

## АННОТАЦИЯ

диссертации **Арыстановой Салтанат Дауытбековны** на тему «Разработка технологии получения сорбентов из природного минерального сырья для очистки фосфорсодержащих шламов», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072000 - «Химическая технология неорганических веществ»

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время одним из актуальных вопросов развития науки и техники является переработка природных и техногенных отходов. В последние годы вредные отходы производств нашей страны представляют собой серьезную экологическую проблему и на сегодняшний день уделяется особое внимание их переработке и вторичному использованию.

В связи с интенсивным загрязнением воздушного бассейна основное внимание уделяется восстановлению изначального состояния окружающей среды, улучшению экологической обстановки с разработкой новых технологий, на повышающих экономическую эффективность переработки отходов.

В поддержку этой инициативы, в Казахстане переработано около 30 млрд. тонн хозяйственных, промышленных, в том числе 7,5 млрд. т. токсичных и жидких отходов. На сегодняшний день непереработанные отходы создают острую экологическую проблему.

Таким образом, для улучшения экологической обстановки в регионах необходимо выполнять мероприятия по обеспечиванию ступенчатого и комплексного снижения уровня выбросов в атмосферу вредных отходов, полную и комплексную очистку отходящих технологических газов.

Исследования, проводимые в течение многих лет показали, что в последние годы увеличились концентрации в воздухе вредных веществ, выбрасываемых фосфорными предприятиями.

Промышленно-инновационная стратегия развития, страны должна проводиться с учетом достижений науки и техники в области химической промышленности, в том числе в фосфорной отрасли.

Технологические процессы, связанные с комплексной переработкой отходов должны быть нацелены на получение готовой промышленной продукции. При этом главной целью является расширение ассортимента выпускаемой продукции, обеспечение потребности внутреннего рынка и увеличение экспортного потенциала.

Производство фосфора характеризуется образованием техногенных отходов – фосфорных шламов, коттрельной пыли и газообразных соединений. Основными источниками загрязнения воздуха вредными веществами являются предприятия по производству фосфора и его соединений. Несмотря на то, что в последнее время производство фосфора значительно уменьшилось, состояние окружающей среды все еще остается

напряженной. Поэтому исследования, направленные на переработку природных и техногенных отходов являются актуальными.

Несмотря на многочисленные методы, используемые для переработки и утилизации фосфорсодержащих шламов, они не получили широкого распространения из-за отсутствия соответствующего оборудования и экономической нецелесообразностью. Способы выделения фосфора из шлама отличаются друг от друга своими технологическими различиями. Поэтому новые идеи, направленные на поиск рациональных способов извлечения фосфора из шлама неоспоримы.

Сорбционное выделение фосфора из шлама основано на использование сорбентов на основе местных алюмосиликатных минералов, обладающих развитой гидрофильной поверхностью и мезопористостью. Такие сорбенты в условиях динамического процесса способны поглощать минеральные и органические примеси, стабилизирующие эмульсию фосфора в воде. В результате структура фосфорного шлама нарушается и процесс сопровождается растеканием жидкого фосфора под действием собственной силы тяжести.

#### **Цель и методы исследования.**

Целью работы является подготовка сорбентов из местных природных минералов и их использование для извлечения фосфора из шлама.

Преимущества предлагаемого метода в отличие от других существующих методов, заключаются в следующем:

- возможность организации непрерывного процесса путем добавления нового сорбента и удаления сорбента, отработанного в процессе;
- способность обрабатывать любой дисперсионный шлам ;
- возможность переработки шлама с содержанием фосфора <50%;
- возможность использования сорбентов на основе местных месторождений алюмосиликатных минералов;

Для достижения этих целей в диссертационной работе были решены следующие задачи:

- в ходе исследований определены химический и минералогический составы исходных сырьевых материалов;
- изучены кислотно-щелочные свойства силикатов алюминия, текстурных свойств (идентификация физических и химических свойств первичных материалов);
- изучено влияние технологических добавок на механическую прочность и водостойкость сорбентов;
- изучено термодинамическое моделирование систем, определены кинетические закономерности и механизм выделения фосфора из фосфорсодержащего шлама (выявление термодинамических и кинетических закономерностей процесса);
- исследовано разрушение структуры фосфорного шлама сорбцией твердыми алюмосиликатными сорбентами;

- разработана технологическая схема для процесса выделения фосфора из фосфорсодержащих шламов сорбентами, полученными из твердых пористых алюмосиликатных материалов.

**Научная новизна работы.** Следующие научные результаты получены в рассматриваемой диссертационной работе:

- современными методами физико-химических исследований определены физико-химические и механические характеристики исходных используемых материалов;

- проведена кислотная активация поверхности сорбентов, повышающая их сорбционную способность;

- изучено влияние температурного режима термообработки сорбентов на их прочностные свойства;

- получена математическая модель процесса получения сорбентов методом многофакторного анализа;

- исследовано термодинамическое моделирование процесса сорбции с изучением равновесного распределения элементов и соединении в зависимости от температуры и продолжительности опытов;

- изучены кинетические закономерности сорбционного процесса и механизм поглощения минеральных частиц на поверхности и порах сорбентов;

- получена полезная модель на «Способ получения сорбентов для выделения фосфора из фосфорной шламов» (Патент на полезную модель 98255, опубл. в бюл. №11, 15/06/2016).

**Практическая значимость.** В результате проведенных исследований даны рекомендации и технологические решения по организации процесса извлечения фосфора из шлама сорбентами на основе местных алюмосиликатных минералов.

Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения алюмосиликатных сорбентов и использования их для выделения фосфора из шламов.

Разработанная технология позволяет переработать основной техногенный отход фосфорного производства – фосфорсодержащие шламы.

Полученные экспериментальные результаты подтверждены актами полупромышленных испытаний, реализованных на ТОО «Казфосфат» НДФЗ и ТОО «Кайнар». Результаты работы также внедрены в учебный процесс кафедры «ХТНВ» по прохождению учебно-производственной практики.

**Объекты исследования.** Объектами исследований явились фосфорный шлам предприятий по производству фосфора – ТОО «Казфосфат» НДФЗ и ТОО «Кайнар». Для получения качественных сорбентов использованы алюмосиликатные материалы, как Дарбазинские бентонитовые глины, Кулантауские вермикулиты и тугоплавкие глины Ленгерского месторождения.

**Методы исследования.** В ходе работы для определения основных физико-химических и структурных характеристик исходных сырьевых материалов использовались современные методы физико-химических

исследований (РФА, ИКС, РЭМ, ДТА) и химический анализ для определения качественного и количественного составов веществ.

Математическое моделирование проводилось с помощью программы, предназначенной для многофакторных экспериментов с использованием уравнений регрессии.

Термодинамическое моделирование систем, присущих данному процессу проводилось с использованием программного комплекса OUTKOPU с пакетом документов подпрограммы HSC – 5.1.

Для обработки кинетических результатов использовано уравнение Ротиняна – Дроздова.

**Предмет исследования.** Получение сорбентов из алюмосиликатных минералов для выделения фосфора из фосфорных шламов.

**Связь работы с планом научных программ.** Диссертационная работа проводилась в соответствии с темами государственных бюджетных работ «Южно-Казахстанского государственного университета им. М.Ауэзова» и кафедры «Химическая технология неорганических веществ»: Б-16-02-03 «Исследования по созданию альтернативно-инновационных технологий обогащения сырья и получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных рудно-минеральных ресурсов и техногенных отходов различных отраслей промышленности» и проекта финансирования грантов министерства образования и науки РК № 68-31 «Использование алюмосиликатных сорбентов для извлечения фосфора из фосфорсодержащих шламов». Исследовательские работы проводились также в лаборатории ТОО «Кайнар» и ТОО «Казфосфат» НДФЗ, и специальной научной лаборатории Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технический университет) им.Ленсовета.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты комплексного изучения состава и свойств исходных материалов – фосфорных шламов, бентонитов, вермикулитов и тугоплавких глин;
- влияние технологического режима (Т, Р) процесса получения сорбентов на их физико-химические характеристики;
- кислотная активация поверхности сорбентов с целью улучшения их сорбционной способности;
- математическое планирование экспериментов процесса получения сорбентов с использованием программы расчета эмпирических коэффициентов по методу наименьших квадратов;
- термодинамическое моделирование основных систем с определением степени равновесного распределения элементов и соединений между участниками реакций;
- обработка кинетических закономерностей процесса выделения фосфора из шлама уравнением Ротиняна-Дроздова с определением значений «кажущейся» энергии активации;
- установление механизма поглощения минеральных частиц и органических примесей сорбентами на основе алюмосиликатных материалов;

- принципиальная технологическая схема разработанной технологии с технико – экономическим обоснованием.

**Основные результаты исследования.** Диссертационная работа по разработке технологии производства сорбентов из природного минерального сырья для очистки фосфорного шлама имеет следующие выводы:

1. Из анализа данных литературных источников и экспериментальных исследований, установлено, что фосфорный шлак представляет собой эмульсию фосфора в воде, стабилизированную минеральными частицами. Для выделения фосфора из шлама с устойчивой структурой, рекомендуется поглощать твердые минеральные частицы сорбентами на основе высокопористых алюмосиликатов с развитой поверхностью.

2. Физические и химические характеристики исходных материалов были определены современными методами анализа. Основные соединения и минералы, которые присутствуют в первичном сырье, были определены такими методами, как РФА, ДТА, ИКС, РЭМ и химический анализ. Основными фазами фосфорных шламов являются фосфор, ангидрид фосфора, кальция, алюминия и магния и моносилкаты. В ходе исследований было обнаружено, что основными минералами глинистой бентонитовой глины, вермикулита и Ленгерских тугоплавких глин является монтмориллонит. Помимо основных минералов, встречаются каолинит, гидраргит, гидролизолы с наличием профилей роговой обманки и других минералов.

3. Анализами элементного и весового составов алюмосиликатов, используемых в диссертационной работе выявлено, что основными составляющими являются в %: Si - 22,95, Al - 7,85-10,26, К- 1,84 - 2,45, Na - 0,6 - 1,17. Содержание щелочноземельных металлов составляет от 0,62 до 1,74%. Текстурные особенности глинистой массы характеризуются краями 2,5 - 3,4 и плотности 0,23 - 0,37 г/см<sup>3</sup>. Вспучиваемость вермикулита по сравнению с тугоплавкими и бентонитовыми глинами составляет от 3,3 до 4,6 и объемной плотности от 0,32 г/см<sup>3</sup>.

4. В результате химической активаций было достигнуто увеличение сорбционной способности сорбентов. К недостаткам химической активации может являться: стоимость дорогостоящих кислот снижение механической прочности сорбентов и образование кислых сточных вод. При кислотной активации происходит замена поверхностных ионов гидроксильных групп на ионы силикатов алюминия, объемный обмен различных органических радикалов на ионы водорода. Обработка глинистых минералов горячими кислотами приводит к увеличению их каталитических, сорбционных и осветляющих свойств.

5. Для математического моделирования и обработки экспериментальных данных использовался метод двухфакторного анализа. Определена дисперсия для линейных и квадратичных функций. Эквивалентная математическая модель была проверена критерием Фишера. Экспериментальные данные адекватно характеризуются линейной и квадратичной функциями полученной регрессии. Таким образом, математическое моделирование

процесса позволяет получить максимальную информацию с минимальными экспериментальными исследованиями.

6. Проведено термодинамическое моделирование систем, характерных для выделения фосфора из фосфорного шлама с использованием силикатных, алюмосиликатных и алюмосиликокальциевых соединений, соответствующих вермикулитам, бентонитовым и тугоплавким глинам.

Общей закономерностью для всех исследуемых систем является увеличение образования  $H_3PO_4$  по мере увеличения числа молей  $H_2O$  а также газообразных соединений  $PH_3(g)$ . Для рассматриваемых систем  $P_4-SiO_2-nH_2O$ ,  $P_4-CaO \cdot Al_2O_3-nH_2O$ ,  $P_4-CaO-nH_2O$ ,  $P_4-CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3-nH_2O$ ,  $P_4-CaO-nH_2O$ ,  $P_4-CaO \cdot SiO_2-nH_2O$ ,  $P_4-2CaO \cdot SiO_2-nH_2O$ ,  $P_4-CaO \cdot Al_2O_3-nH_2O$ ,  $P_4-Al_2O_3-nH_2O$ ,  $P_4-nH_2O$  отличительной особенностью является возможность образования фосфорной кислоты и фосфина.

7. Исследования влияния температуры от 60 до 90<sup>0</sup>С и продолжительности от 30 – 150 мин. на степень выделения фосфора из фосфорных шламов сорбентами на основе алюмосиликатных минералов показали, что увеличение величин этих факторов приводит к увеличению степени выделения фосфора. Причем, максимальная степень выделения  $\alpha$  заканчивается практически при 120 мин. Поэтому дальнейшее увеличение времени нецелесообразно.

На основании выполненных исследований можно предположить, что лимитирующей стадией процесса является диффузия частичек минеральной части фосфорного шлама на поверхность и поры сорбента. Именно диффузионные процессы приводят к разрушению структуры фосфорного шлама, способствуя выделению из него чистого фосфора.

8. Представлена принципиальная технологическая схема процесса выделения фосфора из фосфорного шлама с использованием алюмосиликатных сорбентов с уточнением технико-экономических показателей.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были представлены на следующих международных конференциях: «Ауэзовские чтения-14: Инновационный потенциал науки и образования Казахстана в новой глобальной реальности» (Шымкент, 2016); «III Международная конференция «International conference of industrial technologies and engineering» (Шымкент, ICITE - 2015); «Internatinalisation of higher education. Methodology of teaching technical and humanitarian disciplines in the context of globalization of higher education» Международная конференция по промышленным технологиям и технике (Брюссель, Бельгия, 2017). «Ауэзовские чтения - 15: Третья модернизация Казахстана - новые концепции и современные решения» Международная научно-практическая конференция (Шымкент, 2017); «IV Международная конференция «International conference of industrial technologies and engineering» (Шымкент, ICITE - 2017); Ауэзовские чтения - 16: Международная научно-практическая конференция «Четвертая промышленная революция: новые возможности для модернизации Казахстана в области науки, образования и культуры»

(Шымкент, 2018); «Десять шагов к четвертой промышленной революции: возможности развития человеческого капитал» Международная научно-практическая конференция (Шымкент, 2018).

**Публикации.** Согласно результатам исследования опубликовано 18 статей, в том числе 5 статей в изданиях, входящих в перечень Комитета по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, 4 статьи в высоко оцененных рейтинговых журналах (включены в базу данных Scopus и Web of Science), 9 статей на международных научно-практических конференциях РК и дальнего зарубежья. Получена полезная модель Республики Казахстан.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 152 страницах компьютерного текста, в том числе 37 таблиц и 81 рисунков. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных литератур и приложений.