3958	0,6042	0,845396	0,154604
	45	6,70	0,4999	0,5001	0,793753	0,206247
	50	7,07	0,5415	0,4585	0,771104	0,228896

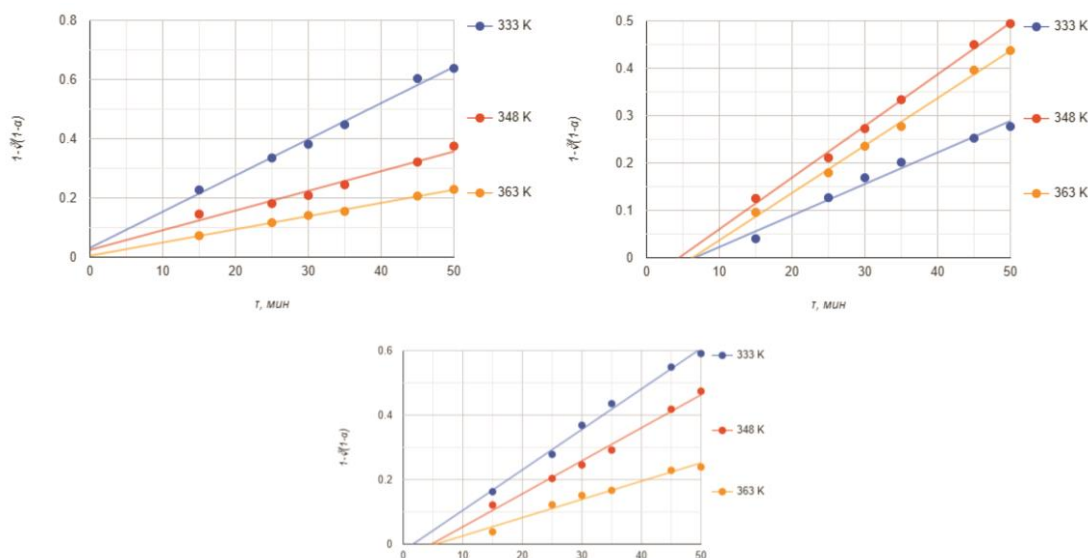
Кесте 4.7 – Ақжар төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні күкірт қышқылымен регенерациялаудың тәжірибелік мәліметтерін өңдеу нәтижелері

Температура, К	τ , мин	$\sqrt{\tau}$	α (бірлік үлестер)	$1-\alpha$	$\sqrt[3]{1-\alpha}$	$1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$
333	15	3,87	0,2647	0,7533	0,909891	0,090109
	25	5,00	0,4004	0,5996	0,843245	0,156755
	30	5,47	0,4662	0,5338	0,811197	0,188803
	35	5,91	0,4908	0,5092	0,798539	0,201461
	45	6,70	0,5820	0,4180	0,747697	0,252303
	50	7,07	0,6221	0,3779	0,722979	0,277021
348	15	3,87	0,3304	0,6696	0,874860	0,125140
	25	5,00	0,4898	0,5102	0,799061	0,200939
	30	5,47	0,5824	0,4176	0,747458	0,252542
	35	5,91	0,6766	0,3234	0,686404	0,313596
	45	6,70	0,8825	0,1175	0,489793	0,489793
	50	7,07	0,8705	0,1295	0,505929	0,494071
363	15	3,87	0,2853	0,7147	0,894076	0,105924
	25	5,00	0,4470	0,5530	0,820808	0,179192
	30	5,47	0,5529	0,4471	0,764660	0,235340
	35	5,91	0,6223	0,3777	0,722851	0,277149
	45	6,70	0,8205	0,1795	0,564098	0,435902
	50	7,07	0,8219	0,1781	0,562628	0,437372

Кесте 4.8 – Шилісай төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні күкірт қышқылымен регенерациялаудың тәжірибелік мәліметтерін өңдеу нәтижелері

Температура, К	τ , мин	$\sqrt{\tau}$	α (бірлік үлестер)	$1-\alpha$	$\sqrt[3]{1-\alpha}$	$1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$
333	15	3,87	0,4125	0,5875	0,837534	0,162466
	25	5,00	0,6239	0,3761	0,721829	0,278171
	30	5,47	0,7480	0,2520	0,631636	0,368364
	35	5,91	0,8385	0,1615	0,544575	0,455425
	45	6,70	0,9305	0,0695	0,411145	0,588855
	50	7,07	0,9263	0,0737	0,419266	0,580734
348	15	3,87	0,3213	0,6787	0,878805	0,121195
	25	5,00	0,4947	0,5053	0,796495	0,203505
	30	5,47	0,5705	0,4295	0,754492	0,245508
	35	5,91	0,6290	0,3710	0,718552	0,281448
	45	6,70	0,8029	0,1971	0,581963	0,418037
	50	7,07	0,8544	0,1456	0,526082	0,473918
363	15	3,87	0,2161	0,7839	0,922048	0,077952
	25	5,00	0,3236	0,6764	0,877811	0,122189
	30	5,47	0,3879	0,6121	0,849065	0,150935
	35	5,91	0,4210	0,5790	0,833476	0,166524
	45	6,70	0,5409	0,4591	0,771440	0,228560
	50	7,07	0,5593	0,4407	0,760994	0,239006

4.6, 4.7, 4.8-кестелердің негізінде $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau^{1/2})$ тәуелділік графиктері тұрғызылды (4.7-сурет).



а – фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітінді; ә – Ақжар төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітінді; б – Шилісай төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітінді

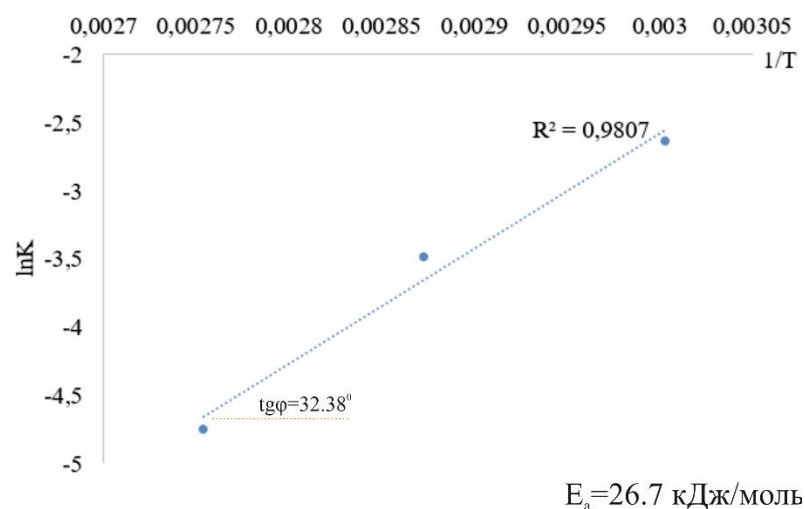
Сурет 4.6 – $1-(1-\alpha)^{1/3}=f(\tau^{1/2})$ тәуелділік графиктері

4.6-суретте көрсетілген абсцисса осіне түзу бұрыштардың тангенстері бойынша реакция жылдамдығының константалары есептелінді (4.9-кесте).

Кесте 4.9 – Есептелген реакция жылдамдығының константалары

Температура, К	Жылдамдық константалары, мин ⁻¹		
	фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітінді	ақжар төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітінді	шилісай төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітінді
333	0,0716978	0,0807267	0,0915222
348	0,0250809	0,0647255	0,0586071
363	0,0095058	0,0226697	0,0053856

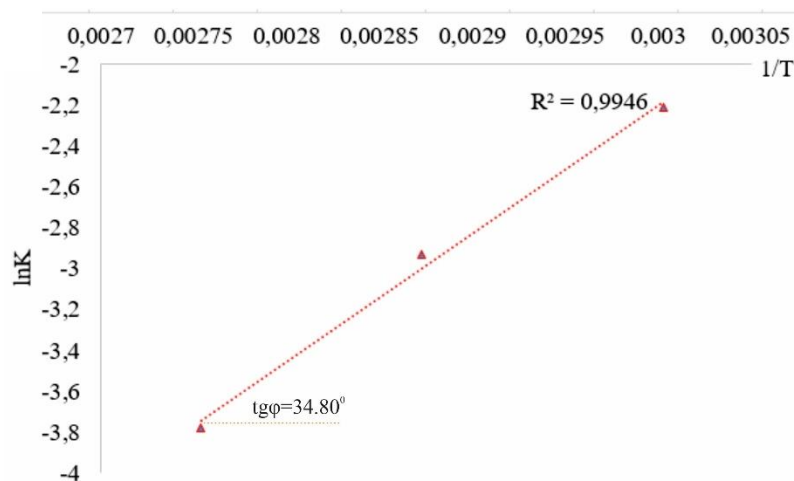
Анықталған жылдамдық константаларын логаримфдеу негізінде графикалық әдіс арқылы үш шикізат түрлерін байыту үрдістерінен қалған ацетатты ерітінділерді күкірт қышқылының көмегімен регенерациялаудың «болжамды» активтендіру энергиясы есептеу үшін $\ln k = f(1/T)$ тәуелділік графигі тұрғызылды (4.7-сурет).



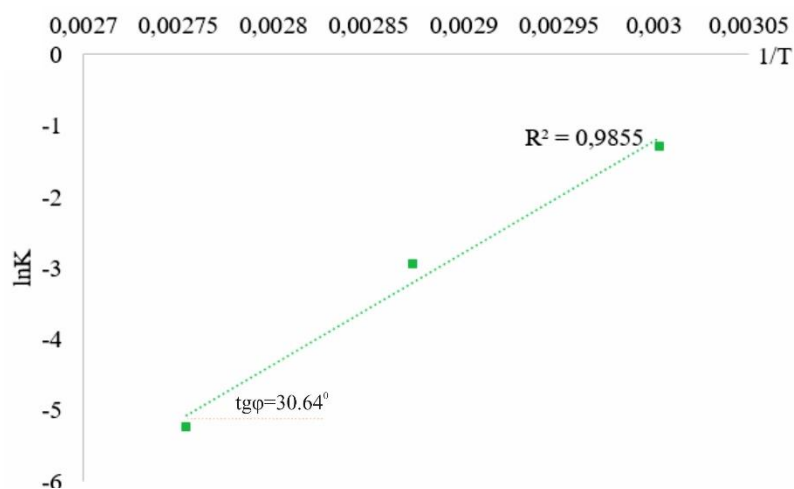
а

а – 26,7 кДж/моль

Сурет 4.7 – $\ln k = f(1/T)$ тәуелділік графигі, парақ 1



ә



б

ә – 22,5 кДж/моль; б – 27,4 кДж/моль

Сурет 4.7, парақ 2

Регенерациялау үрдістері үшін «болжамды» активтендіру энергиясы мынадай шамаларға ие болды: фосфат-кремнийлі қатпар тастарды сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні регенерациялау үрдісі үшін – 26,7 кДж/моль; Ақжар төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні регенерациялау үрдісі үшін – 22,5 кДж/моль; Шилісай төменсұрыпты фосфориттерін сірке қышқылының көмегімен байытудан қалған ацетатты ерітіндіні регенерациялау үрдісі үшін – 27,4 кДж/моль. Осылайша, үш шикізат түрлерін байыту үрдістерінен туындаған ацетатты ерітінділерді күкірт қышқылы көмегімен регенерациялау үрдістерінің есептелген «болжамды» активтендіру энергиясы мәндері зерттелуші үрдістің сыртқы диффузиялық аймақта жүретіндігін айқындайды [147, с. 5-38]. Сондай-ақ, осы мәліметтерді растау мақсатында Pilling-Bedworth қатынасы [148, с. 4-67] келесі өрнекке сәйкес есептелінді:

$$PB_{ratio} = 2 \frac{M_{CaSO_4} / d_{CaSO_4}}{M_{CH_3COOH} / d_{CH_3COOH}} \quad (3.6)$$

мұнда 2 – сірке қышқылының молекула саны;

M_{CaSO_4} – кальций сульфатының молекулалық массасы;

d_{CaSO_4} – кальций сульфатының тығыздығы;

M_{CH_3COOH} – сірке қышқылының молекулалық массасы;

d_{CH_3COOH} – сірке қышқылының тығыздығы.

Есептеулер нәтижесінде PB_{ratio} мәні 1,60 тең және сәйкесінше бұл шама $2,5 \geq PB_{ratio} \geq 1$ аралығында жататындықтан реакция барысында түзілетін сульфаттар зерттелуші үрдіске айтарлықтай диффузиялық кедергі келтіретінін көрсетеді.

Тәжірибелік деректерді статистикалық өңдеу. Ауыспалы мәндер ретінде оңтайлы режимдік көрсеткіштер анықтау бөлімінен рН, регенерациялану деңгейі және реакция жылдамдығының мәндері алынды. Бақылау саны $n=10$. Модельдегі тәуелсіз айнымалылардың саны 2-ге тең, ал бір векторды ескере отырып, регрессорлардың саны белгісіз коэффициенттердің санына тең. Y белгісін ескере отырып, матрицаның өлшемі 4-ке тең болады. Матрица, тәуелсіз айнымалылар X өлшемі бар (10X4) және 4.10-кестеде келтірілген.

Кесте 4.10 – Регрессия теңдеуінің параметрлерін талдау матрицасы

Тәж. №	Y	Y(x)	$\varepsilon = Y - Y(x)$	ε^2	$(Y - Y_{opt})^2$	$ \varepsilon : Y $
1	95.08	94.962	0.118	0.0139	0.0253	0.00124
2	95.46	95.21	0.25	0.0625	0.291	0.00262
3	94.27	95.119	-0.849	0.721	0.424	0.00901
4	94.96	94.259	0.701	0.492	0.00152	0.00738
5	95.01	94.875	0.135	0.0183	0.00792	0.00143
6	94.16	94.52	-0.36	0.13	0.579	0.00382
7	93.89	94.496	-0.606	0.367	1.063	0.00645
8	94.51	95.27	-0.76	0.578	0.169	0.00804
9	95.86	95.093	0.767	0.589	0.882	0.008
10	96.01	95.407	0.603	0.363	1.186	0.00628
Жалпы				3.333	4.628	0.0543

Осылайша, регрессия теңдеуі мынадай сипатқа ие:

$$Y = 78,0631 + 62,4348X_1 + 133,3451X_2$$

Регрессия коэффициенттерін түсіндіру. Тұрақты басқа факторлардың (X_1 моделінде ескерілгендерден басқа) Y нәтижесіне жиынтық әсерін бағалайды және X_1 болмаған кезде Y 78.0631 болатындығын білдіреді. B_1 коэффициенті X_1 -ден 1-ге артқан кезде Y 62.4348-ге артатынын көрсетеді. B_2 коэффициенті X_2 -нің 1-ге артуымен Y 133.3451-ге артатынын көрсетеді.

Негізгі статистикалық көрсеткіштерді есептеу нәтижелері 4.11-кестеде келтірілген.

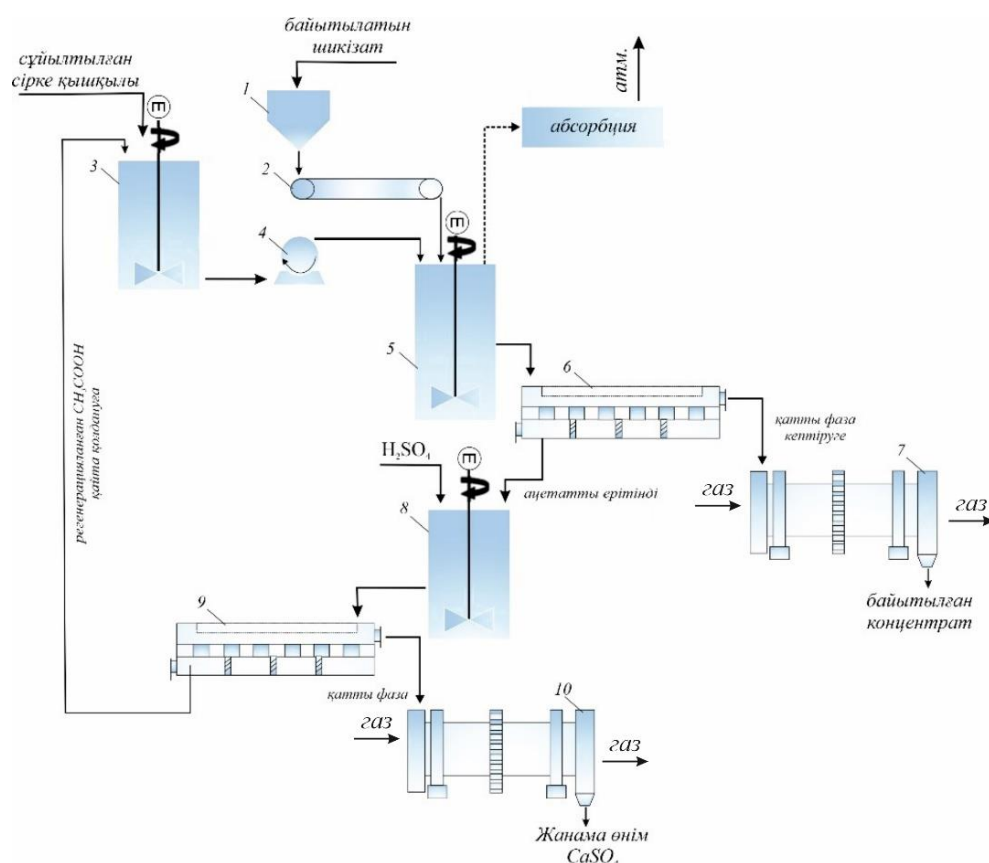
Кесте 4.11 – Негізгі статистикалық көрсеткіштер

Орташа жуықтау қатесі	Дисперсияны бағалау	Үйлесімсіз дисперсияны бағалау	Орташа квадраттық ауытқу	Детерминация коэффициенті	Фишер критерийі
0,54%	3,333	0,4762	0,69	0,995	2,841

Есептеулер нәтижесінде регрессия теңдеуі алынды. Теңдеудің статистикалық маңыздылығы анықтау коэффициенті мен Фишер критерийі арқылы тексеріледі. Зерттелген жағдайда Y жалпы өзгергіштігінің 99,5%-ы X_1 факторларының өзгеруімен түсіндіріледі.

4.4 Қолданылған сірке қышқылын регенерациялаудың принципіалдық сызбанұсқасы

Регенерациялау үрдісінің әзірленген принципіалдық сызбанұсқасы 3.5-бөлімде көрсетілген байыту үрдісінің принципіалдық сызбанұсқасына ұқсас келеді, бірақ мұнда туындаған ацетатты ерітіндіні күкірт қышқылының көмегімен регенерациялау сатысы қарастырылған (4.8-сурет).



1 - байытылатын фосфорит шикізатының бункері; 2 - ленталық салмақтық дозаторы; 3 - сұйылтылған сірке қышқылын сақтаушы резервуар; 4 - сорғы; 5, 8 - араластырушы құрылғысы бар реакторлар; 6, 9 - сүзгілер; 7, 10 - барабанды кептіргіш

Сурет 4.8 – Жарамдылығы төмен фосфориттер мен фосфор өндірісінің қалдықтарын байыту үрдісінің принципіалдық сызбанұсқасы (регенерациялау сатысын қоса алғанда)

Байытылатын төменсұрыпты фосфорит шикізаты 1 бункерден 2 ленталық салмақтық дозатор арқылы реакторға келіп түседі. Оның үстіне 3 сұйылтылған сірке қышқылы арнайы резервуардан 4 сорғының көмегімен құйылады. Мұнда реакциялық масса 20-30 мин уақыт және 30-40⁰С температурада араластырылады. Көрсетілген уақыт аяқталғаннан кейін қойыртпақ 6 сүзгіге жөнелтіледі, әрі қарай қатты фаза түріндегі байытылған концентрат 7 барабанды кептіргіште 110⁰С тұрақты массаға дейін кептіріледі, мұндағы жылутасымалдауыш ретінде газ қолданылуы мүмкін. Кейіннен кептірілген байытылған концентраттар арнайы жинақтауышқа жіберіледі. Сүзгілеу сатысынан қалған сүзінді – ацетатты ерітінділер араластырғышпен жабдықталған 8 реакторға жіберіледі және оның үстіне концентрленген күкірт қышқылы қосылады. Мұндағы қойыртпақ 60-75⁰С температура мен 45-50 мин араластырылып, әрі қарай 9 сүзгіге бағытталады. Сүзгілеуден кейінгі сұйық фаза – регенерацияланған сірке қышқылы 3 резервуарға жіберіледі. Ацетат тұздары мен күкірт қышқылының әрекеттесуінен туындағы жанама өнімдер – қатты фаза 110⁰С тұрақты салмаққа дейін 10 барабанды кептіргіште кептіріліп, үйіндіге жөнелтіледі.

4.5 Регенерацияланған сірке қышқылының және жанама өнімдердің сипаттамалары

Байыту үрдісі барысында қолданылған сірке қышқылын қайта регенерациялау бойынша алынған қышқылдың химиялық құрамы зертханалық жағдайда зерттелді және нәтижелері 4.12-кестеде көрсетілген.

Кесте 4.12 – Регенерацияланған сірке қышқылының химиялық құрамы

Регенерацияланған сірке қышқылы	CaO, %	K ₂ O, %	MgO, %	Al ₂ O ₃ , %	Ацетат-ион, %	Сульфат-ион, %
Фосфат-кремнийлі қатпар тастарды байытудан туындаған ацетатты ерітіндіні регенерациялаудан алынған сірке қышқылы	-	0,86	0,001	0,03	98,9	0,004
Ақжар фосфориттерін байытудан туындаған ацетатты ерітіндіні регенерациялаудан алынған сірке қышқылы	-	0,03	0,005	-	99,1	0,002
Шилісай фосфориттерін байытудан туындаған ацетатты ерітіндіні регенерациялаудан алынған сірке қышқылы	-	0,03	-	-	98,5	0,005

Тәжірибеде регенерацияланған сірке қышқылына қойылатын талаптар «МЕСТ 19814-74 – Синтетикалық және регенерацияланған сірке қышқылы. Техникалық шарттар» сәйкес реттеледі. Жоғарыда келтірілген химиялық құрамдардан үш түрлі шикізат көздерін байытудан туындаған ацетатты

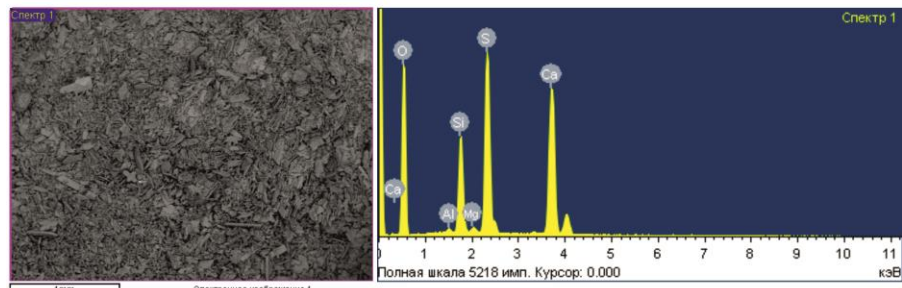
ерітінділерді күкірт қышқылының көмегімен регенерациялау үрдісінің толықтай жүргендігін байқауға болады. Мұнда негізгі көрсеткіш ретінде ацетат-иондарының массалық үлесі маңызды және ол үлгілер үшін регламенттегі шекті мәндердің деңгейінде. Сондай-ақ, күкірт қышқылының сульфат иондарының ерітіндіде аздаған мөлшерде кездесуі көрсетілген. Бұл жағдай регенерацияланған сірке қышқылының сапасына еш әсерін тигізбейді. Оған қоса, магний, алюминий қосылыстарының ерітіндіде болуы сүзгілеу сатысы кезіндегі орын алған үрдістермен сипаттауға болады [154].

Ацетатты ерітінділерді күкірт қышқылының көмегімен әрекеттестіру нәтижесінде түзілген өнімдер түрінде сұйық фазада – регенерацияланған сірке қышқылы болса, қатты фаза жанама өнім – сульфатты қосылыстар. Осы қосылыстардың толықтай физика-химиялық сипаттамалары төмендегі 4.13-кесте, 4.9-4.12-суреттерде көрсетілген.

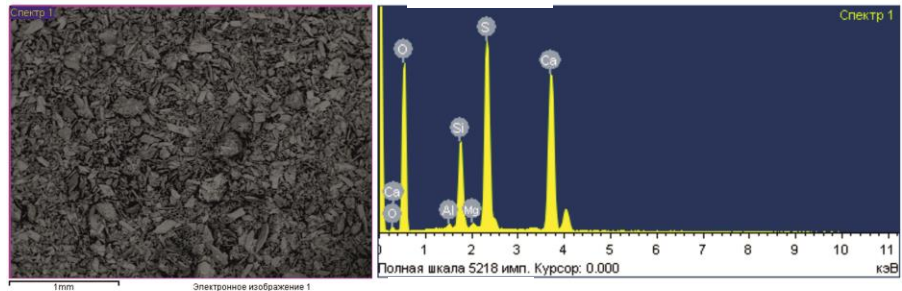
Кесте 4.13 – Регенерациялау сатысынан туындаған сульфатты қосылыстардың элементтік-салмақтық құрамы

Элемент	Сульфатты қосылыс №1 (фосфат-кремнийлі қатпар тастар)		Сульфатты қосылыс №2 (Ақжар фосфориттері)		Сульфатты қосылыс №3 (Шилісай фосфориттері)	
	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %	салм. құр., %	окс. қайта есепт., %
O	58,69	-	56,92	-	57,84	-
Mg	0,31	0,51	0,33	0,54	0,36	0,59
Al	0,25	0,47	0,24	0,45	0,28	0,52
Si	0,82	1,75	0,76	1,62	0,64	1,36
S	20,73	-	22,39	-	21,14	-
Ca	19,20	26,86	19,36	27,08	19,74	27,61

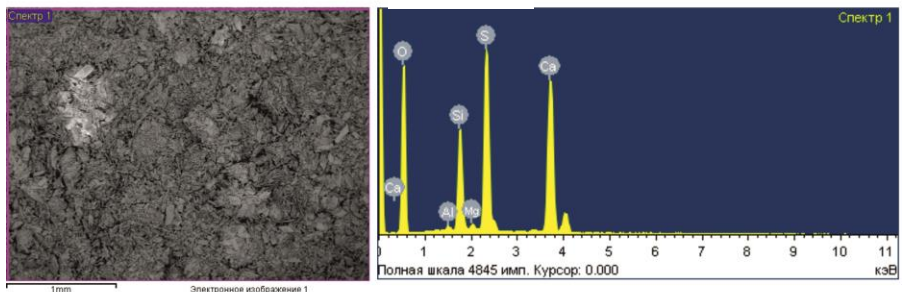
Кескінді электрондық микроскоптың көмегімен алынған элементтік-салмақтық талдау нәтижелерінен сульфатты қосылыстардың құрамында кальций оксидінің үлесі жоғары екендігіні көрсетілген. Сонымен қатар, күкірттің де үлесі жоғары. Бұл ацетатты ерітінділерді регенерациялауда қолданылған күкірт қышқылына байланысты. Магний және алюминий оксидтері мөлшері төмен деңгейде кездеседі.



а



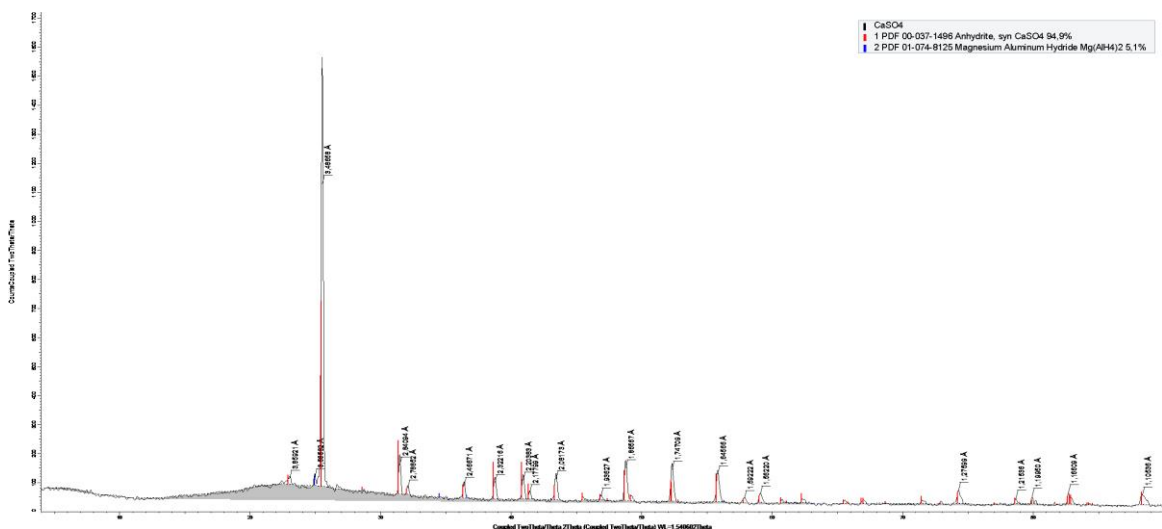
э



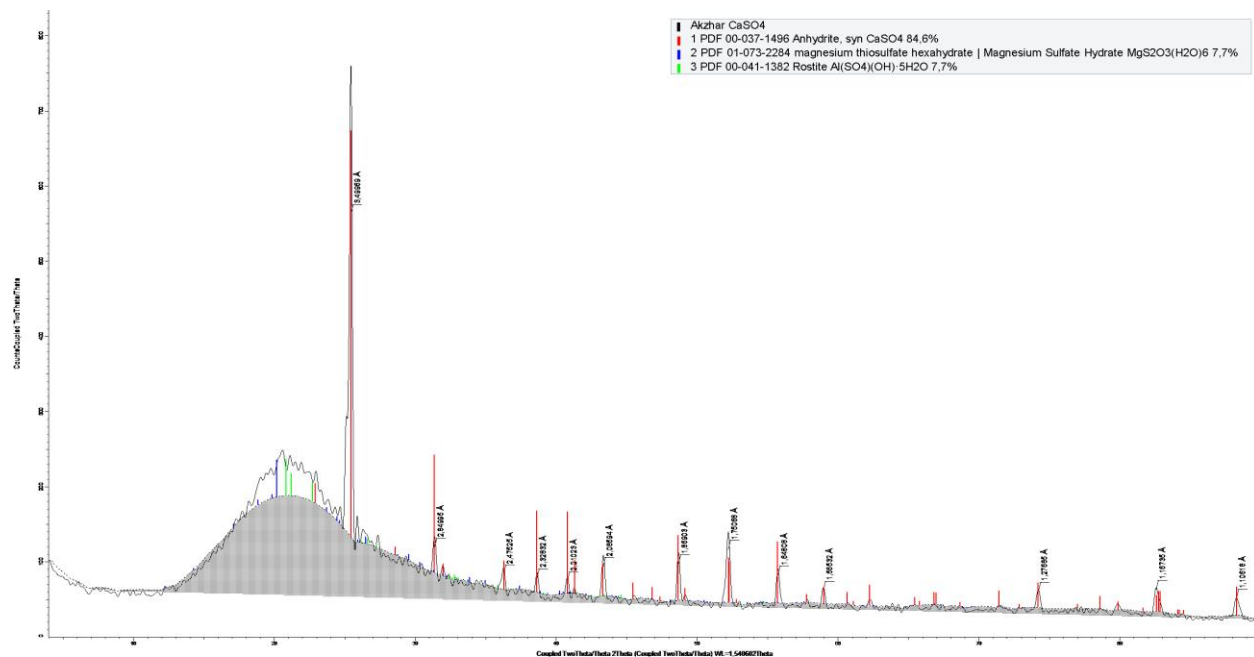
б

а – сульфатты қосылыс №1 (фосфат-кремнийлі қатпар тастар); э – сульфатты қосылыс №2 (Ақжар фосфориттері); б – сульфатты қосылыс №3 (Шилісай фосфориттері)

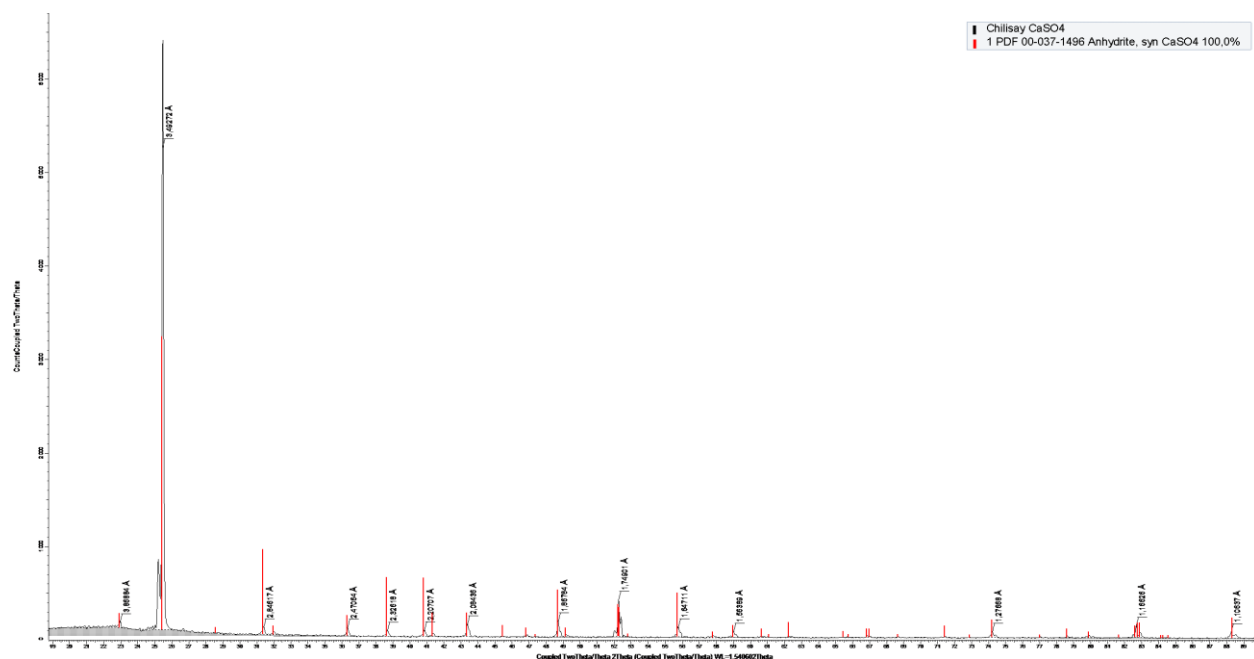
Сурет 4.9 – Ацетатты ерітінділерді күкірт қышқылымен әрекеттестіру нәтижесінде түзілген сульфатты қосылыстардың микротүсірілімдері және энерго-дисперсионды талдау нәтижелері



Сурет 4.10 – Сульфатты қосылыс №1 (фосфат-кремнийлі қатпар тастар) рентген-дифракциялық шыңдары



Сурет 4.11 – Сульфатты қосылыс №2 (Ақжар фосфориттері) рентген-дифракциялық шындары



Сурет 4.12 – Сульфатты қосылыс №3 (Шилісай фосфориттері) рентген-дифракциялық шындары

Жоғарыда келтірілген рентген-дифракциялық талдау нәтижелерінде үш үлгінің құрамындағы негізгі қосылыс CaSO_4 екендігі көрсетілген және оның мөлшері сәйкесінше 94,9, 84,6 және 100%. Сульфатты қосылыс №1 (фосфат-кремнийлі қатпар тастар) рентген-дифракциялық шындарында бұл қосылыстан басқа 5,1% шамасында $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ кездеседі. Ал сульфатты қосылыс №2 (Ақжар фосфориттері) рентген-дифракциялық шындарында магний сульфаты және алюминий сульфаты қосылыстары сәйкесінше 7,7% бар екендігі көрсетілген.

Регенерацияланған сірке қышқылының және жанама өнімдердің физика-химиялық қасиеттерін сипаттау нәтижелерінен аталған регенерациялау үрдісінің орын алып, негізгі өнім – регенерацияланған сірке қышқылы мен жанама өнім-сульфатты қосылыстардың түзілгендігі айқындалады. Сірке қышқылы қайта қолдану сатысына жөнелтілсе, сульфатты қосылыстар құрылыс материалына қажетті өнім ретінде қолданылуы мүмкін. Осыған орай, ҚР Ұлттық сараптама орталығының Түркістан облыстық филиалының Шымкент қалалық бөлімшесінде алынған сульфатты қосылыстарға гамма-спектрометрлік зерттеу жүргізу арқылы құрылыс заттарының пайдалану шарттарына сәйкес келетіндігі жөнінде хаттама толтырылды (Қосымша В).

4-бөлім бойынша қорытындылар

Төменсұрыпты фосфат шикізатын сірке қышқылының көмегімен байытудан туындаған ацетат ерітінділерді регенерациялау үрдісінің химизмі белгіленді және ол термодинамикалық тұрғыдан негізделді. Мұнда ацетат ерітінділердің құрамындағы ацетат тұздарын бөліп алу үшін күкірт қышқылы қолданылды. Аталған екі реагенттердің әрекеттесуі нәтижесінде тұнбаға сульфатты қосылыстар түзілсе, сұйық фазада – регенерацияланған сірке қышқылы қайта қолдануға жіберіледі. Регенерацияланған сірке қышқылының химиялық құрамы «МЕСТ 19814-74 – Синтетикалық және регенерациялынған сірке қышқылы. Техникалық шарттар» бағаланды және негізгі ацетат-иондардың үлесін 98-99% шамасында екендігі анықталды.

Регенерациялау сатысының тәжірибелік мәліметтері алынды, оларды кинетикалық теңдеумен өңдеу арқылы аталған үрдістің диффузиялық аймақпен шектелендігі анықталды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижесінде мынадай қорытындылар жасауға болады:

1. Жаңатас кен орнының фосфат-кремнийлі қатпар тастары, Ақжар және Шилісай кен орнының төменсұрыпты фосфориттерінің анықталған заттық құрамы негізінде сірке қышқылымен іріктемелі сілтісіздендіру үрдісі барысында фосфат шикізатының құрамындағы карбонаттар, калий және алюминатты қосылыстардың ыдырайтындығы, бірақ фосфат бөлігімен сірке қышқылы әрекеттеспейтіндігі анықталды. Бұл деректер осы үрдістерді сипаттаудағы химиялық реакциялар мен олардың жүру ықтималдығын термодинамикалық талдау нәтижелері механизмінен алынған. Осы орайда фосфат шикізатының құрамындағы кальций және магний карбонаттары, калий және алюминий оксидтерінің сірке қышқылымен әрекеттесу ықтималдылығы келесі тізбек бойынша орындалады: $K_2O > MgCO_3 > CaCO_3 > Al_2O_3$.

2. Байыту үрдісінің оңтайлы режимдік көрсеткіштерін анықтауда негізгі технологиялық көрсеткіштер ретінде сірке қышқылының байыту үрдісіне жұмсалудың деңгейі (α), P_2O_5 ұлғаю деңгейі, аналитикалық әдістермен байыту өнімдерінің шығымы және олардағы тиісті құрамдастың мөлшері бойынша тиімділік критерийлерін есептеуге негізделген «байытудың тиімділігі» көрсеткіші, және концентраттағы пайдалы компоненттің құрамы оның бастапқы материалдағы құрамымен салыстырғанда қанша есе артқанын анықтайтын көрсеткіш – шоғырлану дәрежесі (K) есептелінді. Анықталған оңтайлы режимдік параметрлер фосфат-кремнийлі қатпар тастар түріндегі техногендік қалдықтарды және фосфат компоненті бойынша төмен сұрыпты фосфориттерді сірке қышқылымен байытуға мүмкіндік береді.

3. Байыту үрдістерінің кинетикасы зерттеліп, зерттелуші үрдістер үшін «болжамды» активтендіру энергиясы мынадай шамаларға ие болды: фосфат-кремнийлі қатпар тастарды байыту үшін – 24,5 кДж/моль; Ақжар төмен сұрыпты фосфориттерін байыту үшін – 19,7 кДж/моль; Шилісай төмен сұрыпты фосфориттерін байыту үшін – 23,3 кДж/моль. Осылайша, үш шикізат түрлерін байыту үрдістерінің есептелген «болжамды» активтендіру энергиясы мәндері зерттелуші үрдістің сыртқы диффузиялық аймақта жүретіндігін айқындайды. Сондай-ақ, осы мәліметтерді растау мақсатында есептелген Pilling-Bedworth қатынасы реакция барысында түзілетін ацетат тұздары зерттелуші үрдіске айтарлықтай диффузиялық кедергі келтіретінін көрсетеді.

4. Сірке қышқылының көмегімен байытылған концентраттардың физика-химиялық қасиеттері зерттеліп, олардың фосфор өнімдерінің өндірісіне жарамдылығы белгілі нормативтік құжаттармен салыстыра отырып бағаланды. Осы орайда, сірке қышқылының көмегімен байытылған концентраттар құрамындағы P_2O_5 көрсеткіші бойынша байытылған фосфат кремнийлі қатпар тастар ($P_2O_5, \% = 20,04$) – ФКТ-3 маркасына; байытылған Ақжар фосфориттері ($P_2O_5, \% = 22,19$) – ФКТ-1 маркасына; байытылған Шилісай фосфориттері ($P_2O_5, \% = 25,58$) – ФКТ-1 және ФКЭ-2.1 маркасына сәйкес келеді. Айта кетерлігі,

алғашқы екеуі фосфор бестотығы көрсеткіші бойынша тек электротермиялық өндіріске жараса, байытылған Шилісай фосфориттері электротермияға, сондай-ақ қышқылдық өңдеуге де жарамды боп келеді.

5. Байыту үрдісі кезіндегі фосфорит шикізатының құрамындағы карбонаттардың, калий және алюминий құрамдас қосылыстардың сірке қышқылымен әрекеттесуі нәтижесінде түзілген ацетатты ерітінділерді күкірт қышқылының көмегімен регенерациялау үрдісі зерттеліп, оның химизмі мен термодинамикалық талдауы жүргізілді. Кальций, магний, алюминий және калий ацетаттарының күкірт қышқылымен әрекеттесу ықтималдығы келесі тізбек бойынша орындалады: $Al(CH_3COO)_3 > Ca(CH_3COO)_2 > KCH_3COO > Mg(CH_3COO)_2$. Регенерациялау үрдісінің анықталған оңтайлы режимдік параметрлер жарамдылығы төмен фосфориттерді және қалдықтарды байыту үрдісінен туындаған ацетатты ерітінділерді күкірт қышқылының көмегімен регенерациялау арқылы байыту үрдісінде қайта қолдану мақсатында кәдеге жаратуға мүмкіндік береді. Осы сала бойынша әдеби деректердің жеткіліксіздігі алынған деректерді басқа да ғылыми нәтижелермен салыстыру қиынға соқтырады. Байыту үрдісінде қолданылған қышқылды қайта регенерациялау әдісі осы жұмыстың ғылыми жаңалықтарының бірі болып табылады.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Қазақстан Республикасы Үкіметінің Қаулысы. Қазақстан Республикасының геология саласын дамытудың 2030 жылға дейінгі тұжырымдамасы туралы: 2012 жылдың 13 тамызда, №1042 бекітілген // <https://adilet.zan.kz/kaz/docs/P1200001042>. 03.08.2021.
- 2 Dar S.A., Khan K.F., Birch W.D. Sedimentary: Phosphates // In book: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. – Amsterdam, 2017. – 17 p.
- 3 Михайлова И.А., Бондаренко О.Б. Палеонтология. – Изд. 2-е, перер. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 2006. – 592 с.
- 4 Earle S. Physical Geology. – Nanaimo: Vancouver Island University, 2015. – 336 p.
- 5 Kauwenberg S.J.V. World Phosphate Rock Reserves and Resources. – Alabama: IFDC, 2010. – 60 p.
- 6 He G., Zhou Y. Geology of Phosphate Rock in China: Distribution, Rock Type and Metallogenic Perspective // Global Environmental Research. – 2015. – Vol. 19. – P. 91-96.
- 7 Филько А.С., Файзулин Р.М. Фосфатные руды России // Минеральные ресурсы России. – 1994. – №5. – С. 18-25.
- 8 Geological Survey // <https://www.usgs.gov/media/images>. 03.08.2021.
- 9 Daafi Y., Chakir A., Jourani E. et al. Geology and Mine Planning of Phosphate Deposits: Benguerir Deposit Gantour Basin – Morocco // Procedia Engineering. – 2014. – Vol. 83. – P. 70-75.
- 10 Jinning phosphate deposit, Jinning Co., Kunming, Yunnan, China // <https://www.mindat.org/loc-155757.html>. 07.08.2021.
- 11 Phosphate // https://energymining.sa.gov.au/minerals/mineral_. 07.08.2021.
- 12 О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2012 году: гос. докл. от 11 апреля 2014 года // <https://www.ecoindustry.ru/gosdoklad/view/263.html?ysclid>. 07.08.2021.
- 13 Al-Hobaib A., Baioumy H.M., Al-Ateeq M.A. Geochemistry and origin of the Paleocene phosphorites from the Hazm Al-Jalamid area, northern Saudi Arabia // Journal of Geochemical Exploration. – 2013. – Vol. 132. – P. 15-25.
- 14 Шибутов М. Стратегические месторождения Казахстана: оценка и список // <https://regnum.ru/news/economy/2262120.html>. 11.08.2021.
- 15 В провинции Гуйчжоу обнаружен огромный фосфорит // <http://russian.people.com.cn/n3/2017/0713/c31518-9241358.html>. 11.08.2021.
- 16 Елкондиева Г.Б. Каратауский бассейн – крупнейшая фосфатная сырьевая база Евразии // Фосфатное сырье: производство и переработка: матер. междунар. науч.-практ. конф. – М., 2012. – С. 21-30.
- 17 Киперман Ю.А. Фосфаты в XXI веке: монография. – Алматы; Тараз; Жанатас, 2006. – 208 с.
- 18 Бушинский Г.И. Древние фосфориты Азии и их генезис. – М.: Наука, 1966. – 230 с.

- 19 Твердые полезные ископаемые // <http://info.geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij-kazakhstan/tverdye>. 13.08.2021.
- 20 Гиммельфарб Б.М. Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация: учеб. пос. – М.: Недра, 1965. – 308 с.
- 21 Смирнов А.И. Вещественный состав фосфоритовых руд основных промышленных месторождений СССР // Геология и месторождения фосфоритов. – 1974. – №26. – С. 84-101.
- 22 Hakkou R., Benzaazoue M., Bussiere B. Valorization of phosphate waste rocks and sludge from the Moroccan phosphate mines: Challenges and perspectives // *Procedia Engineering*. – 2016. – Vol. 138. – P. 110-118.
- 23 «Қазфосфат» ЖШС-нің филиалы «Қаратау» тау-кен өңдеу кешені // http://www.kpp.kz/kaz/stru_podr/gpkk/index.php. 17.08.2021.
- 24 Фосфоритная мука Chilisai – высокоэффективное, экологически чистое минеральное фосфорное удобрение пролонгированного действия // <https://chilisai.kz/index.php?lang=ru>. 17.08.2021.
- 25 Райымбеков Е.Б., Бестереков У., Абдуразова П.А. және т.б. Қаратау фосфориттерінің жарамдылығы төмен шикізаты мен қалдықтары өндірістік тауарлы шикізат ретінде // Қ. Сәтпаев атындағы ҚазҰТЗУ Хабаршысы. – 2020. – №1(137). – Б.664-668.
- 26 Besterekov U., Nazarbek U., Raiymbekov Y. et al. Resource indicators of phosphate raw materials in the World // *Proceed. 7th internat. conf. «Industrial Technologies and Engineering» (ICITE – 2021)*. – Shymkent: M. Auezov South Kazakhstan University, 2021. – P. 60-62.
- 27 Hartman H.L., Mutmansky J.M. *Introductory Mining Engineering*. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2002. – 592 p.
- 28 Chang Jen-S., Kelly A., Crowley J.M. *Handbook of Electrostatic Processes*. – Boca Raton: CRC Press, 1995. – 780 p.
- 29 Swain A.K., Patra H., Roy G.K. *Mechanical Operations*. – Ed. 1st. – NY.: Tata McGraw-Hill Education, 2011. – 540 p.
- 30 Fuerstenau M.C., Han K.N. *Principles of Mineral Processing*. – Southfield: SME, 2003. – 573 p.
- 31 Комарова З.А. Вещественный состав и обогатимость пробы микрозернистой фосфоритовой руды месторождения Коксу (Казахстан) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – №9. – С. 379-388.
- 32 Пат. 1780836 РФ. Способ флотационно-химического обогащения природных фосфоритов / Кожевников А.О., Стружков В.И.; опубл. 15.12.92, Бюл. №46. – 6 с.
- 33 Пат. 1773491 РФ. Способ химико-флотационного обогащения природных фосфоритов / Кожевников А.О., Стружков В.И.; опубл. 07.11.92, Бюл. №41. – 8 с.
- 34 Пат. 956022 РФ. Способ обогащения карбонатно-кремнистых фосфоритовых руд / Байченко А.А., Клейн М.С.; опубл. 07.09.82, Бюл. №33. – 2 с.

35 Albuquerque R.O. Flotation Routes for a Phosphate Ore Bearing Silicate-Carbonate Gangue // *Revista De La Facultad De Ingenieria.* – 2012. – Vol. 27. – P. 26-32.

36 Zheng X., Smith R.W. Dolomite depressants in the flotation of apatite and collophane from dolomite // *Miner. Eng.* – 2000. – Vol. 10, Issue 5. – P. 537-545.

37 Abdel-Khalek N.A. Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangue // *Miner. Eng.* – 2000. – Vol. 13, Issue 7. – P. 789-793.

38 Boulos T.R., Abdel-Khalek N.A., Ibrahim S.S. Rationalization of the flotation circuit of an Egyptian phosphorite plant // *Tenside Surfactants-Deterg.* – 2000. – Vol. 3. – P. 176-182.

39 Boulos T.R., Yehia A., Ibrahim S.S., Yassin K.E. A modification in the flotation process of a calcareous–siliceous phosphorite that might improve the process economics // *Minerals Engineering.* – 2014. – Vol. 69. – P. 97-101.

40 Lawver J.E., Raulerson J.D., Cook C.C. New techniques in beneficiation phosphate rock // *Trans. SME-AIME.* – 1980. – Vol. 268. – P. 1787-1801.

41 Houot R., Joussemet R., Tracez J., Brouard R. Selective flotation of phosphatic ores having a siliceous and/or a carbonated gangue // *International Journal of Mineral Processing.* – 1985. – Vol. 14. – P. 245-264.

42 Cheng X., Li R., Ju Ch. et al. Study on Collector for Reverse Flotation of Certain Phosphorite in Guizhou // *Advanced Materials Research.* – 2013. – Vol. 734-737. – P. 1086-1092.

43 Zhang J.S., Que X.L. *Mining Agents.* – Beijing: Press of Metallurgy Industry, 2008. – 350 p.

44 Pharmaceutical Group in Lab 2 Rooms of Chemical Mining Design and Research Institute of Ministry of Chemical Industry. The application of SDS in flotation experiments of Yichang phosphate rock // *Ind. Miner. Process.* – 1975. – Vol. 1. – P. 36-38.

45 Kun S., Tao L., Yimin Zh. et al. Application and Mechanism of Anionic Collector Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in Phosphate Beneficiation // *Minerals.* – 2017. – Vol. 7, Issue 2. – P. 29-1-29-13.

46 Seth V., Kumar R., Arora S.C.D. et al. Disodium dodecyl phosphate as a collector in the calcite–apatite mineral system // *Trans. Inst. Min. Metall.* – 1975. – Vol. 84. – P. 56-58.

47 Pinto C.A.F., Yasar B., Araujo A.C. Apatite flotation kinetics with conventional and new collectors // *Proceed. present. at the 1991 SME Annual Meeting.* – Denver; Colorado, 1991. – P. 91-80.

48 Assis S.M., Montenegro L.C.M., Peres A.A.C. Utilization of hydroxamates in minerals froth flotation // *Minerals Eng.* – 1996. – Vol. 9, Issue 1. – P. 103-114.

49 Buttner B.M., Grote J., Vogt V. et al. Flotation and flocculation of ultrafine-grained apatite ores // *In proceed. of 17th. internat. min. process. congr.* – Freiberg: Bergakademie, 1991. – Vol. 1. – P. 71-82.

50 Miller J.D. et al. A new collector chemistry for phosphate flotation // *Proceed. present. SME Annual Meeting.* – Denver, Colorado, 2001. – P. 1-46.

51 Clerici C., Morandini A.F., Mancini A. et al. Flotation of phosphate rock with carbonate-quartz gangue // In book: Reagents in the Minerals Industry. – London: Institution of Mining and Metallurgy, 1984. – P. 221-225.

52 Houot R., Joussement R., Tracez J., Brouard R. Selective flotation of phosphate ores having a silicious and/or a carbonated gangue // Int. J. Min. Process. – 1985. – Vol. 14. – P. 245-264.

53 Shao X., Bao Y., Guo M. Adsorption properties of dissolved ions and their effects on the separation of colophonite and dolomite // In book: Beneficiation of Phosphate: theory and practice. – Littleton, 1993. – P. 267-284.

54 Shao X., Jiang C.L., Parekh P.K. Enhanced flotation separation of phosphate and dolomite using a new amphoteric collector // SME Min. Metall. Process. – 1998. – Vol. 15, Issue 2. – P. 11-14.

55 Rao K.H., Su F., Forssberg K.S.E. Flotation kinetics of apatite from magnetite // In book: Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice. – Littleton, 1999. – P. 103-125.

56 Matiolo E., Couto H.J.B., de Lira Teixeira M.F. et al. A Comparative Study of Different Columns Sizes for Ultrafine Apatite Flotation // Minerals. – 2019. – Vol.9. – P. 391-1-391-11.

57 Clifford P., Lloyd M., Zhang P. Technology research improves phosphate economics // Min. Eng. – 1998. – Vol. 98. – P. 46-51.

58 Baudet G. The Processing of Phosphate Ores // Chron. Rech. Miner.: special issue on phosphates. – 1988. – P. 67.

59 Silvia A.F., Andery P.A. Phosphorus and Potassium // Br. Sulphur Corp. - 1972. – Vol.57. – P.37-40.

60 Kunii D., Levenspiel O. Fluidization Engineering. – Germany: John Wiley & Sons, Inc, 1969. – 630 p.

61 Альперович И.Г. Фосфатное сырье и его термическая подготовка для электровозгонки желтого фосфора: монография. – Л.: ЛенНИИГипрохим, 1982. – 147 с.

62 Coffey R.D., Mooney K.W., Cromwell G.I. et al. Biological availability of phosphorus in defluorinated phosphates with different phosphorus solubilities in neutral ammonium citrate for chicks and pigs // Animal Sci. – 1994. – Vol. 72. – P. 2653-2660.

63 Пат. 908018 Англия. Обогащение природного фосфата, содержащего кальцит / Ben-Ari C., Fuchs W.J.; опубл. 12.08.63, Бюл. №3. – 12 с.

64 Пат. 908137 Англия. Обогащение природного фосфата, содержащего кальцит / Ben-Ari C., Fuchs W.J.; опубл. 13.06.63.

65 Пат. 1398563 Франция. Обогащение природных фосфатов, содержащих кальцит, и полученные при этом продукты / Herman E.R.; опубл. 18.12.66.

66 А.С. 390831 СССР. Способ обогащения фосфоритной руды / Борисов В.М., Фридман Н.Г., Смирнов А.И., Залавина Т.П.; опубл. 14.04.74.

67 Пат. 3067023 США. Способ обогащения природного фосфата / Flaszenberg A., Prulov I., Lapidot M.; опубл. 18.03.64.

68 Jerzy W. Method of processing low-percentage Polish phosphorites into phosphoric acid and concentrated phosphoric fertilizers // *Przem. chem.* – 1967. – Vol.7(46). – P. 369-373.

69 Rambabu Ch., Majumdar K.K., Phadnis A.N. Study of the enrichment of phosphate ore containing calcite from the Kanpur deposit (Rajasthan) // *Indian J. Technol.* – 1973. – Vol. 11(2). – P. 78-82.

70 Смирнов Ю.М., Машьянова А.В., Айзенштат М.Д. и др. Повышение эффективности обогащения фосфатно-карбонатных руд при помощи обжига // *Тр. НИИ горнохимического сырья.* – 1977. – №39. – С. 87-92.

71 Pat. 4083929 USA. Beneficiation of phosphate rock / Priestley R.J.; publ. 11.04.78. – 4 p.

72 Kumar D. Calcination of phosphate ores // *Chem.-Ing.-Techn.* – 1980. – Vol. 52, Issue 9. – P. 739-740.

73 Gunduz T., Gumgum B. Enrichment of low-quality phosphates of the Mazidagi deposit by calcination and extraction methods // *Separ. Sci. and Technol.* – 1987. – Vol. 22, Issue 6. – P. 1645-1648.

74 Emich G.D. Phosphate Rock // *Ind. Miner. Rocks.* – 1984. – Vol. 2. – P. 1017-1047.

75 Disanto B.J. Pyrometallurgy. – SME: mineral processing handbook. – NY., 1985. – 59 p.

76 Henin J.P., Lectard A. Suspension flash calcining // *Engineering and mining Journal.* – 1983. – Vol. 10. – P. 77-84.

77 Henin J.P., Pinoncely A. FCB et la calcination flash // *Ind. Miner, Mines et Carrières technologies.* – 1986. – Vol. 6. – P. 249-252.

78 Mbissik A., Elghali A., Ouabid M. et al. Alkali-Hydrothermal Treatment of K-Rich Igneous Rocks for Their Direct Use as Potassic Fertilizers // *Minerals.* – 2021. – Vol. 11. – P. 140-1-140-22.

79 Abbes N., Bilal E., Hermann L. et al. Thermal Beneficiation of Sra Ouertane (Tunisia) Low-Grade Phosphate Rock // *Minerals.* – 2020. – Vol. 10. – P. 937-1-937-13.

80 Khaddor M., Ziyad M., Joffre J. et al. Pyrolysis and characterization of the kerogen from the Moroccan Youssoufia rock phosphate // *Chemical Geology.* – 2002. – Vol. 186, Issue 1-2. – P. 17-30.

81 Al-Fariss R.F. Beneficiation of carbonate rich saudi phosphate rocks // In book: *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice.* Phoenix: SME, 1993. – P. 251-259.

82 Elgilliani D.A., Abouzeid A.-Z.M. Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media // *International Journal of Mineral Processing.* – 1993. – Vol. 38, Issue 3-4. – P. 235-256.

83 White J.C., Goff T.N., Good P.C. Continuous-circuit preparation of phosphoric acid from florida phosphate matrix. – Washington: BuMines RI, 1978. – 22 p.

84 Issahary D. Prediction of the Phosphorus Pentoxide Content in the Product as a Function of Raw Material Composition in Phosphate Beneficiation by Calcination // *Ana. Chem. Acta.* – 1982. – Vol. 138. – P. 183-190.

85 Wu L.L.R., Shibin Y. Concentration of Dolomitic Phosphate Rock and Recovery of Iodine at Wengfu Phosphorus Mine // *In Proceed. 15th internat. Mineral Processing Congr.* – Cannes, 1985. – P. 400-411.

86 Good P.C. Beneficiation of Unweathered Indian Calcareous Phosphate Rock by Calcination and Hydration. – Washington, 1976. – 17 p.

87 El-Jalead I.S., Abouzeid A.Z.M., El-Sinbawy H.A. Calcination of phosphates: reactivity of calcined phosphate // *Powder Technology.* – 1980. – Vol. 26. – P. 187-197.

88 Пат. 2097139 РФ. Способ обогащения карбонатсодержащего фосфатного сырья / Поташник Б.А., Авакян З.А., Каравайко Г.И. и др.; опубл. 27.11.97. – 5 с.

89 Costa A.C.A., Medronho R.A., Pecanha R.P. Phosphate Rock Bioleaching // *Biotechnology Letters.* – 1992. – Vol. 14. – P. 233-238.

90 Kokal H. The origin of phosphorus in ironmaking raw materials and methods of removal. A review // *Procced. 63rd annual meeting Minnesota section AIME.* – Englewood, 1990. – P. 225-257.

91 Rodriguez H., Fraga R. Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion // *Biotechnol. Adv.* – 1999. – Vol. 17. – P. 319-339.

92 Igual J.M., Valverde A., Cervantes E. et al. Phosphate solubilizing bacteria as inoculants for agriculture: use of update molecular techniques in their study // *Agronomie.* – 2001. – Vol. 21. – P. 561-568.

93 Пат. 1555315 СССР. Способ обогащения фосфоритов / Пягай А.Г., Беглов Б.М., Ким Лин Зу, Борухов И.А.; опубл. 04.07.90, Бюл. №13. – 3 с.

94 Пат. 290025 СССР. Способ обогащения фосфоритов / Тлеукулов О.М., Ким Лин Зу, Букетов Е.А.; опубл. 22.12.70, Бюл. №2. – 1 с.

95 Пат. 1585310 СССР. Способ обогащения фосфоритов / Тлеукулов О.М., Джурумбаев А.И., Бержанов Д.С. и др.; опубл. 15.08.90, Бюл. №30. – 3 с.

96 Пат. 1058878 СССР. Способ обогащения магний-содержащего фосфатного сырья / Треущенко Н.Н., Лаврова Т.В., Беляков В.А. и др.; опубл. 07.12.83, Бюл. №45. – 5 с.

97 Wilemon G.M., Scheiner B.J. Leaching of the Phosphate Values from Two Central Florida Ores, Using H₂SO₄-Methanol Mixtures. – Washington: Buredu of Mines, 1979. – Vol. 9094. – 9 p.

98 Dahanayake K., Senaratne A., Subasinghe S. et al. Potential Use of Naturally Occurring Sulphuric Acid to Beneficiate Poorly Soluble Phosphate from Eppawala, Sri Lanka // *Fert. Res.* – 1991. – Vol. 29. – P. 197-201.

99 Good P.C., Goff T.N., White J.C. Acidulation of Florida Phosphate Matrix in a Single-tank Reactor. – Washington: Buredu of Mines, 1979. – Vol. 8339. – 16 p.

100 Пат. 1516006 СССР. Способ обогащения фосфорсодержащей руды / Лю В.; опубл. 15.10.1989, Бюл. №38. – 9 с.

- 101 Пат. 559915 СССР. Способ обогащения карбонатсодержащих фосфоритов / Чайкина М.В.; опубл. 30.05.77, Бюл. №20. – 2 с.
- 102 Пат. 1392063 СССР. Способ обогащения фосфорсодержащих руд / Сихарулидзе Н.Г., Капанадзе Э.С., Цхакая Н.Ш.; опубл. 30.04.88, Бюл. №16. – 3 с.
- 103 Пат. 469664 СССР. Способ обогащения фосфоритов / Григорян Г.О.; опубл. 05.05.75, Бюл. №17. – 2 с.
- 104 Пат. 937329А1 СССР. Способ обогащения магнийсодержащих фосфоритов / Петухов О.Ф., Штоллер В.В.; опубл. 23.06.82, Бюл. №23. – 2 с.
- 105 Zafar I.Z., Anwar M.M., Pritchard D.W. Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimisation of operating conditions // *Minerals Engineering*. – 2006. – Vol. 19, Issue 14. – P. 1459-1461.
- 106 Zafar I.Z., Anwar M.M., Pritchard D.W. A new route for the beneficiation of low grade calcareous phosphate rocks // *Fertilizer Research*. – 1996. – Vol. 44, Issue 2. – P. 133-142.
- 107 Zafar I.Z., Ashraf M. Selective leaching kinetics of calcareous phosphate rock in lactic acid // *Chemical Engineering Journal*. – 2007. – Vol. 131, Issue 1. – P. 41-48.
- 108 Ashraf M., Zafar Z.I., Ansari T.M. Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous phosphate rock in succinic acid // *Hydrometallurgy*. – 2005. – Vol. 80, Issue 4. – P. 286-292.
- 109 Sadeddin W., Abu-Eishah S.I. Minimization of free calcium carbonate in hard and medium-hard phosphate rocks using dilute acetic acid solution // *International Journal of Mineral Processing*. – 1990. – Vol. 30, Issue 1. – P. 113-125.
- 110 Abu-Eishah S.I., El-Jallad I.S., Muthaker M. et al. Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions: Optimisation of operating conditions for ruseifa (jordan) phosphate // *International Journal of Mineral Processing*. – 1991. – Vol. 31, Issue 1. – P. 115-126.
- 111 Zafar I.Z. Beneficiation of low grade carbonate-rich phosphate rocks using dilute acetic acid solution // *Fertilizer Research*. – 1993. – Vol. 34, Issue 2. – P. 173-180.
- 112 Sengul H., Ozer A.K., Gulaboglu M.S. Beneficiation of Mardin-Mazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solution // *Chemical Engineering Journal*. – 2006. – Vol. 122, Issue 3. – P. 135-140.
- 113 Bakry A.R., Abdelfattah N.A., Farag A.B. et al. Upgrading of Abu-Tartur calcareous phosphate via selective leaching by organic acids // *Int. J. Eng. Res.* – 2015. – Vol. 6, Issue 10. – P. 57-64.
- 114 Fei X., Jie Zh., Jiyan Ch. et al. Research on Enrichment of P₂O₅ from Low-Grade Carbonaceous Phosphate Ore via Organic Acid Solution // *J. Anal. Methods Chem.* – 2019. – Vol. 2019. – P. 9859580-1-985580-7.
- 115 Haweel C.Kh., Abdul-Majeed B.A., Eisa M.Y. Beneficiation of Iraqi Akash at Phosphate Ore Using Organic Acids for the Production of Wet Process Phosphoric Acid // *Al-Khwarizmi Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 9, Issue 4. – P. 24-38.

- 116 Arroug L., Elaammani M., Zegzouti A. et al. Low-Grade Phosphate Tailings Beneficiation via Organic Acid Leaching: Process Optimization and Kinetic Studies // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11. – P. 492-1-492-18.
- 117 Economou E.D., Vaimakis T.C. Beneficiation of Greek Calcareous Phosphate Ore Using Acetic Acid Solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – Vol. 36, Issue 5. – P. 1491-1497.
- 118 Economou E.D., Vaimakis T.C., Papamichael E.M. Kinetics of Dissolution of the Carbonate Minerals of Phosphate Ores Using Dilute Acetic Acid Solutions // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1998. – Vol. 245, Issue 1. – P. 164-171.
- 119 Economou E.D., Vaimakis T.C., Papamichael E.M. The Kinetics of Dissolution of the Carbonate Minerals of Phosphate Ores using Dilute Acetic Acid Solutions: The Case of pH Range from 3.96 to 6.40 // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2002. – Vol. 245, Issue 1. – P. 133-141.
- 120 Seitnazarov A., Namazov S., Beglov B. Beneficiation of High-Calcareous Phosphorites of Central Kyzylkum with Organic Acid Solutions // *J. Chem. Technol. Metall.* – 2014. – Vol. 49, Issue 4. – P. 383-390.
- 121 Gharabaghi M., Irannajad M., Noaparast M. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching // *Hydrometallurgy*. – 2010. – Vol. 103, Issue 1. – P. 96-107.
- 122 Abouzeid A.-Z.M. Physical and thermal treatment of phosphate ores: An overview // *International Journal of Mineral Processing*. – 2008. – Vol. 85, Issue 4. – P. 59-84.
- 123 Fredd C.N., Fogler H.S. The Kinetics of Calcite Dissolution in Acetic Acid Solutions // *J. Chem. Eng. Science*. – 1998. – Vol. 53. – P. 3863-3874.
- 124 Jordan G., Higgins S.R., Eggleston C.M. et al. Dissolution Kinetics of Magnesite in Acidic Aqueous Solution, A Hydrothermal Atomic Force Microscopy (HAFM) Study: Step Orientation and Kink Dynamics // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – Vol. 23. – P. 4257-4266.
- 125 Zafar I.Z., Saeed A. Mass Transfer and Reaction Kinetics in Leaching of Calcareous Phosphate Rock // *J. Eng. Horizons* Vol. – 2004. – Vol. 17, Issue 4. – P. 15-21.
- 126 Oral L., Bunyamin D., Fatih D. Dissolution Kinetics of Natural Magnesite in Acetic Acid Solutions // *Int. J. Miner. Proc.* – 2005. – Vol. 75. – P. 91-99.
- 127 Demir F., Donmez B., Colak S. Leaching Kinetics of Magnesite in Citric Acid Solutions // *J. Chem. Eng. of Japan*. – 2003. – Vol. 36. – P. 683-688.
- 128 Raiymbekov Y.B., Besterekov U., Abdurazova P.A. Review of methods for enrichment of phosphate raw materials in the world // *Bulletin of Karaganda University-Chemistry Series*. – 2020. – Vol. 2, Issue 98. – P. 92-96.
- 129 Raiymbekov Y., Besterekov U., Abdurazova P. et al. Review of methods and technologies for the enrichment of low-grade phosphorites // <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/revic-2021-0041>. 31.01.2022.
- 130 Боровиков В.П. *Statistica. Искусство анализа данных на компьютере*. – Изд. 2-е, перер. и доп. – СПб.: ПИТЕР, 2003. – 688 с.

- 131 Коровкин М.В., Ананьева Л.Г. Инфракрасная спектроскопия карбонатных пород и минералов. – Томск: ТПУ, 2016. – 75 с.
- 132 Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справоч. матер. – М.: МГУ имени М. Ломоносова, 2012. – 55 с.
- 133 Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. – NY.: Jon Wiley and Sons, 1991. – 504 p.
- 134 Папко Л.Ф., Кравчук А.П. Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов. – Минск: БГТУ, 2013. – 100 с.
- 135 Буковшин В.В. Современные методы исследования минерального вещества: термический и термолюминесцентный анализы. – Воронеж: ВГУ, 1999. – 38 с.
- 136 Ptacek P. Apatites and their Synthetic Analogues: Synthesis, Structure, Properties and Applications. – London: IntechOpen, 2016. – 512 p.
- 137 Nriagu J.O., Moore P.B. Phosphate Minerals. – NY.: Springer-Verlag, 1984. – 450 p.
- 138 Yoder C.H. Ionic Compounds. Applications of Chemistry to Mineralogy. – New Jersey: Jon Wiley and Sons, 2006. – 207 p.
- 139 Petruk W. Applied Mineralogy in the Mining Industry. – Amsterdam: Elsevier, 2000. – 287 p.
- 140 Булах А.Г., Золотарев А.А., Кривовичев В.Г. Общая минералогия: учеб. – М.: Академия, 2008. – 416 с.
- 141 Дорфман М.Д., Буссен И.В., Дудкин О.Б. Некоторые данные по избирательному растворению минералов // Тр. минералогического музея. – 1959. – Вып. 9. – С. 167-171.
- 142 Белецкий В.С. Малая горная энциклопедия. – Донецк: Донбасс, 2004. – 640 с.
- 143 Raiymbekov Y., Besterekov U., Abdurazova P. et al. Beneficiation of phosphate-siliceous slates via acetic acid // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2021. – Vol. 19, Issue 11. – P. 1187-1195.
- 144 Пат. 6588 РК. Способ обогащения некондиционных фосфоритов / Бестереков У., Райымбеков Е.Б., Назарбек У.Б. и др.; опубл. 29.10.21, Бюл. №43. – 4 с.
- 145 Gharabaghi M., Noaparast M., Irannajad M. Selective leaching kinetics of low-grade calcareous phosphate ore in acetic acid // Hydrometallurgy. – 2009. – Vol. 95. – P. 341-345.
- 146 Taghavi M., Gharabaghi M., Shafaei S.Z. Selective leaching of low-grade phosphate ore using a mixture of organic acids // Int. J. Min. Geo-Eng. – 2020. – Vol. 54. – P. 65-70.
- 147 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов: учеб. пос. – Изд. 4-е. перер. и доп. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
- 148 Рыженков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1989. – 352 с.

149 Эвенчик С.Д., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений. – М.: Химия, 1987. – 464 с.

150 Ершов В.А., Белов В.Н. Технология фосфора. – Л.: Химия, 1979. – 336 с.

151 Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И. Соли органических кислот и аминов. Синтез, структура, биологическая активность. – Саарбрюккен: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. – 253 с.

152 Mohamed M.A.K., Ibrahim G., Rizk A. et al. Economics of Exploitation Phosphate Ore Wastes // International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing. – 2018. – Vol. 7, Issue 1. – P. 14-20.

153 Carlson J.T. Beneficiation of High-MgO Sedimentary Phosphate Ores: dis. ... doc. PhD. – Houghton: Michigan Technological University, 2013. – 217 p.

154 Raiymbekov Y.B., Besterekov U., Abdurazova P.A. et al. Recovery of used acetic acid via sulfuric acid // Bulletin of the Karaganda University Chemistry Series. – 2021. – Vol. 104, Issue 4. – P. 149-162.

ҚОСЫМША А

Пайдалы модельге патент



ҚОСЫМША Ә

Сынақ актісі

«Келісілген»

М.Әуезов атындағы ОҚУ КеАҚ
ҒЖ және И жөніндегі Проректор

Судейменов У.С.

« » 20 ж.



«Бекітілген»

«Қазфосфат» ЖШС Жамбыл филиалы
(ЖКФЗ) директоры

Керембаев Ә.Б.

« » 20 ж.

Жарамдылығы төмен фосфориттерді байыту әдісіне тәжірибелік-зертханалық сынақтар жүргізу жөніндегі

АКТ №16 26.02.22.

24.01.2022-28.01.2022 жж. аралығы мерзімінде М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің өкілдері PhD доктор Назарбек У.Б., техника ғылымдарының кандидаты Қамбарова Г.А., PhD-докторант Райымбеков Е.Б. және «Қазфосфат» ЖШС Жамбыл филиалы (ЖКФЗ) өкілдері – сапа жөніндегі бас маман Байкенжеева Д.К. және жетекші зерттеуші инженер Пелешко Н.В. қатысуымен жарамдылығы төмен фосфориттерді байыту әдісіне тәжірибелік-зертханалық сынақтар жүргізілді.

Тәжірибелік-зертханалық сынақтар «Қазфосфат» ЖШС Жамбыл филиалының (ЖКФЗ) зерттеу-ізвестіру зертханасында бастапқы шикізат пен алынған өнімдердің химиялық талдауы белгілі МЕМСТ талаптарына сай орындау арқылы физика-химиялық зерттеу әдістерін қолдана отырып жүзеге асырылды.

Негізгі шикізат ретінде Жаңатас кен орны аумағындағы фосфат-кремнийлі қатпар тастар қолданылды, шикізаттың негізгі химиялық құрамы 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1 – Қолданылған шикізаттың химиялық құрамы, %

P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ерімейтін қалдық
11,74	23,18	2,31	2,42	5,80	2,13	35,91

Байытушы реагент ретінде ТУ 9182-086-00203766-2005 нормативтік талаптарына сай «Невинномысский Азот» АҚ зауытында өндірілген сірке қышқылы қолданылды.

Тәжірибелік-зертханалық сынақтар келесі тәртіпте орындалды: 100 г шикізат үлгісін қыздыру функциясы бар магниттік араластырғышта орналасқан көлемі 500 мл конустық колбаға салады және оның үстіне алдын-ала жүргізілген есептеулерге сәйкес шикізат құрамындағы карбонатты қосылыстарды толық ыдыратуға қажетті мөлшердегі сұйылтылған сірке қышқылы құйылады. Осы орайда, сұйық : қатты зат қатынасы 3:1 тен. Іріктемелі шаймалау уақыты 15 мин, үрдістің температурасы 30⁰С. Қойыртықты сүзгілеу үшін вакуум-сүзгі қондырғысы қолданылса, алынған концентратты кептіру 110⁰С температурада тұрақты массаға дейін кептіру пешінде жүзеге асырылды.

Сынақтарды жүргізу нәтижесінде салмағы 64,02 г болатын байытылған концентрат алынды. Кептіргеннен кейінгі салмағы 61,57 г құрады. Концентраттың негізгі химиялық құрамын анықтау белгілі талдау әдістерімен жүзеге асырылды (2-кесте).

Кесте 2 – Байытылған фосфориттың химиялық құрамы

P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ерімейтін қалдық
19,05	25,72	0,43	0,17	0,78	4,41	43,76

Сірке қышқылдың өңдеуден өткен шикізат құрамындағы фосфор бестотығының мөлшері едәуір ұлғайғаны байқалады. Бұл жағдай фосфорит шикізатының құрамындағы карбонатты қосылыстар мен калий, алюминий құрамдас қосылыстарды сірке қышқылының әсерінен іріктемелі ыдыратуға болатындығымен түсіндіріледі. Алдын-ала жүргізілген термодинамикалық есептеулер негізінде кальций және магний карбонаттарының, сондай-ақ калий және алюминий құрамдас қосылыстардың толық ыдырауы орындалуы қажет болатын. Алайда, фосфориттердің күрделі минералогиялық құрылымына байланысты магний тек карбонаттар түрінде ғана емес, магний, калий және алюминий силикаттары секілді қосылыстармен беріледі. Шикізаттың карбонатты және калий / алюминатты бөлігі сірке қышқылымен әрекеттесе отырып, ерітіндіде ацетат тұздарын түзеді.

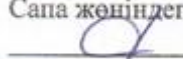
Тәжірибелік-зертханалық сынақтардың нәтижелері бойынша бастапқы шикізат пен реагенттер бойынша келесідей шығын коэффициенттері анықталды:


- фосфат-кремнийлі қатпар тастар – 100 г;
- сұйылтылған сірке қышқылы – 360,06 мл;
- ылғалды байытылған концентрат – 64,02 г;
- кептірілген байытылған концентрат – 61,57 г;
- сұйық фаза көлемі – 396,04 мл.

Осылайша, «Қазфосфат» ЖШС Жамбыл филиалы (ЖЖФЗ) зертханалық жағдайында төменсұрыпты фосфориттерді сірке қышқылымен байыту әдісіне тәжірибелік-зертханалық сынақтар жүргізіліп, нәтижесінде оңтайлы режимдік параметрлері мен шығын коэффициенттері сыналды.


Акт құрастырғандар және қол қойғандар

«Қазфосфат» ЖШС Жамбыл филиалы
(ЖЖФЗ) өкілдері


Сапа жөніндегі бас маман
 Байкенжеева Д.К.

Жетекші зерттеуші инженер
 Пелешко Н.В.

М.Әуезов атындағы ОҚУ КеАҚ
өкілдері

PhD доктор
 Назарбек У.Б.

Техника ғылымдарының кандидаты
 Камбарова Ф.А.

PhD-докторант
 Райымбеков Е.Б.

ҚОСЫМША Б

ҚР ҰСО хаттамасы №1

<p>Қазақстан Республикасы Денсаулық Сақтау Министрлігі Министерство Здравоохранения Республики Казахстан</p> <p>Санитариялық-эпидемиологиялық бақылау комитетінің «Ұлттық сараптама орталығы» шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорнының Түркістан облысы бойынша филиалының Шымкент қалалық бөлімшесі</p> <p>Шымкентское городское отделение филиала Республиканского государственного предприятия на праве хозяйственного ведения «Национальный центр экспертизы» Комитета санитарно-эпидемиологического контроля по Туркестанской области</p>	<p>Нысанның БҚСЖ бойынша коды _____ Код формы по ОКУД _____ КҰЖЖ бойынша ұйым коды _____ Код организации по ОКПО _____</p> <p>Қазақстан Республикасы Ұлттық экономика министрінің 2015 жылғы «30» мамырдағы № 415 бұйрығымен бекітілген № 159/е нысанды медициналық құжаттама</p> <p>Медицинская документация Форма № 159/у Утверждена приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан от «30» мая 2015 года № 415</p>
---	--

**Тағам өнімдерінің радиобелсенділігін зерттеудің
ХАТТАМАСЫ
ПРОТОКОЛ**

исследования радиоактивности пищевых продуктов
№ 17-пл/с /РО-21-0-1170
от « 03 » күні 06 20 21 ж.(г.)



- Объектінің атауы, мекен-жайы (Наименование объекта, адрес) ч.д.Райымбеков Е.Б., г. Шымкент, Аль-Фарабийский район, мкр7Отырар, 41/64
- Үлгі алынған орын (Место отбора образца) ЮКУУ им.М.Ауезова, лаборатория ХТНВ
- Материалдың, бұйымның атауы (Наименование образца) Ацетаты
- Өлшеулер мақсаты (метод исследования) гамма, бета спектрометрическое исследование
- Өлшеу құралдары (Средства измерений) гамма, бета-спектрометрическая установка Прогресс Б.Г. № 1125
(атауы, (наименование,))
- Мөлшері (Объем) 50г.
- Топтамалар саны (Номер партий) не указано
- Өндірілген мерзімі (Дата выработки) не указано
- Мемлекеттік тексеру туралы мәліметтер (Сведения о государственной поверке) ВА.17-04-37459 (от) «25» 09 2020 г.
- Үлгілердің (нің) НҚ-ға сәйкестігіне зерттеулер жүргізілді (Исследование образца проводилось на соответствие НД) ТР ТС 015/2011 «О безопасности зерна»

Өлшеу нәтижелері
(Результаты измерений)

№ п/ п	Үлгі атауы Наименование образца	Көрсеткіштердің атауы Наименование показателей	Өлшем бірлігі Единица измерения	Радионуклиттердің үлестік тиімді белсенділігі Удельная эффективная активность радионуклидов	Рұқсат етілетін құрамы Допустимое содержание
1	2	3	4	5	6

1	Представленная проба - ацетаты (добавка к зерну)	Цезий-137	Бк/кг,л	<1,8	180,0
		Стронций-90	Бк/кг,л	<0,56	100,0

Зерттеу жүргізген маманның Т.А.Ә. (Ф.И.О., специалиста проводившего исследование)_
Туреханова М.А.

Қолы _____
(Подпись)

Зертхана менгерушісінің м.а.қолы, Т.А.Ә. (Ф.И.О., подпись заведующего лабораторией)
Сатымбаев Е.И.

Қолы _____
(Подпись)



Начальник отделения

Бөлімше бастығы

Мер орны
Место печати

К.Дарбишев

Т.А.Ә., қолы (Ф.И.О., подпись)

Хаттама 2 данада толтырылады (Протокол составляется в 2-х экземплярах)

Сынау нәтижелері тек қана сынауға түсірілген үлгілерге қолданылады/Результаты исследования распространяются только на образцы, подвергнутые испытанием
Рұқсатсыз хаттаманы жартылай қайта басуға ТЫЙЫМ САЛЫНҒАН/ Частичная перепечатка протокола без разрешения ЗАПРЕЩЕНА

ҚОСЫМША В

ҚР ҰСО хаттамасы №2

Қазақстан Республикасы Денсаулық Сақтау Министрлігі Министерство Здравоохранения Республики Казахстан	Нысанның БҚСЖ бойынша коды Код формы по ОКУД _____ КҰЖЖ бойынша ұйым коды Код организации по ОКПО _____
Санитариялық-эпидемиологиялық бақылау комитетінің «Ұлттық сараптама орталығы» шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорнының Түркістан облысы бойынша филиалының Шымкент қалалық бөлімшесі	Қазақстан Республикасы Ұлттық экономика министрінің 2015 жылғы «30» мамырдағы № 415 бұйрығымен бекітілген № 144/с нысанды медициналық құжаттама
Шымкентское городское отделение филиала Республиканского государственного предприятия на праве хозяйственного ведения «Национальный центр экспертизы» Комитета санитарно-эпидемиологического контроля по Туркестанской области	Медицинская документация Форма № 144/у Утверждена приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан от «30» мая 2015 года № 415

Құрылыс материалдарының және бұйымдардың радиобелсенділігін зерттеу ХАТТАМАСЫ ПРОТОКОЛ

Исследования радиоактивности строительных материалов и изделий

№ 18-пл/с / РО-21-0-1170

от « 03 » күні 06 20 21 ж.(г.)

1. Объектінің атауы, мекен-жайы (Наименование объекта, адрес) ч.л. Райымбеков Е.Б., г.Шымкент, Аль-Фарабийский район, мкр.Отырар, 41/64

2. Үлгінің атауы (Наименование образца) сульфат кальция

3. Үлгі алу орны(Место отбора образца) ЮКГУ им.М.Ауезова, лаборатория ХТНВ

4. Зерттеу жүргізілген күн (Дата проведения испытания) 02.06.-03.06.2021г.

5. Зерттеу әдісі (Метод исследования) гамма- спектрометрический

6. Мөлшері (Объем) 50г

7. Топтамалар сана (Номер партий) ----

8. Өндірілген мерзімі (Дата выработки) ---

9. Зерттеу жүргізілген құрал (Исследования проводились прибором) гамма-

спектрометрическая установка Прогресс Б.Г № 1125

10. Сәйкестігі туралы куәлік (Свидетельство о поверке) № ВА.17-04-37459 (от

« 25 » 09 2020 г.

11. Үлгілердің (нің) НҚ-ға сәйкестігіне зерттеулер жүргізілді


(Исследование образца проводилось на соответствие НД) ГН, утв. приказом министра НЭ РК

№155 от 27.02.2015 г., ГОСТ 30108-94 Материалы и изделия строительные

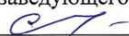
Өлшеу нәтижелері (Результаты измерений)

№ п/п	Үлгінің атауы Наименование образца	Үлестік тиімді белсенділік, Бк/кг Удельная эффективная активность, Бк/кг	Үлестік тиімді рұқсат етілген белсенділіктің деңгейі, Бк/кг Допустимый уровень удельной эффективной активности (Бк/кг)	Құрылыс заттарының сынпытары Класс строительного материала	Құрылыс заттарының пайдалану шарттары Условия использования строительных материалов

1	2	3	4	5	6
1	Представленная проба – сульфат кальция (добавка к строительному материалу)	10±2	370	1	Использование в строящихся и реконструируемых жилых и общественных зданиях

Зерттеу жүргізген маманның Т.А.Ә. (Ф.И.О., специалиста проводившего исследование) Туреханова М.А. Қолы, 

(Подпись)

Зертхана менгерушісінің м.а. қолы, Т.А.Ә. (Ф.И.О., подпись заведующего лабораторией) Сатымбаев Е.И. Қолы, 

(Подпись)

Бөлімше бастығы
Начальник отделения

К.Дарбишев

(Т.А.Ә., қолы (Ф.И.О., подпись))



Мер орны
Место печати

Хаттама 2 данада толтырылады (Протокол составляется в 2-х экземплярах)

Сынау нәтижелері тек қана сынауға түсірілген үлгілерге қолданылады/Результаты исследования распространяются только на образцы, подвергнутые испытаниям
Рұқсатсыз хаттаманы жартылай қайта басуға ТҮЙІМ САЛЫНҒАН/ Частичная перепечатка протокола без разрешения ЗАПРЕЩЕНА