

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан Мемлекеттік университеті

ӘОЖ 621.182.113: 662.613

Қолжазба құқығында

**АРЫСТАНОВА САЛТАНАТ ДАУЫТБЕКОВНА**

**Фосфорқұрамдас шламдарды тазалау үшін табиғи минералды  
шикізаттардан сорбенттерді алу технологиясын жасақтау**

6D072000 - Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесші:  
т.ғ.д., профессор  
Тлеуов А.С.  
Шетелдік ғылыми кеңесші:  
т.ғ.д., профессор  
Лавров Б.А.  
Санкт –Петербург МТУ

Қазақстан Республикасы  
Шымкент, 2018

## МАЗМҰНЫ

	<b>НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР</b>	
	<b>АНЫҚТАМАЛАР</b>	
	<b>БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР</b>	
	<b>КІРІСПЕ</b>	
<b>1</b>	<b>ФОСФОР ШЛАМДАРЫНЫҢ ПАЙДА БОЛУЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ҚАЙТА ӨНДЕУДІҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ</b>	
1.1	Фосфор өндірісінде фосфор шламын қайта өңдеу әдістері және кәдеге жарату тәсілдері	
1.2	Фосфор шламының түзілу механизмі	
1.3	Фосфор шламы фосфордың судағы тұрақтандырылған эмульсия ретіндегі сипаттамасы	
1.4	Фосфор өндірісінің техногенді қалдықтарының қоршаған ортаға әсері мен экологиялық жағдаятын бағалау	
	1 бөлім бойынша тұжырым	
<b>2</b>	<b>ЗЕРТТЕУ НЫСАНЫ МЕН ӘДІСТЕРІ</b>	
2.1	Зерттеу нысаны	
2.2	Зерттеу әдістері	
2.2.1	Талдаудың физика-химиялық аспаптық әдістері	
2.3	Фосфор шламының құрамын және құрылымын талдау	
2.4	Бентонитті саздар	
2.5	Вермикулит шикізаты	
2.6	Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығы	
	2 бөлім бойынша тұжырым	
<b>3</b>	<b>АЛЮМОСИЛИКАТТЫ СОРБЕНТТЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН АНЫҚТАУ</b>	
3.1	Сорбенттердің физика-механикалық қасиеттерін талдау	
3.1.1	Алюмосиликатты минералды саздардың қышқылдық-сілтілілік және текстуралық қасиеттері.	
3.1.2	Саздардың түйіршікті метрикалық құрамдары	
3.1.3	Сорбенттердің гранулометриялық құрамын анықтау	
3.1.4	Сорбенттердің механикалық беріктігін және суға төзімділігін анықтау	
3.1.5	Сорбенттердің тығыздығын анықтау	
3.1.6	Сорбенттердің үйінді тығыздығын анықтау	
3.1.7	Сорбенттердің алмасу сыйымдылығының динамикалық анықтау шарттары	
3.1.8	Сорбенттердің беттік меншікті ауданын анықтау.	
3.2	Қышқылды белсендіру әдісімен алюмосиликатты сорбенттердің сіңіру қасиеттерін арттыру	
3.3	Алюмосиликатты шикізаттардан алынған сорбенттер үрдісін математикалық модельдеу	

	3 бөлім бойынша тұжырым	
<b>4</b>	<b>ФОСФОР ШЛАМЫНАН ТАЗА ФОСФОРДЫ БӨЛІП АЛУ ҮРДІСІН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ</b>	
4.1	Фосфорқұрамдас шламнан фосфорды бөліп алу реакциясын термодинамикалық зерттеу	
4.2	Алюмосиликатты сорбенттер арқылы фосфор шламнан фосфорды бөліп алу жолдарын термодинамикалық модельдеу	
	4 бөлім бойынша тұжырым	
<b>5</b>	<b>СОРБЕНТТЕРДІ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ФОСФОР ШЛАМЫНАН ФОСФОРДЫ БӨЛІП АЛУ ҮРДІСІНІҢ КИНЕТИКАЛЫҚ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ ЖӘНЕ МЕХАНИЗМІ</b>	
5.1	Тәжірибені жүргізуге ұсынылған әдістемелік қондырғының сипаттамасы	
5.2	Фосфорқұрамдас шламдардан фосфордың бөліну кинетикасы және механизмі	
5.3	Сорбенттердің сіңірілу дәрежесін анықтап, «болжамды» белсендіру энергиясын есептеу	
	5 бөлім бойынша тұжырым	
<b>6</b>	<b>ФОСФОР ШЛАМЫНАН ФОСФОРДЫ БӨЛІП АЛУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ СЫЗБАСЫ ЖӘНЕ ЭКОНОМИКАЛЫҚ ТИІМДІЛІГІ</b>	
6.1	Сорбенттер арқылы фосфор шламынан фосфорды бөліп алу үрдісінің принципіалды технологиялық сызбасы	
6.2	Шламдардан фосфорды бөліп алу үрдісінің технологиясын техникалық - экономикалық бағалау	
	6 бөлім бойынша тұжырым	
	<b>ҚОРЫТЫНДЫ</b>	
	<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ</b>	
	<b>ҚОСЫМШАЛАР</b>	

## НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесідей стандарттарға сілтемелер жасалынды:

МЕМСТ 3368 - Фосфор шламын қайта өңдеу әдісі.

МЕМСТ 1816735 - Фосфор шламын қайта өңдеу әдісі.

МЕМСТ 856976 – Фосфор шламынан фосфорды бөліп алу әдісі.

МЕМСТ 1606181 – Фосфор шламынан фосфорды бөліп алу үшін сорбенттер дайындау тәсілі.

МЕМСТ 21852 – Фосфор өндірісінде фосфор шламын өңдеу әдісі.

МЕМСТ 25235 - Ұнтақ түріндегі бентонит негізінен сорбент өндіру тәсілі

МЕМСТ 1632938 – Фосфор алуға арналған шихта.

МЕМСТ 1754650 – Сары фосфор алу үшін дайындалған шихта.

МЕМСТ 2281911 - Шөгіндіден фосфорды алу тәсілі.

МЕМСТ 1111814 – Адсорбент алу әдісі.

МЕМСТ 2146651 - Алюмосиликат туындылары.

МЕМСТ 2104777 – Сорбент алу тәсілі.

МЕМСТ 2147553 – Саз-балшықты түрлендіру тәсілдері.

МЕМСТ 21283-93 - Бентонит сазы. Адсорбция мен потенциалды анықтау әдістері, катион алмасу.

МЕМСТ 4207-77 - Реагенттер. Күкірт қышқылы. Техникалық талаптар.

МЕМСТ 21852 - Фосфор өндірісінің шламынан фосфор алу тәсілі.

МЕМСТ 1770-74 – Зертханалық шыны өлшеуіш ыдыс. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, сынауықтар. Жалпы техникалық шарттар.

МЕМСТ 20292-74 - Зертханалық шыны өлшеуіш ыдыстар. Бюреткалар, тамызғыштар. Техникалық шарттар.

МЕМСТ 21560-82 – Фосфорды анықтау әдістері.

МЕМСТ 8417-81 – Өлшеулердің біркелкілігін қамтамасыз етуші мемлекеттік жүйе. Физикалық өлшем бірліктері.

МЕМСТ 21560-82 – Фосфорды анықтау әдістері.

МЕМСТ 8986-59 – 8986-59 - Техникалық сары фосфор.

## АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар қолданылған:

**Залалсыздандыру** – қалдықтарды халық шаруашылығында екінші қайтара қолдану мақсатында оларды шикізатқа, энергияға, бұйымдарға және де материалдарға қайта өңдеуге негізделген іс-әрекет.

**Фосфор шламдарын қайта өңдеу** – белгілі бір тұтынушылық қасиеттерге ие энергия немесе өнімді алуда қалдықтарды қайталама шикізат ретінде пайдалану.

**Фосфор шламдарының экологиялық қауіптілігі** – функционалдық бірлікте болушы қауіпті қасиеттердің жиынтығын білдіруші және қоршаған орта мен адамзатқа қалдықтардың кері әсерімен сипатталатын сапалық қасиеттері.

**Шихта** – фосфоритті агломерат, кремний шикізаты және кокстан құралатын агломерат алу және фосфорды электрлі айдауға арналған шикізатты қоспа.

**Фосфор шламы** – ауыспалы құрамға ие тұрақты, жоғары белсенді және күрделі бұзылушы ластанған эмульсия.

**Сорбент** – абсорбент, адсорбент, ион алмастырғыш материалдар мен комплекс түзгіштер түрінде газ, бу және еріген заттарды таңдамалы сіңіру үшін қолданылатын қатты немесе сұйық заттар.

**Алюмосиликаттар** – силикаттар класындағы минералдар тобы; қос элементті алюмокремний қышқылдарының тұздары. Кристалдық құрылымының негізін кремний - оттектетраэдрі ( $\text{SiO}_4$ ) мен алюминий-оттектетраэдрі ( $\text{AlO}_4$ ) қалайды. Бұл екі тетраэдр бір-бірімен ортақ оттект атомымен байланысқан.

**Текстура** - затты механикалық жылулық, магниттік немесе электрлік әсерлермен жасақтау үрдісінде пайда болатын қасиеттердің анизотропиясы

**Термодинамика** - бұл жылу, жұмыс және температура ғылымы. Химиялық термодинамика химиялық реакциялардағы энергияны трансформациялауды және химиялық жүйелердің пайдалы жұмысын орындау мүмкіндігін зерттейді.

**Сорбция** - қоршаған ортадан әртүрлі заттарды қатты немесе сұйық заттардың сіңіру үрдісі. Ортадағы сіңірілуші затты сорбат, сіңіруші қатты зат немесе сұйықтық – сорбент деп аталады.

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

МЕМСТ - мемлекеттік стандарт;  
ҚР - Қазақстан Республикасы;  
ЖЖФЗ - Жаңа Жамбыл фосфор зауыты «Қазфосфат» ЖШС-і;  
МКФ – моногидратты монокальций фосфаты.  
ДТА - дифференциалды-термиялық талдау;  
РЭМ - растрлы электронды микроскоп;  
 $\Delta G_T$  - Гиббс энергиясы, кДж/моль;  
Т, К - Кельвин бойынша градус;  
 $\Delta H$  - реакцияның жылулық эффектісі, кДж/моль;  
М - мольдік қатынас;  
 $\tau$  - үрдістің ұзақтығы, мин;  
Е - үрдістің «болжамды» белсенділік энергиясы;  
 $\Delta S_T$  - энтропия, кДж/моль · К;  
м - масса, г;  
е.қ. – ерімейтін қалдық;  
Р – қысым, Па;  
d – диаметр, мм;  
 $\rho$  – тығыздық, кг/м<sup>3</sup>;  
V - көлем см<sup>3</sup>, м<sup>3</sup> ;  
Дж, кДж – джоуль, килоджоуль;  
Н – энтальпия, Дж;  
 $\alpha$  – фосфордың қосылыстарға өту дәрежесі, %;  
t - температура;

## КІРІСПЕ

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы.** Қарастырылып отырған диссертациялық жұмыстың барысы фосфорқұрамдас қалдықтарды қайта өңдеу арқылы, фосфор шламдарынан таза фосфорды бөліп алу үшін, жергілікті кенорындарынан алынған алюмосиликатты минералды шикізаттардан сорбенттер алу технологиялық негіздерін зерттеуге бағытталған. Диссертациялық жұмыста фосфор шламын өңдеу кеуектелген сорбенттер арқылы жүзеге асырылады.

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.** Қазіргі таңда, ғылым мен техниканың дамуында тастанды қалдықтарды қайта игеру өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Соңғы жылдары еліміздегі зауыттарда өндірілген шикізаттардан қалған және бұрын тасталған қалдықтар күрделі экологиялық мәселе тудырғандықтан, оларды қайта өңдеп кәдеге жарату қазіргі уақытта басты назарға алынып отыр.

Дамыған шет мемлекеттерде ауа бассейнінің ластанып бұзылуы күрделі мәселеге айналғаннан кейін, қоршаған ортаның бастапқы қалпын яғни балансын қайта орнына келтіру үшін, зиянды заттардың қалдықтарының алдын-алу барысында жаңа технологиялардың негізі қаланып, сұрыптау арқылы қайта өңдеу қызметін дамытып, экономикалық тұрғыда пайда келтіретін жолдарына көп көңіл бөліну басталды. Бұл бастаманың ықпалы осы уақытқа дейін игерілмеген Қазақстан аумағындағы 30 млрд. тоннадан асатын тұрмыстық, өнеркәсіптік оның ішінде 7,5 млрд.т. уытты және сұйық қалдықтардың жинақтарын қайта өңдеу үрдісі, қазіргі таңда өткір экологиялық мәселелердің бірі болып, ол адамның тіршілік етуінің планетарлық - стратегиялық мақсатты саласына өтіп отыр. Сол себепті, мекемелер мен аймақтардағы экологиялық жағдайды жақсарту мақсатында атмосфераға түсетін зиянды қалдықтардың мөлшерін сатылай және кешенді түрде азайтатын іс-шараларды жүзеге асыру арқылы, ауаға бөлінетін технологиялық газдардың кешенді және толықтай тазартуын қамтамасыз ету қажет. Сонымен қатар, шет елдік патология институты көп жылдардан бері жүргізілген зерттеулерінің нәтижесінде, фосфор өндірістерінің аймағындағы ауа қабаттарында зиянды заттардың шоғырлануы жоғары мөлшерде болғандықтан, көптеген аурулардың соңғы жылдары көбейгендігін айқындайды.

Осыған орай, елімізде жоспарланған индустриялық - инновациялық даму стратегиясы ғылым мен техниканың жетістіктерін ескере отырып, минералды шикізатты және өзара байланысты технологиялық үдерістерді ұйымдастыру арқылы өндірістің техногендік қалдықтарын кешенді қайта өңдеуге негізделген химия өнеркәсібінің заманауи фосфор саласын қалыптастыруда. Ішкі нарықтың қажеттіліктерін қамтамасыз ету барысында экспорттық әлеуетті ұлғайту кезеңінде фосфор қалдықтарын қайта өңдеп, әлемдік стандарттарға сай шикізат өндіру қазіргі таңда басты мақсатқа айналып отыр.

Дегенмен, соңғы жылдары сары фосфор және оның негізіндегі өнімдерді өндіру көлемі айтарлықтай төмендегені рас. Аталмыш саладағы жұмыстарды дамытуда, барлық өндіріс қуаттарын қолдану төмен деңгейімен сипатталады. Фосфор шламдарын кәдеге жарату және қайта өңдеу бойынша ұсынылған шет елдік және отандық әдістердің көптігіне қарамастан, олар аппараттық жарақтандыруы мен экономикалық тұрғыда орынды еместігіне байланысты кең қолданысқа ие бола алмады. Сондықтан, фосфор шламнан фосфорды бөліп алудың қолжетімді жаңа әдістерін іздеуге бағытталған жаңа идеялар даусыз қызығушылық тудырады.

Ғылыми - техникалық әдебиеттерде фосфор шламдарынан фосфорды бөліп алуға келтірілген әдістер бір-бірінен айырмашылықтары бойынша жиі кездеседі. Осы ғылыми жұмыс барысында шламдардан таза фосфорды бөліп алу үшін, сіңіру әдісі бойынша беттік ауданы мезопоралық алюмосиликатты минералды сорбенттерді қолдану қолжетімді негізде жасалған. Мұндай сорбенттер фосфор эмульсиясындағы органикалық және минералдық сулы қоспаларды тиімді түрде сіңіре алады.

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

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

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

Қойылған мақсаттарға жету үшін диссертациялық жұмыста келесі міндеттерді шешу қарастырылды:

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



Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері бойынша жергілікті алюмосиликаттар негізіндегі жасалатын қолжетімді сорбенттер арқылы, фосфор шламдарынан фосфорды бөліп алудың толық мүмкіндіктері анықталды.

**Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы.** Жұмыстың мақсатына орай фосфорқұрамдас шламдарды тазалау үшін табиғи минералды шикізаттардан сорбенттер алу технологиясы жасалынып, олардың сіңіру қасиеттері зерттелінді.

Диссертациялық жұмыста келесі ғылыми нәтижелерге қол жеткізілді:

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

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

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

- көпфакторлы талдау әдісімен сорбенттерді алу үрдісінің математикалық моделі алынды;

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

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

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

**Алынған нәтижелердің ішкі тұтастығы.** Диссертациялық жұмыс ішкі тұтастығы зерттеу барысында бастапқы компоненттердің құрылымы мен құрамына және материалына жүйеленген ыңғайлы негізімен сипатталып, соның негізінде тиімді сорбенттер жасалынды.

**Жұмыстың практикалық құндылығы.** Жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижесінде жергілікті кенорындардан алынған алюмосиликатты минералды сорбенттер негізінде фосфор шламынан таза фосфорды бөліп алу үрдісіне технологиялық шешімдер жасалынып ұсынылды.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Қорғауға ұсынылатын жағдайлар:**

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

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

- меншікті беттің сіңіру сыйымдылығын арттыру үшін, сорбенттердің

қышқылдық белсендірілуі;

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

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

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

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

- техникалық және экономикалық негіздемесі бар технологияның принципіалды сұлбасын ұсыну.

**Жұмыстың талқылануы.** Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері келесі конференцияларда баяндалды: «III International conference «Industrial technologies and engineering» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, ICITE - 2015); «Әуезов оқулары-14: Жаңа жаһандық ахуалдағы Қазақстанның білім мен ғылымдағы инновациялық әлеуеті» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында, (Шымкент, 2016 жыл); «Internatinalisation of higher education. Methodology of teaching technical and humanitarian disciplines in the context of globalization of higher education» (Брюссель, Бельгия, 2017) (М қосымшасы). «Әуезов оқулары-15: Қазақстанның үшінші жаңғыруы-жаңа концепциялар және заманауи шешімдер» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2017); «III International conference «Industrial technologies and engineering» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, ICITE – 2017); «IV International conference «Industrial technologies and engineering» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, ICITE - 2017); Әуезов оқулары - 16: «Төртінші өнеркәсіптік революция: Қазақстанның ғылым, білім және мәдениет саласындағы жаңғырудың жаңа мүмкіндіктері» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2018) және «Төртінші өнеркәсіптік революцияға 10 қадам: адами капиталды байыту мүмкіндіктері» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2018) баяндалды. Сонымен қатар, диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері оқу үрдісіне және өндірістік-сынақтық тәжірибеге ҒЗЖ ендіру актілерімен бекітілген (К, Л, Н, П, Р қосымшалары) және Қазақстан Республикасының өнертабысы ретінде мойындаған ( В қосымшасы).

**Автордың қосқан жеке үлесі.** Жоспарланған зерттеу жұмысының ғылыми бағытын орындау барысын, диссертациялық зерттеу тақырыбы бойынша әдеби мәліметтерді талдау және саралау, зерттеу әдістерін таңдау, теориялық және тәжірибелік зерттеулерді орындау, зертханалық сынақ жұмыстарын жүргізу, құрамында фосфоры бар шламдардан табиғи

алюмосиликаттарды пайдалана отырып фосфорды бөліп алудың мақсаты мен міндеттерін анықтауда және әдебиеттерді жинақтап сараптаудың негізінде алынған тәжірибелік зерттеу нәтижелерді талдау, тұжырымдау, қорытындылау және оларды өңдеу, материалдарды ғылыми конференцияларда баяндау мен ғылыми еңбектер түрінде жариялау сонымен қатар, баспадан шығару жұмыстарын докторант өзі орындады.

- **Жарияланымдар туралы мәліметтер.** Ғылыми жұмыстың зерттеу нәтижелері бойынша 18 мақала, оның ішінде ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитетінің бұйрығымен бекітілген басылымдарда 5 мақала, сілтемелендірудің жоғары индексті рейтингтік журналдарында (Scopus және Web of Science базасына кіретін) 4 мақала, 8 мақала Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияларда, 1 мақала алыс шетелдегі Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияда жарияланды. Қазақстан Республикасының 1 пайдалы моделіне патент алынды. (ПМ 98255 өнертабыс бюл. №11 жария. 15.06.2016 ).

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

# **1. ФОСФОР ШЛАМДАРЫНЫҢ ПАЙДА БОЛУЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ҚАЙТА ӨНДЕУДІҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ**

## **1.1 Фосфор өндірісінде фосфор шламын қайта өңдеу әдістері және кәдеге жарату тәсілдері.**

Елімізде дағдарысқа қарсы «Қазақстан-2050» даму стратегиясына сай, химиялық өнеркәсіпті дамыту және жандандыру мәселелерінде техногенді қалдықтарды кешенді өңдеу және өндіріске кондициялы емес минералды ресурстарды қолдану басты назарда екені белгілі. Ал, ондағы басым бағыттар Елбасы Н.Ә.Назарбаевтың «Қазақстан жаңа жаһандық нақты ахуалда: өсім, реформалар, даму» атты Жолдауында, «100 нақты қадам баршаға арналған қазіргі заманғы мемлекет» Ұлт жоспарында және 2015-2019 жылдарға арналған индустриялық-инновациялық даму [1] мемлекеттік бағдарламасында нақты белгіленген. Әрине, мұндай даму басымдықтарын таңдау Қазақстанның шынайы мүмкіндіктері мен бәсекеге қабілетті артықшылықтарына негізделіп отырғандығын айқындайды [2].

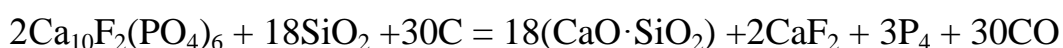
Елімізде сәтті түрде жүзеге асырылып жатқан, Индустриалды Инновациялық Дамудың Мемлекеттік Бағдарламасы кешендері ғылым мен өндірісті интеграциялауда орасан зор жұмыстарын атқаруда [3]. Қазақстан аумағында химия өндірісінің негізі болып – фосфор өндірісі саналады. Кеңес Одағы тұсында ел мүддесіне жараған жергілікті Шымкент пен кейінгі «Қазфосфат» Жаңа Жамбыл ЖШС фосфор зауыттарының аумағында қазіргі таңда, электротермиялық өңдеу өнімдерінің құрамдарына сай, фосфор шламның 30 мың тоннадан астам фосфор шламы [4] әлі өңделмей жатқаны белгілі. Осы қалдықтарды залалсыздандыруда аталған мекемелер айналысып, ондағы мамандардың есептеуі бойынша, арнайы орындар да қалдық ретінде жинақталған фосфор шламдарының барлық көлемін қайта өңдеуге және залалсыздандыруға орта есеппен 30-40 жыл уақыт аралығы кетеді деп болжауда [5].

Қазіргі таңда, фосфор өндірісіндегі осы қалдықтарды залалсыздандыруға бағытталған ғылыми-зерттеулер жұмысы қарастырылып, оларды қайта өңдеу арқылы кәдеге жарату біздің елімізде және шет елдерде жүзеге асырылып келеді. Алайда, фосфор шламын кәдеге жарату аса қиындық тудыруда. Осы орайда, фосфор шламына қайта өңдеудің көптеген технологиясы қарастырылып, зерттеулер жүргізуде. Себебі, осы техногенді қалдықтардың көп мөлшері техникалық және экономикалық ахуалды туғызып отыр [6].

Сары фосфордың зиянды қасиеттерін ескеретін болсақ, фосфор шламдарын көму, топырақтың, жер асты суларының, су айдындарының және әуе бассейнінің ластануына тікелей қауіп тудырады. Ауа бассейнінің яғни атмосфераның зиянды заттармен ластануы жер бетіндегі тіршілік атаулыға зардабын тигізу болып саналады. Құрамында 70% - ға дейін дайын өнім фосфоры бар фосфор шламдарын, бос жыныстар үйіндісіне тек экономикалық себептер ғана емес, сондай-ақ экологиялық себептерге

байланысты жіберілмейді [7]. Осы себепті, мекемелер мен аймақтардағы экологиялық жағдайларды жақсарту үшін атмосфераға түсетін зиянды қалдықтардың мөлшерін сатылай және кешенді түрде азайтатын іс-шараларды жүзеге асыру қажет. Сондықтан бірінші ретте ауаға бөлінетін технологиялық газдардың кешенді және толықтай тазартуын қамтамасыз ету керек [8]. Бірақ, Қазақстанның оңтүстігіндегі қоршаған орта мен экологиялық жағдайды жақсарту бүгінге дейін өзекті мәселе болып отыр. Осыған орай, фосфор шламдарын залалсыздандыру, қайта өңдеу және қоршаған ортаны қорғау мәселелерін шеше отырып, жаңа технологиялық тұрғыда тиімді әдіс ұсыну нақты әрі өзекті міндет болып табылады.

Фосфор шикізатын өндіретін зауыттарда фосфорқұрамдас шламдардан фосфорды өндеп алу үрдісі дерлік электротермия әдісімен жүзеге асырылып жатқандықтан, әдісті қолдану барысында көптеген қосалқы өнімдер мен қалдықтар түзіледі, соның бірі – фосфор шламы [9]. Соның негізінде оның қайта қалпына келтіру реакциясы түзіледі:



Қажетті өніммен қатар оның конденсация үрдісінде сары фосфорды электротермиялық өндіру [10] кезінде құрылымында 5-15%-ға дейін өндіріс фосфоры бар фосфор шламының айтарлықтай мөлшері өндіріледі. Олардың ішінде ең негізгі шикізат - фосфор шламы, фосфорит ұсақтары, электрсүзгі шаңы болғандықтан, олар жүйеден су суспензиясы – котрельді сүт түрінде шығарылады [11]. Фосфор өндірісінде сары фосфорды электротермиялық өңдеу кезінде қажетті өніммен қатар, конденсация нәтижесінде фосфордан құрамында 10-14% - ға дейін болатын фосфор шламының мөлшері өндіріледі. Шламның қалыптасуы екі фазалы жүйені құрайтын: су ( $\epsilon=3,8$ ) полярлық  $\epsilon$ -нің жоғары айырмасы негізгі себебі болғандықтан, бұл фазаны бөлу бетінде  $\epsilon$ -нің аралық мәні бар заттар сіңіріледі. Фазалардың қарама-қарсылығы өзінің әртүрлі қатысуымен теңестіреді. Себебі, әртүрлі қарама-қарсылық болған сайын соғұрлым фаза шекарасында сіңірілу күшінің мәні жоғары болады [12].

Фосфор шламының пайда болуы мен тұрақтануы фосфор конденсациясы сатысында еркін энергиясы бар фосфор-судың фазаралық шекарасы қалыптасқан сәтте жүреді. Фосфордың конденсацияланған тамшыларының өсімін эмульсия тұрақтандырғыштары қалыптастырған сіңіру қабаттары баяулатады. Фосфор тамшыларының бетінде сіңіріле алатын және оның лиофилизациясын туғызатын эмульсияны тұрақтандырғыш ретінде электрсүзгіден алынбаған пеш газының қатты минералды қоспалары және фосфор фазасынан алынған органикалық заттар ретінде қарастырылады. Электрсүзгіде фосфордың шаң бөлшектерімен (шлак) салқындатқыш судың газ тәрізді заттарының өзара әрекеттесу нәтижесінде көпкомпонентті, қиын бөлінетін сұйық фосфор шламы түзіледі. Сұйық фосфор шламының мөлшері өндірілген фосфордың көлемінен 30% -

дан 100%-ға дейін асуы мүмкін. Электрсүзгіде ұсталмаған, газ құбырының жүйесі арқылы скруббиннің конденсаторларына түскен шаң (әсіресе оның ұсақ шашыратылған жүзгіндері МЧШ) фосфор шламының қалыптасуы болып табылады. Олардың беткі шаңына түсетін фосфордың тамшылары олардың қосындысын болдырмайды [13].

Осы үрдістің нәтижесінде техногендік конгломерат – қиын бұзылатын фосфор шламының (эмульсия ластануын, қойыртпақ) құрамына:

- Фосфор 30 % - ға дейін көлемде;
- кокс, кремний, фосфорит (шаң) минералды бөлшектер көлемі 30 % - ға дейін (орта есеппен 10 %);
- көлеміне қарай 30 % - ға дейін су кіреді.

Фосфор шикізатындағы шламның сапасын анықтау әдісі - шлам мен фосфордың көлемін олардың арасында айқын шекара пайда болған соң өлшеуге негізделген.

Фосфор шламының құрамын талдау әдісі - шламды оның құрамдас бөліктеріне бөліп, кейін қатты қалдықтың (минералды бөлігінің) салмағын өлшеу арқылы анықталады [14].

Фосфор шламын қайта өңдеу бойынша мәліметтерді талдау кезінде бірінші оларды залалсыздандыру арқылы кәдеге жаратуға, қайта өңдеудің бірнеше бағыттарын жатқызуға болады. Өндірістік циклде құрамында фосфоры бар техногенді қалдықтар өте көп қолданылады [15]. Фосфор шламының құрамында фосфордың болуы оның аса құнды шикізат көзі екенін айқындайды. Фосфор өндіретін кәсіпорындарда фосфорқұрамдас шламдарды қайта өңдеудің реторттық әдісі бұрыннан белгілі. Шламды өңдеудің реторттық әдісінің бастапқысы - сыртынан қыздырылатын контейнерге жүктелу [16] болып табылады. Онда айдалған фосфор конденсаторда ұсталынады.

Авторлар [17] патенттеген фосфор шламын қайта өңдеу әдісінің бірі - ішіне шлам жүктелген барабанды қолдану. Бұл әдісте фосфордың жабысуына жол бермес үшін, барабанға қосымша шарлар немесе қарнақ жүктеледі, ал фосфор шет мойын арқылы айдалып, арнайы конденсаторларға түседі. Бірақ бұл үрдіс кезінде жоғары дәрежелі фосфор алынбай, сары фосфордың 10% қызыл фосфорға айналып, шламның минералды бөлігімен қатар фосфордың жоғалуы орын алды. Кейінірек шламнан фосфорды үздіксіз булау арқылы алынатын әдісі ұсынылды [18]. Онда фосфорқұрамдас шламдарды сыртынан қыздыратын арнайы буландырғыш камераға жібереді. Булану камерасы бұрандалы түтік түрінде болады. Әдіс барысында фосфор булары конденсаторда ұсталынады да, ал қатты тұнбалар су тартқыш арқылы арнайы қабылдағыштарға жіберіледі. Шламды қайта өңдеудің реторттық әдісінің аппараттық құрылымы қарапайым болғанымен өндірістерде кеңінен қолданысты таппады. Себебі қышқыл орта мен жоғары температура салдарынан технологиялық режимінен аздап ауытқу болатын болса, аппараттардың тат басуына әкеп соқтырды. Кейінірек фосфорқұрамдас шламды қайта өңдеудің реторттық әдісі жақсарып, фосфорды өңдеу су

буымен жүзеге асырылды [19]. Бірақ фосфордың су буының көмегімен айдалуы экономикалық жағынан тиімсіз болды, себебі фосфорсыз төменгі қалдықты толығымен алу мүмкін болмады. Фосфиннің және әлсіз фосфор қышқылының пайда болуы жағымсыз технологиялық үрдіс болып табылатындықтан, фосфиннің пайда болуына жол бермеу үшін авторлар [20] шламды өңдеуге арналған көп сатылы әдісті ұсынды. Бастапқыда шламды сүзгілеуден өткізіп, тұнбадағы ылғалды жою үшін 3730 К температурада кептіріп, кейін 6030 К температурада фосфин жойылды. Дистилляция әдісі бойынша шламдардан фосфорды буландыру арқылы [21] алуға ұмтылыстар жасалынды. Бұл әдіс төменгі қалдықты түсіру күрделілігіне байланысты кеңінен қолданысқа ие болмады. Парафин булары арқылы шламынан фосфорды бөліп алу әдісі Германияда сыналып, нәтижесіз аяқталды [22]. Фосфорқұрамдас шламды айдау әдістерінің бірі шикі фосфорды тазарту әдісі болды [23]. Фосфорға бай шлам булану камерасына фосфордың тотығу үрдісі  $P_2O_5$  түрлендірілуіне мүмкіндік беретін ауа көлемін қосу арқылы беріледі. Буландырылған фосфор бөлек камерада өртеніп, орнына балқытылған шлак босатылып шығарылады. Алайда, ұсынылған әдіс өнеркәсіптік қолданысқа ие болмады, себебі бүріккіш саңылаулар фосфор шламының минералды бөлігімен жиі бітелуіне байланысты негізсіз болып табылды. Шламды бөліп алудың үдерісін күшейту үшін, фосфорқұрамдас шламға күшті тотықтырғышты енгізу ұсынылды [24]. Онда фосфор шламның 15-30%-ын азот қышқылы ерітіндісімен тұрақты араластырып контейнерге жүктеп, кейін су буымен тазартты.

Авторлар [25], фосфор шламын балқытылған кальций метафосфатынан алынған, айнаға жеткізу әдісін де ұсынды. Онда фосфор айдалынып арнайы камерада бірден тотығады. Қабатты қайнау қондырғыларында шламдарды өңдеу тәсілі де [26] сынақталды. Бұл кезде 473-723 К температурасында оттегісі бар газдардың түтіндері фосфорды тотықтандырып, ылғалды буландырады. Кейін  $P_4O_{10}$  аэрозоль түріндегі фосфор, қалдық газдармен жойылады, ал шламның минералды бөлігі аппараттан түйіршіктер түрінде алынады. Бұл әдіс шамамен 10%-дық элементтік фосфордан тұратын шламдар үшін ұсынылды. Жоғарыда келтірілген әдістерді салыстырмалы түрде алғанда дистилляция әдісі, фосфор өндірісінде шламдарды қайта өңдеу мәселесінің жартылай шешімі болып табылатындығын көрсетеді [27]. Шламдарды фосфорит ұсақтарын брикеттеу және инертті газ ортасында жылулық өңдеу үшін де пайдалануға болады [28]. Бірақ бұл технологиялық кәсіпорындар үшін өнеркәсіптік қызығушылық тудырмады. Кейінірек конустық пештерде [29] пайдаланылды, бірақ ол да өнеркәсіптік қолданысқа ие бола алмады.

Фосфор шламын өңдеудің ең маңыздысы келешегі бар әдіс минералды тыңайтқыш ретінде пайдалануға болатын ортофосфор қышқылы мен шлакты ала отырып жағу әдісі [30] болып табылады. Соңғы уақытта, фосфор шламын қайта өңдеу бойынша мәліметтерді талдауда көрсетілген деректер бойынша фосфорқұрамдас минералды тыңайтқыштарды тұтыну көлемінің артуы,



оларды өндіру барысында жаңа және қарқынды инновациялық [31] түрлері ұсынылуда. Осы орайда, өндірістік циклда фосфорқұрамдас техногенді қалдықтар көптеп қолданылуда. Фосфор шламынан поликомпонентті фосфорқұрамдас тыңайтқышты алуда авторлар [32, 33] ағымдағы шикізаттан таза фосфорды айдап, кейіннен оны фосфор қышқылымен өңдеп және аммиак суын қолдана отырып бейтараптау арқылы азот-фосфорқұрамдас поликомпонентті минералды тыңайтқыш алуды ұсынды [34]. Фосфорқұрамдас тыңайтқыштарды өндірудің жаңаша әдістерінің бірі қызыл фосфорды қолдану [35] болып табылады. Қызыл фосфор шламының құрамындағы элементарлы фосфорды қыздыру кезінде полимеризациялау әдісі [36] бойынша алады, алынған қызыл фосфорды фосфор шламымен араластырып, қоспаны шоғырлы күкірт қышқылымен ыдыратады. Осылайша, ұсынылған әдістен жоғары сапалы фосфорқұрамдас минералды тыңайтқыш алынады. Дайын өнімдегі фосфор бес тотығының мөлшері 42% тең келеді. Бірақ, фосфор өндірісінің техногенді қалдықтарынан фосфорқұрамдас тыңайтқыштарды алу, өнімнің өзіндік құнын төмендетеді.

Келесі ұсынылған әдіс, фосфор шламынан минералды тыңайтқыш алуға өңдегенде, оған микроэлементтер [37] қосады. Микроэлементтердің ыдырату үрдісі кезінде бор қышқылының 2%-дық ерітіндісі, мыс сульфатының 1%-дық ерітіндісі, темір сульфатының 1%-дық ерітіндісі, марганец сульфатының 0,5%-дық ерітіндісі, мырыш сульфатының 0,5%-дық ерітіндісі және аммоний молибдатының 0,5%-дық ерітінділерін қосады. Кейін аналық ерітіндіні сүзіндіден бөліп алады да, оны аммоний сульфатымен рН 6-7 болғанша бейтараптайды және оны 100-1100<sup>0</sup>С-та кептіреді. Ал, түйіршіктердің берік болуы үшін оған карбоксилметилцеллюлозаны қосады. Ұсынылған әдіс бойынша фосфор шламынан микроэлементтерге бай, фосфор бес тотығының жоғары сапалы минералды тыңайтқыштары алынды.

Қазіргі уақытта, сары фосфор өндіретін кәсіпорындарда шламды центрифугалау әдісі [38, 39] арқылы бөліп алу қолданылады. Бірақ центрифугалау арқылы фосфор шламдарын өңдеу кезінде, шламның тұтқырлығы жоғары болғандықтан өзіндік қиындықтар туғызуда. Осы тұтқырлықты азайту үшін, авторлар [40] ыдырағыш агент ретінде лигносульфаттарды немесе күйдіргіш сілтіні қосуды ұсынды. Тиісті компоненттерді қосқаннан кейін шлам сұйылтып, құбырлар арқылы оңай айдалып центрифугаланады. Бай шламдарды өңдеп таза фосфор алу үшін, экстракция үрдісі де қолданылды [41]. Экстрагент ретінде 1:1-ден 8:1-ге дейінгі қатынастарда күкіртті көміртегі алынды.

Авторлардың [42] пікірі бойынша фосфор шламының дисперсті фазасының құрылымы органикалық сұйықтықтарды қосу арқылы, мысалы,  $CCl_4$  араластырғанда жойылуы мүмкін. Бұл жағдайда фосфор шламы үш қабатқа бөлінеді: жоғарғы қабат - минералды бөлік; ортаңғы қабат-хлорлы көмірсутек; төменгі қабат-тазартылған фосфор. Фосфор шламының эмульсиясы тотықтырғыш заттармен жойылады. Тотықтырғыш ретінде азот

қышқылы, күкірт және тұз қышқылының қоспасы сонымен қатар, басқа да алты валентті элементтердің қосылыстары қолданылады.

Соңғы кезде, фосфор өндірісінің техногенді қалдықтарынан аммофос, қос суперфосфат, жай суперфосфат, NPK-сапалы тыңайтқыштарын алу әдістері жасалынууда [43]. Фосфорды бөліп алу үшін, өндірісте тәжірибе жүзінде бірқатар әдістер жүргізілген. Соның бірі, флокулянттармен фосфатты тұздарды қосу арқылы алынатын тәсіл ұсынылды [44]. Кейінірек әртүрлі қышқылдармен өңдеу [45] арқылы шламдардан фосфорды бөліп алу мүмкіндіктері де қарастырылған. Онда термиялық фосфор қышқылдарын алу арнайы пештерде шламдарды өртеу арқылы кеңінен қолданысқа ие болса, фосфор пештеріне фосфорды қайта айдау арқылы шламдардан фосфорды бөліп алудың термиялық тәсілі [46] де іске асты. Алайда, бірінші жағдай бойынша алынған шламда фосфор қышқылының сапасы өте төмен (55-60%  $H_3PO_4$ ) болғандықтан, тұтқыр шламды өртеу камерасына үздіксіз беру қиындық тудырады. Екінші жағдай бойынша, шламның құрамында фосфорлы пешке қажетсіз зат су болғандықтан, ол көміртегі мен электр шығымының өсіп аттырады. Соңғы кезде фосфор шламының құрамындағы фосфордың едәуір бөлігін химиялық өндірісте кең қолданысқа ие фосфорқұрамдас тұздар мен қышқылдар [47] алуға қолдануда.

Сондай-ақ, физикалық (гравитациялық), химиялық (экстракциялық) [48] тағы да басқа әдістер өздерінің жеткіліксіздігі мен кемшіліктеріне байланысты кең қолданыс таппады. Сонымен қатар, фосфор шламынан мыс фосфидін алу әдісі [49] ұсынылды. Аталмыш әдіс бойынша тоқтың белгілі тығыздықтарында титанды электродта екі валентті мысты түзуге ықпал ететін мыс электродын балқытуға қабілетті жағдай туындайды.

Фосфор шламын өңдеу бойынша, толық қолданыс таппаған әдістердің бірі, ол шламды өртеу немесе жағу [50] болып табылады. Бұл үрдіс кезінде шламды жаққанда бөлінетін газдарды ұстап алу арқылы, фосфор қышқылын алады да, ал жанып кеткен қалдық қайтадан қоқысқа шығарылады. Мұнда фосфор шламының құрамындағы кальций гидроксидін натрий гидроксиді ерітіндісімен өңдеп, кейіннен алынған натрий гипофосфитін кальций құрамдас қалдықтан тазартады. Бұл әдісте кальций құрамдас қоспа түріндегі және фосфорқұрамдас газ түріндегі қалдықтар түзіледі, ал олардың әрі қарай залалсыздандыру мәселелері толықтай қарастырылмағандықтан оң шешімін бермеді. Шламды жағу және кейіннен газдарды суыту мен алынған фосфор ангидридін гидратациялау арқылы фосфор қышқылын алу бойынша әдістер авторлар тобымен патенттелген [51]. Дегенмен, ұсынылған әдістер өндіріс орындарында қол жетімді болмағандықтан кең қолданысқа ие бола алмады.

Қазіргі уақытта, фосфорқұрамдас шламдарды кәдеге жарату келесі жүйеге сәйкес жүзеге асырылады. Яғни, фосфор қоймасында пештерден алынған жаңа шлам бұмен өңделіп, сыйымдылығы бойынша айдалады, біраз уақыттан кейін фосфордан ажыратылып, ол кейіннен дайын өнім ретінде пайдаланылады. Құрамында фосфордың жеткілікті жоғары мөлшері бар бөлгеннен кейінгі қалған қалдық шламды, вакуум астында буландырып,

сусымалы түрінде цехтағы пешке қайта жібереді [52]. Дегенмен, бұл әдіс жобалаудан гөрі өнімдірек болғандықтан (голландиялық жобада шламды сусыздандыру мүлдем жоқ) қалыптасқан шламды толығымен кәдеге жарату үшін жеткіліксіз болып табылады. Ал, уақыт өткен сайын фосфор қоймасындағы шламдардың көлемі 3000 м<sup>3</sup>-ден асуы мүмкін [53, 54]. Шламда судың болуы, қондырғының өнімділігін шектейтін фактор болғандықтан ол пештегі қысым мен пеш газының зиянды қалдықтарының күрт өсуіне алып келеді.

Фосфор өндірісіндегі технология бойынша фосфордың белгілі бір бөлігі шламдарға кететін болғандықтан, бұл тұтастай өнімнің 40 пайыз бөлігін құрайды. Ондағы фосфордың мөлшері 30-дан 60 пайыз аралығында болады. Фосфорқұрамдас шламдарды өңдеу тәсілі бойынша әдеби шолулардағы талдаулар [55] сары фосфор өндірісінің барлық технологиялық талаптарына жауап беретін әмбебап тәсілдің нақтыланбағанын дәлелдейді. Сонымен қатар, жоғарыда аталған мәліметтер бойынша, фосфорқұрамдас шламдарды қайта өңдеудің кейбір тәсілдерінің өндірісте жүзеге асырылып жатқанына қарамастан, қазіргі таңда фосфор өндірісінде шламдардан фосфорды толық тазартудың қол жетімді технологиясының жоқтығын көрсетеді.

Қазіргі таңда, фосфор өндірісі тарихында осы қалдықтарды кәдеге жаратудың және залалсыздандыруға бағытталған ғылыми-зерттеулер біздің елімізде және шет елдерде жүзеге асырылып келеді. Осыған байланысты, соңғы жылдары фосфор шламдарын қайта өңдеу жолдары және оны кәдеге жарату туралы көптеген ұсыныстар берілуде. Алайда, жану әдісін қоспағанда, қалдықтарды қайта өңдеуге ұсынылған жобаларға байланысты экономикалық тұрғыда қиындықтар мен қатар аппараттық жобалау кеңінен қол жетімді болмай тұр.

Сондықтан меншікті беттік сыйымдылық ауданы бар, қатты сорбенттерді қолдану арқылы фосфорқұрамдас шламнан таза фосфорды бөліп алу жолдарына бағытталған жаңа әдіс өзінің оң шешімін береді. Қолжетімді сорбенттер өндіріс пен шаруашылық қызметте әрқашан сұранысқа ие болғандықтан, экономикалық тұрғыдан да тиімді болады. Аталмыш өңделімнің маңызды белгісі ретінде шламнан фосфордың қарқынды түрде тотығуын қамтамасыз етуді ұйымдастыру, оны жүзеге асыруға қажетті технологиялық агрегатты таңдауда басты мәселе болып табылады. Осыған байланысты ғылыми жұмыс барысында фосфор өндірісінің бірқатар шламдарын игеруде жергілікті кенорындарынан алынған минералды алюмосиликаттардан сорбенттер алу арқылы фосфор шламынан таза фосфорды бөліп алу үшін сіңіру әдісі ұсынылады.

Сіңіру әдісі фосфорқұрамдас шламдарды минералдық және органикалық қоспалардан тазартып, құрамынан таза фосфорды бөліп алу үшін тиімді әдіс болып табылады. Жұмыстың мақсатына сәйкес ұсынылып отырған әдістің басқа қолданыстағы әдістерден айырмашылығымен артықшылығы төменде ұсынылады:

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

Аталған алюмосиликатты сорбенттерді алу үшін Оңтүстік Қазақстан облысының жергілікті кен орындары Дарбаза кен орнынан алынған бентонит сазы, Құлантау өлкесінің вермикулиті және Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығы қолданылды.

Біз ұсынып отырған ғылыми жұмыста ауаны ластаушылардың бірі фосфор өндірісіндегі фосфор шламдарын өңдеумен байланысты болғандықтан, оның техникалық қауіпсіздік шараларын қамтамасыз ету қажет. Фосфор шламының құрамында фосфор салдарынан ауамен әрекеттескенде сілтілік орта болғандықтан, өздігінен жануға қабілетті болады. Сондықтан технологияға сәйкес құрамында фосфоры бар қалдықтар арнайы бассейндерде, су астында сақталуы міндетті.

Ғылыми жұмыстарды зерттеу барысындағы экологиялық және экономикалық тәуекелділіктер төмендегі келесі талаптар бойынша сақталады:

- аппараттағы фосфор мен фосфор шламы үнемі су қабатының кемінде 35 мм астында жатады;
- фосфор мен фосфор шламының сақтау кезінде температурасы  $70^{\circ}\text{C}$ -тен төмен болады;
- фосфор салынған өндірістік ыдыстардың арнайы гидроокшауланған түбі болады;
- фосфоры бар барлық ыдыстар инертті газбен қамтамасыз етіледі.

Фосфор өндіруші кәсіпорындарда шикізатты тиімді қолдану және қоршаған ортаны қорғау ресурстары мәселенің өзектісі болып саналады.

Орындалған зерттеулердің ғылыми мәнділігі негізінде фосфордың сіңірілуі мен аралас компоненттерді бөлуге байланысты күрделі көп компонентті жүйелердің өзара әрекеттесуінің физика-химиялық заңдылықтарын анықтауына тәуелді болады. Фосфор шламының құрылымы, тазартылуы, фосфордың бөлінуі зерттеу кезінде меншікті ауданы анықталған сіңіру сыйымдылығы жоғары, кеуектелген, сіңірілуі дамыған мезокеуектілікке ие гидрофильді минералды қолжетімді сорбенттерді пайдалануға негізделген. Мұндай сорбенттердің кеуектілігі 20-70 % - дан кем емес, эквивалентті радиусы 3-220 нм (кеуектердің барлық түрінің жалпы көлемін есепке алғанда) динамикалық үрдіс жағдайында судағы фосфор эмульсиясын тұрақтандыратын органикалық және минералды қоспаларды тиімді жұтып жібереді, нәтижесінде эмульсия тұрақтылығы бұзылады. Фосфор тамшыларын сорбентпен адгезиялау қатты дененің қолжетімді бетінде жайылуымен, кейін энергия әсерінен беттік жабысумен жалғасады. Соның нәтижесінде, түзілген үлкен тамшылар сорбенттен өзіндік ауырлық

күшінің әсерінен бөлінеді [56]. Сонымен қатар, фосфор шламынан фосфорды бөліп алуда, оның динамикалық жағдайларында физика-химиялық қасиеттері қарастырылады. Алынған алюмосиликатты сорбенттерге арнайы қышқылдық белсендірілу жасалып, термоөңдеу өткізіледі. Сулы ортада кеуектелген сорбенттер гидростатикалық немесе жоғары қысымда 333-348 К температурада ұнтақталуына жол бермеу үшін, жоғары механикалық беріктікке ие және суға 100% төзімді болуы тиіс.

## **1.2 Фосфор шламының түзілу механизмі.**

Фосфор шламының негізін кремний және көміртектің ұсақ бөлшектері құрайды. Олар қарапайым фосфордың аз мөлшері мен гель типтес коллоидтық құрылымды қалыптастырып сіңіреді. Бұл жерде дисперстік орта – сары фосфор болып табылады [57]. Осы ғылыми жұмыста фосфор шламын түзу теориясы ұсынылады. Онда шлам фосфор конденсация сатысында екі негізгі жолмен түзілетіні көрсетіледі.

1. Фосфор шламы фосфор және шаңның ұсақ фракциялары электрсүзгіден өткеннен кейін, газда жинақталып алынады. Ұсақ дисперсті кремний ішінара  $\text{SiO}_2$  сатысынан өтіп, қосымша үрдіс кезінде пеште айналдырылады. Шламның фосфорды сіңіруі есебінен шаң бөлшектерінде түзілуі, газ жолында конденсаторға дейін басталады, яғни газ температурасы шық нүктесіне дейін төмендеген кезде түзіледі. Фосфор буының құрамы кезінде газ қоспасының 6,5% шық нүктесі 443 К тең болады. Газ толқынында қалқып жүрген шаң бөлшектерінің шамасы конденсациялаудың бастапқы орталығы болып табылады. Бұған дәлел шлам шөгінділерінің конденсаторға дейін газ арналардың салқын бөліктерінде болуы және электрсүзгіде тұнатын шаңда қарапайым фосфордың болуымен негізделеді.

2. Шлам пеш газдарында әрдайым аз мөлшерде болатын кремний фторидін гидролиздеу нәтижесінде түзіледі. Содан кейін, ұсақ дисперсті беттік қабаты белсенді кремний фосфорды сіңіреді. Шлам мөлшері түзілу кезінде фосформен су бөлігі бір мезгілде кремниймен сіңіріледі. Осы немесе басқа механизм арқылы алынған шлам мөлшері пеш газдарындағы ұсақ дисперсті шаң құрамына және электр пешінде балқыту кезінде фосфориттен фторлы қосылыстарды айналдыру дәрежесіне байланысты болады. Бірінші жолмен алынған шламның түзілу ықтималдығы 80-90%, ал екінші жолмен алынғанда ( $\text{SiF}_4$  арқылы) 10-15% құрайтыны анықталған [58]. Шлам агрегаттары (мицеллалар) желілік құрылымдарға ие, оларға су мен еркін фосфордың айнымалы көлемі кіреді. Кірдің тізбекті және ішінара торлы құрамы фосфор-шикізатқа және оның тұнуы барысында пайда болған шламдарға тән.

Фосфор өндіру кезінде су фазасында өлшенген және әдетте ағын сулардан алынатын домалақ немесе басқа пішінді түзінділерден тұратын біршама мөлшерлі, түйіршікті шламдар алынады. Түйіршікті шламдар ерімейтін қалдықтардың көп мөлшерін (40-50%) құрайды және балқытылмайды [59]. Олардың түзілу орны конденсат сатысы құрылғылары

болып табылады, онда бір уақытта булы газ фазасынан фосфор конденсациясының үрдістері жүреді және электрсүзгілерден газдарды өткізгеннен кейін қалған шаңды ұстайды. Тор сияқты және әсіресе түйіршікті шламдардың бастапқы құрылымдарының қалыптасуына, шаңдарда болатын сілтілік металдардың қысқартылған фосфаттары және ішінара фосфордың конденсациясы кезінде су фазасына өту ықпал етеді.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{13}$  және басқа полифосфаттар суспензиялардың тұрақтандырғыштары болып табылатыны белгілі. Ағынды сулардан шлам бөлінгеннен кейін, ол техникадағы белгілі әдістердің бірі арқылы өңделуі мүмкін.  $\leq 1\%$  ерімейтін қалдыққа ие ластанған өнім, сондай-ақ ол жылу қышқылын алу үшін қондырғыда (өртеп) сәтті өңделеді. Егер пеш газдарындағы шаң құрамы бір немесе басқа себеппен артатын болса, тиісінше шлам шығару да артады. Шламды қайта өңдеу қосымша шығындармен ұштасады. Сондықтан фосфорды айналдыру және пеш газдарын тазартудың технологиялық үрдісін жүргізу кезінде  $\leq 0,7$  г/нм<sup>3</sup> болатын электрсүзгіден кейін газдардың аз шаңдануын қамтамасыз ету үшін арнайы шаралар қабылдануы тиіс [60].

Фосфор - фосфор шламы - жүйе бойынша гетерогенді жүйе болып саналады. Балқытылған күйде онда (333-353 К) фазалық бөліну орын алады. Осы кезде шлам жеңіл болғандықтан жоғарыға көтеріліп, фосфордың үстіне тұрақтанады. Оның үстіңгі бөлігінде өнімнің ауамен байланысқа түспеуі үшін су қабаты орналасады. Фосфордың тұну үрдісі төмендегідей болып табылады. Шламның үлкенірек бөлшектері және агрегаттары конденсация кезінде ( $> 100$  мкм) өте тез бөлінеді. Содан кейін, өнімнің төменгі қабаттары мөлдірей бастайды, жоғары қарай жылжи бастаған мөлдір және күңгірт аймақтарының арасында шекара қалыптасады. Ал, одан әрі шлам қабаты бір-бірімен ешқандай байланысы жоқ, ішінара түзінділермен шамалы тығыздалады. Тәжірибелік деректер бойынша [61] тұндырудың орташа жылдамдығы 0,1м/с болды. Ерімейтін қалдық құрамы орташа 0,348-ден 0,008%-ға дейін төмендейді. Температураны 333-ден 353 К көбейту кезінде фаза шекарасы мен бастапқы мөлдіретудің түзілу үрдісі жылдамдатылады.

Фосфор шламы – бұл қиын бұзылатын, аса белсенді ластанумен тұрақтанған, айнымалы құрамдағы эмульсия [62]. Фосфор өндірісінде шламның көлемі шикізат сапасының нашарлауының салдарынан және технологиялық режимдердің жиі бұзылуынан орын алады және алынған фосфор көлемі 25-35% - ға жетеді. Фосфор шламдары шартты түрде бай және кедей деп екі түрге бөлінеді. Бай шламдар фосфорды тұндырған кезде – шикізат және фосфордың 40 - ден 80% түзіндісі және 20% - ға дейін ерімейтін қатты қалдықтар негізінде қалыптасады. Шламның осы типін ағынды сулардың тұнбасындағы шлам және 15- 35% фосфор мен 40% дейін ерімейтін қалдықтар құрайды. Кедей шламдарға бай шламдарды сүзгеннен кейінгі екінші тұнбасынан алынған 2,0% құрамында фосфоры бар әктасты шлам жатады. Бай шламның өзіндік құрылымына сәйкес екі түрі бар. Бай шлам кристалданған фосфор және қараңғы қосындылары бар екі фазадан

тұрады. Бұндай шламды 330-350 К кезінде ұстау фазаның бөлінуіне әкеледі: төменгі бөлігінде таза фосфор, жоғарыда шлам оның үстінде су жиналады.

Құрылымның екінші түрі - бұл өте ұсақ 20 мкм дейін шар тәріздес және құмға ұқсас пішінсіз түйіршіктер. Оларды әдетте ағынды сулардан алады. Жоғары құрамды фосфор шламын 320-340 К қыздыру температура интервалында квази сұйық күйге түсіп, онда төмен құрамды фосфорды қыздыру кезінде ерімей, тек жұмсарады. Фосфор шламының құрылымы мен механизмі туралы бірқатар мамандардың [63] зерттеулерінде берілген 90-95% шлам ұсақ дисперсті кремний оксиді және фосфор мен су көміртектің өзара әрекеттесуі кезінде түзіледі. Ал, 5-10% - дық аморфты  $\text{SiO}_2$  алу және кейіннен оның фосфор бетіндегі сіңіру арқылы кремний тетрафторидін гидролиздеу есебінен деп санайды.

Авторлар [64], шламның қалыптасуында негізгі рөлді электрсүзгіден өткен шаң мен әсіресе суға жібіту кезінде оңай декантацияға икемді келетін оның ұсақ дисперсті жүзгіні атқарады деп санайды. Осы ғылыми жұмыс барысында, шламды қалыптастыру үрдісінде фосфордың алдыңғы конденсация сатысындағы газ фазасында минералды бөлшектермен фосфордың жабысқақтық қызметінің өзара әрекеттесуін сипаттайды. Пеш газдары электрсүзгіден 570 К температурада, фосфор конденсациясы 330 К температурада шығарылады. Сонымен қатар, фосфордың пеш газындағы шық нүктесі 450-400 К болады. Бұл конденсациялау мүмкіндігін көрсетеді, яғни фосфор бөлігі «майдаланған» тамшы түрінде сұйық күйде [65] болуы мүмкін. Фосфор тамшылары олардың біріктіруін болдырмайтын шаңды сіңіреді. Нәтижесінде конденсация үрдісі кезінде қиын бөлінетін фосфор-шаң-су қоспасы бар шлам пайда болады.

Шламның қалыптасуының негізгі себебін құрайтын екі фазалы жүйе: су ( $\epsilon = 3,8$ ) полярлық  $\epsilon$ -нің жоғары айырмасы болып табылады. Фазаны бөлу бетінде  $\epsilon$ -нің аралық мәні бар заттар адсорбцияланады, бұл фазалардың қарама-қарсылық түрлілігін өзінің қатысуымен теңестіріледі және неғұрлым қарама-қарсылық түрлі болса, соғұрлым фаза шекарасында сіңіру күшінің мәні жоғары болады. Фосфор шламының пайда болуы мен тұрақтануы фосфор шоғыры сатысында еркін энергиясы бар фосфор-судың фазаралық шекарасы қалыптасқан сәтте жүреді. Фосфордың шоғырланған тамшыларының өсімін эмульсия тұрақтандырғыштары қалыптастырған адсорбциялық қабаттары баяулатады. Фосфор тамшыларының бетінде адсорбцияланатын және оның лиофилизациясын туғызатын, эмульсияны тұрақтандырғыш ретінде электрсүзгіден алынбаған пеш газының қатты минералды қоспалары және фосфор фазасынан алынған органикалық заттары қарастырылады.

Зертханалық зерттеулер бойынша [66, 67], фосфорқұрамдас пеш газдарында органикалық қоспалардың болуы қара қоңырдан қара түске дейінгі шламданған фосфордың түзілуіне әкеледі. Шламдық құрылымдардың түзілу үрдісінде органикалық қосылыстар басты рөл атқаруы мүмкін, олардың саны фосфориттің сипатына, оның термиялық өңдеу дәрежесіне,

электродтық масса және кокстағы ұшпалы заттардың құрамына байланысты. Бұл жағдайда, фосфорқұрамдас пеш газдарымен бірге пештен келіп жатқан бу тәрізді органикалық заттар конденсация сатысында фосфор шламының түзілу кезінде беттік-белсенді заттар ретінде әрекет етеді. Конденсациядан бұрын газ жолында шаң бөлшектеріндегі фосфор сіңіру есебінен шламның түзілуі газ шығындарының салыстырмалы салқын бөліктерінде және электрсүзгіде тұнған шаңдағы шлам шөгінділерінде фосфор бар екендігін білдіреді. Шламның түзілуі кезінде  $\text{SiF}_4$  гидролиз үрдістері маңызды рөл атқарады [68].

Шламның жинақталған бөлшектері тор құрылымды болып келеді, олар еркін фосфор мен судың айнымалы санын құрайды. Ластанудың тізбекті және ішінара торлы құрамы фосфор-шикізатына және шламның тұнбаларына тән. Сондай-ақ, онда монолитті шламдармен қатар, су фазасында өлшеніп, әдетте ағынды судан алынатын, дөңгелек немесе басқа формадағы түзінділерден тұратын, белгілі бір мөлшердегі түйіршікті шламдар алынады. Түйіршікті шламдар ерімейтін қалдықтың (40~ 50%) көп мөлшерін құрайды және балқытылмайды. Олар конденсацияға дейін бір мезгілде фосфор конденсацияланатын және электрсүзгі арқылы газ өткеннен кейін, оның жұмсарған бетінде шаң тұратын жерде түзіледі [69]. Бұл ретте шаң біркелкі жайылмайды онда жергілікті топтасулар түзіледі. Яғни, одан түйіршікті шламның бөлшектері пайда болады. Бастапқыда бұл бөлшектер сұйық күйде болып, сулы ортада фосфордың балқу температурасы төмендеп, салқындатқаннан кейін сақталып қалатын сфералық пішінге ие болады. Фосфор өндірісінде фосфорқұрамдас қалдықтарды қайта өңдеуде ұсынылған әдісті негіздеу үшін, фосфор шламының түзілуінің келесі теорияларына толық тоқталу қажет.

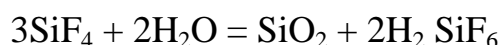
Авторлар [70], фосфор негіздерін қарапайым сары фосфордың белгілі бір мөлшерін сіңіретін және дисперсті орта қарапайым сары фосфор болып табылатын гель типтес коллоидтық құрылымын түзетін кремнийдің ұсақ бөлшектерін және көміртегін құрайды деп санайды. Әдеби шолуларда көрсетілген фосфор шламының түзілу теориясының негізгі ерекшеліктері осы жұмыстың материалдарында келтіріледі. Конденсация сатысында фосфор шламының түзілуіне екі негізгі факторлар әсер етеді:

$\text{Pr} + \text{C}_{\text{ТВ}} \rightarrow$  фосфор шламы (ұсақ дисперсті көміртегі);

$\text{PR} + \text{SiO}_{2\text{ТВ}} \rightarrow$  фосфор шламы (ұсақ дисперсті кремний).

Бұл үрдістер тәжірибелік зертханалық синтезбен расталған [71]. Ұсақ дисперсті кремний пеште қосымша үрдістер кезінде айдалады, шамасы  $\text{SiO}_2$  түзілу сатысы кезінде жүреді және оның жоғары өнімділігі шлақтың жоғары модульді қышқылдығы кезінде байқалады.

Шлам әрқашан пеш газдарында аз мөлшерде болатын кремний фторын гидролиздеу нәтижесінде түзіледі:





Содан кейін, жіңішке беттік-белсенді кремний фосфорды сіндіреді:



(2) және (3) реакция арқылы шламның түзілуі кезінде бір мезгілде су кремний сияқты фосфор бөлшектерімен де сіңіріледі. Осы немесе басқа механизм арқылы алынған шлам мөлшері, шлақтың қышқылдық модульіне, пеш газдарында ұсақ дисперсті шаңның болуына және электр пешінде балқыту үрдісінде фосфориттен фтор, натрий, калий қосындыларын айналдыру дәрежесіне байланысты. Жуық есептеулерден көретініміздей, Қаратау кен орындарындағы кенді пайдалана отырып, аталған зауыттарда жұмыс жасауға жағдай жасау үшін, электр пештердің дұрыс жасауы және электросүзгілер тиімді жұмыс істеуі кезінде бірінші жол бойынша (шаң арқылы) 80-90% шлам және екінші жол бойынша ( $\text{SiF}_4$  арқылы) 10-15 % түзіледі [72].

Атап өткендей, түйіршікті шлам шаңның қатты еріген бөлшектерінде сіңіру нәтижесінде түзіледі, ол газдардың жоғары тозаңдануы кезінде шламның аса шығымдылығымен дәлелденеді. Бірақ мұндай құрылымдар бұрыс формада фосфордың шөгу үрдісінде пайда болады, онда өнімнің ең жоғарғы қабаттарында қалқымалы шламның бір мезгілде бөлшектер мен олардың жекелеген агрегаттары арасындағы тұтасудың жойылуымен жалғасатын ерімейтін қалдықпен байытылуы жүріп жатады. Түйіршіктер түрінде ~ 20-30 % шлам алынады.

Бастапқы құрылымдардың түзілуіне, әсіресе торлы сілтілі металдардың [73] балқыту кезінде, осы металдарды пирозоль есебінен алынған және фосфорды конденсациялау кезінде, ішінара сулы фазасына өтетін конденсацияланған фосфат ықпал етеді. Басқа полифосфаттар да суспензия тұрақтандырғыштар екені белгілі. Осы жағдайларда алынған фосфор шикізаты 0,14%-дық ерімейтін қалдықты құрайды және термиялық фосфор қышқылы өндіріс кезінде қосымша өңдеусіз пайдаланылуы мүмкін. Ағынды сулардан шламды бөлгеннен кейін, ол белгілі әдістердің бірі арқылы өңделуі мүмкін. Қажет болған жағдайда, фосфорды тұтынушыға жібергенде оны қосымша тұндырады. Сонымен бірге е.к. 0,05% өнім алынуы мүмкін, олар тиісті контейнерлерге (бөшкелер, цистерналар) құйылады [74].

Авторлар [75], қарапайым фосфор өндірісіндегі шламның түзілуін – қосымша үрдіс және ол фосфордың жоғалуына әкеп соқтыруымен қатар, тауарлық өнімнің сапасының төмендеуіне алып келеді деп есептейді. Шламдарды залалсыздандыру және қайта өңдеу үшін арнайы қондырғылар құрылысы мен қосымша күрделі және эксплуатациялық шығындарды қажет етеді. Статистикалық деректерді талдауда фосфорды өндірісте алу кезінде, шлам мөлшері тұрақты емес екенін көрсетеді. Бұл бірқатар себептерге байланысты болып келеді.

Арнайы зерттеулер [76] шлам құрылымында химиялық байланыстардың жоқтығын көрсетті. Шлам екі фазалы дисперсті жүйе болып табылады яғни,

жоғары фазааралық керілу ( $4,5/5,0 \cdot 10^{-2}$  Н/м) және лиофобтық жүйе. Фазаралық керіліс  $0,1-1 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$  және фазаның өздігінен коллоидтық ерітіндісі бар лиофильдіден айырмашылығы эмульсия дисперсиясы оның қалыптасу мен тұрақтандыру шарттарымен емес, фазаның молекулалық табиғатымен анықталады.

Леофобты жүйелер тұрақсыз – олардың дисперстігі салыстырмалы түрде үлкен емес және тұрақтандыру шарттарымен анықталады. Жеткілікті жоғары дисперсті леофобтық жүйелерді дисперсия арқылы емес, конденсация яғни - дисперсті фазаны қалыптастыру арқылы алады, пайда болып жатқан бөлшектердің артуы сіңіру қабаттарымен тұрақтанған ұрық сатысы кезінде тежелген. Фазалардың бөліну шекарасында сіңіру кезінде механикалық-энергетикалық тосқауыл жасауға қабілетті эмульсия тұрақтандырғыштары, сипатты құрылымға ие: біріншіден, олардың молекуласы (масса) жеткілікті болып табылады; екіншіден, олар бір уақытта бөлімнің бетіне бағытталған полярсыз және полярлық топтарды құрайды [77]. Полярсыз (гидрофобты) топтар полярсыз фазада, полярлық (гидрофильді) суда ериді. Тұрақтандырғыштың сіңіруі кезінде фазаралық керілу төмендегенімен, елеулі рөл атқармайды және өте белсенді эмульгаторлар нашар беттік-белсенді болуы мүмкін.

Қорғаныс іс-қимыл тетігі бар қорғаныс тұрақтандыру қабаттарының бірнеше түрлері бар, бірақ олардың бәрі леофоб беттерінің лиофилизациясына алып келеді. Леофилизацией тұрақтандырғыштың леофоб топтардың шекара қабатында еріту есебінен жүзеге асырылса, ал леофобтық суға қосылады; ол өзінің құрылымы мен механикалық беріктігі бар, қорғаныс сіңірулік-сольваттық қабығын түзеді. Ол мұндай кедергінің болуы сыртқы шекарада беттік энергия шағын кезде ғана тұрақтандыру үшін жеткілікті болып табылатынын атап өткен жөн; егер құрылымдалған бірақ леофильді топтары жоқ тек леофобты қабаты болса, мысалы, күкірт бөлшектерімен түзілген, онда сыртқы беттік қабаттардың тұтасу есебінен қайталама флокуляциялау орын алады.

Фосфор тамшыларының бетін эмульсияда, фосфорды суда - фосфор шламында лиофилизациялау – шламның құрамы бойынша органикалық қосылыстардың және қатты минералды бөлшектермен жүзеге асырылады [78]. Эмульсия тұрақтандырғыштары ретінде, органикалық қосылыстар қатты минералды бөлшектерге қарағанда аса күшті әсерге ие. Тұрақтандыру қабаты жоғары тұтқыр немесе серпімді төзімді болмағандықтан оның үзілу кезінде оңай қалпына келу керек екенін есте ұстаған жөн. Сондықтан пластина - тұтқыр сіңірулік қабықшалар қатты дененің берік, бірақ нәзік қабықшаларымен салыстырғанда, неғұрлым тұрақты эмульсиялармен қамтамасыз етеді [79].

1.1 кестеде Қазфосфат ЖЖФЗ ЖШС шламдарының екі түрлі үлгілерінің (I және II) құрамы (% -бен) қарапайым фосфорды бөлгеннен кейінгі қалдықта органикалық  $C_{\text{орг}}$  және аморфты  $C_{\text{ам}}$  көміртегінің анықталғаны көрсетіледі.

Кесте 1.1 - Жаңа-Жамбыл фосфор зауыты шламының екі түрлі үлгісі

№	P <sub>4</sub>	қалдық	C <sub>орг</sub>	C <sub>ам</sub>
I	71,22	27,93	0,54	0,31
II	75,8 2	21,62	1,74	0,82

Шынында да, барлық «тұнбайтын» шламдар органикалық заттардың (5% астам) жоғары құрамымен сипатталады. Екінші жағынан, мысалы, фосфорды агломерациялық әдісімен алғашқы өңдеу сатысынан өткізіп, бастапқы шикізатты қайта өңдеу арқылы алатын Жаңа - Жамбыл фосфор зауыты оңай тұнатын шламдары, басқа шламдармен салыстырғанда органикалық заттардың төмен мөлшерін құрайды. Фосфориттер мен фосфор шламының органикалық заттарын зерттеулер оның негізін көміртегі атом саны 14-17 болатын, беттік-белсенді заттарға тән типтік гидрофобтар-алкилдары бар тармақталған көміртектен құрайтынын көрсетті.

Бұл судың емес, фосфор фазасындағы органикалық қосылыстардың көбірек ыдырау фактісімен расталады. Гидрофильді топтар қандай екені әлі анық емес. Жалпы алғанда фосфор өндірісі үрдісінде органикалық қосылыстардың әрекеті зерттелген және шихтада пеш газының бірдей деңгейде шаңдануы және шаңның тұрақты құрамы кезіндегі шлам мөлшерінің C<sub>орг</sub> құрамына тәуелділігі көрсетіледі. Шамасы жоғарыда аталған себептерден туындаған тұрақтандыру үрдісін жою үшін ең түбегейлі шара, шикізатты термиялық дайындау және су фазасында ерітілген зат шоғырының функциясы болып табылатын сіңіру санын барынша азайту қажет. Алайда, бұл ұйғарымды жоғары негіздеу үшін, сіңірулік өлшеумен сіңіру қабатындағы молекуланың алып жатқан ауданын, майдаланған фосфор мөлшерін салыстыру арқылы анықтауға болады [80-83]. Ол сондай-ақ күйдіру және түрлі құрамдағы шикізатты шоғырландыру және органикалық заттарды қайта бөлу мен өзгеруін зерттеу бойынша ізденістерді жүргізу қажет етіледі. Тұрақтандырғыштар сияқты, қатты минералды бөлшектер де әлдеқайда аз зерттелген. Қатты эмульгатордың әрекетінің тағы бір шарты оның сулы (полярлық) фазада суспензия түрінде және фосфордың полярсыз фазасы тамшыларының келуі бойынша бөлшектер оларға біріктіріліп, коалесценциядан қорғау қажет болып табылады.

Фосфордың газ тәрізіден сұйық күйге көшу кезінде, «күрғақ конденсаттық» деп аталатын кезде шламның болмауы, қатты заттардың лиофобтық топтары өздері тамшыны өсу кезінде ұстап қалу үшін әлсіз [84] болатынымен түсіндіріледі. Сонымен қатар, су фазасының қатысуынсыз эмульгатор, тамшылардың лиофилизациясы бар органикалық заттар есебінен фосфор қабатында қара түстес қабат түзілуі мүмкін, оған гидрофобтармен салыстырғанда аса қуатты қатты тұрақтандырғыштардың гидрофильді бөлігі тартылады; сыртқы бөлігінде қайталама флокуляция жүреді. Жібітудің шеткі бұрышын сандық шамамен анықтау, нақты шламның минералды бөлігі толығымен қатты эмульгаторға қойылатын талаптарды  $0 < \cos \theta < +1$

канағаттандыратынын [85, 86] көрсетеді. Оның дисперстігі жеткілікті жоғары деңгейде болады. Алайда, әлі күнге дейін шламның минералды бөлігінің гидрофильді және гидрофобты топтарын анықтау бойынша зерттеулер жоқ десек болады. Сонымен қатар, тұрақтандырғыштар ретінде қолданылатын минералды бөлшектердің шикізаттан миграция жолымен алыну жолы терең зерттеуді қажет етеді.

Соңғы жылдары, зерттеушілердің [87-89] ықпалымен фосфор конденсациясы кезінде шламды түзу тетігі туралы белгілі бір пікір тұжырымдалған. Өнеркәсіптік пеш агрегаттарын зерттеу кезінде алынған зертханалық тәжірибелер мен деректердің нәтижелері бойынша, түзілетін шламдар мөлшерімен конденсациялау жүйесіне түсетін органикалық заттар саны және фосфорқұрамдас газдағы шаңның қатынасы анықталған. Алайда, онда шлам эмульсиясының түзілу тетігі аса толық қарастырылмаған.

### **1.3 Фосфор шламының фосфордың суда тұрақтандырылған эмульсия ретіндегі сипаттамасы.**

Қазіргі заманғы тұжырымдамаларға сәйкес, фосфор шламы бұл фосфордың жоғары белсенді лақтаушы заттармен тұрақтандырылған, суда қиын бұзылатын эмульсия болып табылады. Фосфорқұрамдас шламнан сары фосфор өндіру әдістерін әзірлеу үшін, шламның эмульсия сияқты сипаттамалары қажет: Фосфор тамшыларының шламдағы дисперстігі, оларды тұндырған кезде шламның құрылымы мен қасиеттерінің өзгеруіне байланысты болады.

Фосфор шламдарының дисперстік сипаттамасы жұмыстарда келтірілген. Микроскоп астында шламдық эмульсияның әрбірі жеке қабықпен қоршалған немесе конгломераттарға біріктірілген [90] фосфордың түрлі мөлшердегі тамшылары ретінде көрінеді. Жүйені дисперсті талдау кезінде жаңадан түзілген шламдағы тамшылардың орташа диаметрі 40 мкм, ал максимум мөлшері 100 мкм құрайтыны анықталды. Көлемі бойынша фосфор тамшыларының санын қисық бөлу, ағынды суды бастапқы сәулелендіруден шламда фосфор тамшысының диаметрі 2,5-12,5 мкм, фосфор шикізатын тұндырғаннан кейін фосфор шламында 12,5-100,0 мкм құрайды. Тамшы көлемі 100 мкм көп болған шламдар тұрақсыз болады, онда тамшының коалесценциясы және шламда фосфордың бөліну үрдісі жүруі мүмкін. Фосфор конденсациясы кезінде түзілетін шламдағы фосфор тамшыларының көлемі, микроскопиялық зерттеулер негізінде анықталғандай 20-дан 100 мкм – ға дейін, ал түйіршікті шламдағы фосфор тамшыларының орташа көлемі 39,3 мкм болады. Шламның бұл түрін авторлар [91] коагуляция түрдің судағы фосфор тамшылары бетінің минералды бөлшектерін брондау арқылы тұрақтандырылған фосфордың шоғырланған эмульсиясына жатқызуды ұсынады. Шламда диаметрі 100 мкм болатын фосфор тамшысы мүлде жоқ. Бұл көлем эмульсияның агрегаттық тұрақтылығының шегі болып табылады, себебі беткі қабатын ұстап тұратын сыналаушы қысымның теріс күштері негізінен Ван-Дер-Вальстік [92, 93] күштермен қалыптасады. Жоғарыда

көрсетілгендей және қазіргі заманғы тұжырымдамаларға сәйкес, фосфор шламы ұсақ дисперсті қатты бөлшектермен тұрақтандырылған судағы фосфор эмульсиясы болып табылады.

Зерттеулер негізінде авторлар [94-96] фосфор шламының агрегаттық тұрақтылығын сулы ортаның рН мен құрамына байланысты қатты заттар және фосфордың электркинетикалық потенциалдарының электрбеттік қасиеттерімен байланыстырады. Дерягин, Ландау, Форвейл, Овербек теорияларына [97-100] сәйкес коагуляция үрдісі тартылудың Ван-Дер-Вальстық күшінің және бөлшектердің арасындағы электрстатистикалық тебілістің біріккен әрекетінің нәтижесі деп қарастырылады.

Ребиндер бойынша [101, 102], фосфор-су жүйесі фазалардың арасындағы әлсіз молекулалық өзара әрекеттесетін типтік лиофобтық жүйе болып табылады. Дисперстелген тамшының фосфор суында болмауы сумен тығыздығы әртүрлі болуына байланысты өзара араласып, түбіне түседі. Леофобтық жүйелер өздері тұрақсыз болып келеді, олардың дисперстігі салыстырмалы түрде көп емес және тұрақтандырудың қатаң шарттарымен анықталады. Жұмыста шламдардың оларды тұндыру кезіндегі құрылымы мен қасиеттеріндегі өзгерістері зерттелді. Конденсация ваннасынан, фосфор сақтау орнынан алынған шлам тұндыру үрдісінде суда фазаларды бөлу шекарасындағы құрылымдық-механикалық кедергісі бар фосфордың шоғырлы эмульсиясы қасиеттеріне ие болатындығы көрсетілді.

Авторлардың ойынша [103], құрылымдық-механикалық кедергісі аз еритін фосфат қосылыстарының сіңіруі және жер фосфор тамшылардың бетін брондау нәтижесінде қалыптасады. Зерттеушілер фосфордың гидратталған оксиді және моногидраттың монокальций фосфорын, белсенді қосылыстарын фосфордың сіңіруші деп, ал фазааралық қабаттарда фосфорға аз химиялық ұқсастығы бар және фосфор оксидтері мен моногидраттың монокальций фосфорын, өзара әрекеттесу арқылы тамшыларды брондауға қатысатын қоспаларды бөлуші деп санайды. Алайда, фосфордың кез-келген оксидтері моногидраттың монокальций фосфоры сияқты гидратталады, ал фосфор шламының тұндыру кезінде тұрақтануы керісінше тез өседі. Фосфор шикізаты тұндырумен сәйкес тамшылардың коалесценция үрдісімен және фосфор қабатынан минералды бөлшектерді ығыстыру арқылы жалғасады. Шламда түзілген құрылымдық-механикалық кедергісінің беріктігі фосфор қатынасына байланысты болады. Мұнда минералды қоспалар қатты тұрақтандырғыштың өсімімен артса, фазаралық қабаттардың қалыңдығы 1,8-ден 8,2-ге мкм дейін артады [104].

Зерттеулер [105] нәтижесінде фосфор шламдарын тұндыру үрдісінде фосфор эмульсияның үлесті бетінің қысқаруы фаза қалыңдығының өсуіне және фосфор тамшыларының бетін қатты қосындылармен брондауға септігін тигізеді. Ол тұрақтандырудың өсуіне алып келеді. Шламның электрбеттерімен және минералды бөлігінің сіңіру қасиеттерімен фосфор шламдарының қабат - қабат болуының өзара тиімділігін авторлар [106-108] зерттеген. Олар қатпарланбайтын шламдар, шламның минералды бөлігінің су

фазасы және сіңіру потенциалдың жоғары (+300 мВ) мәні бар бөлшектердің алғашқы байланысқа түскен сәтінде электркинетикалық потенциалдың теріс мәндерімен сипатталатыны анықталған. Алайда, фосфордың шламдық эмульсиясын тұрақтандырудың басқа факторларын да жоққа шығармайды, себебі жұмыста шламның минералды бөлшектерінің қатты бөлшектерінің электр беттік қасиеттерін зерттеу фосфордан бөлек өткізілді. Фосфор шламдарына қатысты қатты бөлшектердің тұрақтандыру әсерін бірқатар зерттеушілер [109] зерттеген.

Осы ғылыми жұмыста, шламның минералды бөлігі қатты эмульгаторларға қойылатын талаптарды толығымен қанағаттандыратыны көрсетілген. Шламның құрамын зерттей келе, оның үш компонентін ерекшелеп көрсетеді: фосфор, минералды бөлігі және су. Шламды талдаудың статистикалық өңдеу нәтижесінде ол коагуляциялық типтегі шоғырлы эмульсия боп, ал минералды қоспалар фосфор тамшыларының бетінде сіңірілген және сулы ортада бөлінген фазалар болып табылады. Шламның минералды бөлшегінің кең ауытқы шегі бар ауқымды құрамы келтірілген:  $\text{SiO}_2$  15-тен 57%-ға дейін ауытқуы;  $\text{P}_2\text{O}_5$  12-ден 55%-ға дейін; сілтілер 1,5-тен 9,0%-ға дейін;  $\text{CaO}$  – 0-ден 17%-ға дейін; микроэлементтер құрамы көп ауытқуға ұшыраған [110]. Минералды бөлшектердің негізгі құрамын кальций, алюминий, калий және магний силикаттары мен фосфаттары құрайды. Эмульсия тұрақтандырғыштар ретінде бетте сіңіруге қабілетті органикалық заттарды қарастырады: тамшылар оның лиофилизациясы мен қатты минералды бөлшектер болып саналады. Сонымен бірге, органикалық заттар неғұрлым берік, бірақ қатты бөлшектердің сынғыш қабықтарымен салыстырғанда көбірек берік пластик-тұтқыр сіңірулік қабықтар түзеді [111].

Зерттеулерде шламдық қабаттағы органикалық заттардың салыстырмалы жоғары құрамалары анықталған. Фосфордағы органикалық заттардың массалық құрамы 0,3-0,4% -ды құрады, ал шлам қабаты 20% -ға жетті. Арнайы зерттеулер фосфордың органикалық қоспалары фазааралық керілісті төмендететін беттік-белсенді қасиеттерге ие екенін көрсетті [112]. Фосфорит және фосфор шламының органикалық заттарының құрамы мен қасиеттерін зерттеу оның негізін көміртегі атом саны 15-17% болатын тізбекті көмірсутектер құрайды, яғни беттік-белсенді заттарға тән типтік гидрофобты алкилдер, фосфор фазасында органикалық заттардың басымырақ еру фактісімен дәлелденеді [113].

Осы жұмыста, фосфор шламдарын тұрақтандыру тетігі түсіндіріледі. Онда фосфор тамшысының лиофобты бетін лиофобилизация шекаралық қабатта тұрақтандырғыштың лиофобты топтарын бекіту есебінен (ұсақ дисперсті қатты бөлшектер) жүзеге асырылады, ал лиофильді топтар құрылымы мен механикалық беріктікке ие, қорғаныш сіңіру-сольваттық қабат түзе отырып, суға тартылады. Пеш газының органикалық түзінділерінің шлам эмульсиясына ПАВ тұрақтандыру әрекетінің механизмі келесі жолмен көрсетілген. Органикалық заттар қатты эмульгатор бөлшектерінде беттік сіңіруінің өзгертілуі жүзеге асырылып, кейін оны

гидрофобизациялайды, ал қатты заттар тор беттік иондарымен ПАВ-тың қайтымсыз әсері эмульсияның аса берік тұрақтандыру эффектісін туындатады [114-116].

Жұмыс барысында фосфор органикалық қоспаларда фазааралық керілісті төмендетіп және сіңіру жұмысын дамыта отырып, фосфор-су бөлу шекарасында сіңірілетіні көрсетілген. Фосфор конденсациясының өнімдері органикалық құрамының ПАВ шламдардағы фосфордың дисперсиясы және олардың тұрақтылығын арттыру үшін жауапты болуы мүмкін. Конденсациялық судың тұз құрамының шлам эмульсиясын қалыптастыруы және тұрақтандыруға әсері әдеби зерттеулер барысында анықталған, онда электрондар іс-жүзінде фосфор шламының тұрақтылығына әсер етпейді деп көрсетілген. Алайда, минералды қоспаларда дисперстік ортаның болуы және электрондар құрамының ұлғаюы, фосфор конденсацияда кезінде судағы фазааралық керіліс шамасының құлауында байқалады. Ал, конденсациялық ерітіндіде фазааралық шекарада минералды бөлшектерді бекітудің максималды күші дистилденген сумен салыстырғанда 1,5 есеге артады [117-120]. Фосфорды сулы ортада қатты бөлшектермен жібітудің шеткі бұрышын өлшеу нәтижесі бойынша фосфордың және қатты минералды бөлшектердің шламда фазааралық өзара әрекеттесуі елеулі емес және ол сулы ортаның рН тәуелді екенін көрсетеді. Қышқыл ортада (рН = 3,1) фосфорда қатты заттардың дисперстігі мен әрекеттесуі су ерітіндісімен өзара әрекетін арттырады және қатты бөлшектер фосфорда тұнады. Бірақ онда қиын бөлінетін жүйе құралады. Бейтарап ортада қатты бөлшектерді су шайып жібереді.

Зерттеулер бойынша [121] шламдардың ыдырау беріктігін фосфор және кішкентай минералды және көміртекті бөлшектердің арасындағы бірігу күшінің сіңірілуі есебінен агрегат түзіндісімен, бастапқы құрылымдардың қалыптасуына сілтілік металлдың конденсатталған фосфаттар ықпал ететін, шөгудің үрдісінде берік кеңістікті торлы жақтау бөлшектерінен қалыптасқан түзінділермен байланыстырады [122]. Осылайша, фосфор шламдарының суда фосфор эмульсиясы ретінде тұрақтандыру механизмі аз зерттелген, ал тұрақтандыру механизмі туралы түсінік қарама-қайшы болып отыр. Фосфорқұрамдас шламын өңдеу әдісі туралы әдебиеттердегі мәліметтер талдау нәтижесіне қарағанда тауарлық сары фосфор өндірісінің барлық технологиялық талаптарына сәйкес келетін әмбебап әдістің жоқ екенін байқауға болады.

#### **1.4 Фосфор өндірісінің техногенді қалдықтарының қоршаған ортаға әсері мен экологиялық жағдаятын бағалау**

Қарқынды техногенді әсер етудің нәтижесінде Жамбыл және Оңтүстік Қазақстан облысы аумақтарында орналасқан фосфор өндірушілері мекемелердің ауданында қазіргі таңда экологиялық ахуал нашар күйде екені белгілі. Экологиялық мәселелердің ішінде аса маңыздысына табиғи ресурстардың ластануы болып табылады.

Фосфор өндірісі мекемелерінің дамуы газдан бөлінетін зиянды қалдықтардың артуына әкеп соқтырса, бұл өз кезегінде аймақтардағы ауаның ластануы мен экологиялық жағдаяттың нашарлауына себеп болды [123]. Шымкент және Тараз қалаларында ауа қабаттарының ластанулары (шлам жинағыш аймағында) фосфор өндірісінің зиянды қалдықтары тұратын барлық бақыланушы қоспалардың гигиеналық қалыбынан асып кеткен. Қазақстан Республикасының оңтүстігіндегі фосфор өндірісінің зиянды қалдықтардың кері әсері, сол аймақта мекен етуші халықтың денсаулықтарына кері әсер етуде. Төмендегі суреттерде фосфор өндіретін Қазфосфат және Қайнар ЖШС жинақталған шламдардың қор орындары көрсетілген.



Сурет 1.1 - Қазфосфаттың қоржинағышындағы шламдар



Сурет 1.2 - Қайнар ЖШС жинақталған шламдардың қор орындары



Зиянды заттардың ішінде аса кері әсерге ие фторидтер мен фосфиндердің қоршаған ортаға әсері алаңдатуда. Қазіргі таңда ауа бассейнін қорғау бойынша іс-шаралар тиімсіз және ол фосфор өндірістері орналасқан аймақтардағы атмосфералық ауаның нормативті тазалығын қамтамасыз етпейді. Авторлардың [124, 125] мәліметі бойынша минералды тыңайтқыштар өндірістерінің шоғырланған аймақтарында қоршаған ортаның тозуы байқалады, мұндай жағдай Қазақстанның оңтүстігінде жиі кездеседі. Аталмыш аймақтарда қалыптасқан экологиялық жағдайлар өте нашар сипатқа ие. Фосфор өндірісі саласының мекемелері Жамбыл облысындағы экологиялық мәселелердің негізі болып табылады.

Қазіргі таңда аталмыш мекемеде қолданысқа енгізілген сары фосфор, минералды тыңайтқыштар, фосфор қышқылы, натрий триполифосфаты, фторсыз фосфаттар, синтетикалық жуғыш заттар және басқа да бейорганикалық заттар өндіріледі. Қоршаған орта атмосферасына осы өндіріс орындарынан фосфор, күкірт, фтор, бейорганикалық типтегі шаң-тозаңдар түседі. Тараз қаласының атмосферасына түсетін негізгі зиянды заттар мен қосылыстардың жалпы зиянды қалдықтардың соңғы жылғы статистикасының мәліметі 1.2 - кестеде көрсетілген. Тараз қаласындағы фосфор өндірісі мекемелерінен бөлінуші ангидридтер, фторлы қосылыстар, фосфорлы сутек және аммиакпен атмосферасын ластауда. Сонымен қатар, Тараз қаласындағы жалпы зиянды қалдықтардың 70% құрайтын – бейорганикалық сипаттағы шаң-тозаңдардың да үлесі едәуір көп.

Кесте 1.2 - атмосфераға түсетін жалпы зиянды заттар мен қосылыстардың үлесі

Ластаушы заттар	Мекемелер бойынша жалпы зиянды қалдықтар үлесі	
	«Қайнар» ЖШС	«Қазфосфат» ЖШС
Фосфорлы ангидрид	–	52,5
Фосфорлы сутек	–	68,7
Фторлы қосылыстар	31,2	21,4
Күкірт ангидридi	4,3	5,6
Бейорганикалық сипаттағы шаң-тозаңдар	5,2	39,3
Аммиак	72,4	4,2

Фосфор өндірісі мекемелерінің атмосфераны ластаушы зиянды заттардың түрлерін анықтау барысында, фторлы қосылыстардың зиянды қалдықтары – 1355 мың т/жыл, фосфорлы сутек – 769,8 мың т/жыл, фосфорлы ангидрид – 426,5 мың т/жыл, бейорганикалық сипаттағы шаң-тозаңдар – 752,7 мың т/жыл [126] екендігін көрсетті.

Ауа бассейнінің зиянды заттармен ластану мәселесіне байланысты негізгі кері әсер салдарының біріне атмосфералық ластанулардың адам денсаулығы зияндығын жатқызуға болады. Шетелдік патология институты көп жылдардан бері жүргізілген зерттеулерге сай, фосфорлы өндірістер цехы аймағындағы ауа ортасындағы зиянды заттардың шоғырының жоғары мөлшерде болуы, кәсіби аурулардың да соңғы жылдары көбейгендігін көрсетеді. Оның аса бір жоғары деңгейлері пеш цехтарында байқалады, себебі аталмыш цех жұмысшылары фосфор, фторлы сутек, фосфорлы ангидрид, фосфин газдарына қаныққан ауаны жұту арқылы қатерлі ауруларға жиі ұшырайды. Көпшілік жүргізілген зерттеулерге қарамастан, ортаның ластану деңгейі мен халық денсаулығының жай-күйі арасындағы сандық арақатынас әлі анықталмаған, алайда ол туралы мәліметтер баршылық деңгейде. Атмосфералық ластанулардың өсімдіктерге әсері жасыл егіндердің өнімділігі мен ауылшаруашылығы дақылдарының жемісті аз салуымен білдіріледі. Оның ішінде, өсімдіктерде фтордың жиналуы зиянды эффектке ие болады. Мекемелерге жақын маңдағы ауаның фтормен ластануына сезімтал өсімдіктердің жапырақтарындағы некрозда хлорофил деңгейінің төмендігі және керісінше фтор мөлшерінің едәуір артқандығын көрсетеді. Химиялық талдау нәтижелері көрсеткендей, өсімдіктердің әрбір мүшесінде фтордың дифференциалды жинақталуы байқалады. Сонымен бірге, ол нәтижелер фтор шоғырының ең алдымен жасыл мүшелерде көп жинақталатындығын да көрсетеді. Бұл өз кезегінде өсімдік тағамдарымен адам және жануар ағзасына келіп түсетін фтордың мөлшері туралы аса маңызға ие [127]. Ауаны фосфорқұрамдас заттармен ластанушы негізгі көздері фосфор өндірісінің цехтары болып табылады.

Сондықтан, мекемелер мен аймақтардағы экологиялық жағдаятты жақсарту үшін атмосфераға түсетін зиянды қалдықтардың мөлшерін сатылай және кешенді түрде азайтатын іс-шараларды жүзеге асыру қажет. Олар шикізаттың және екіншілей қуат ресурстарын кешенді түрде қолдануға негізделуі қажет. Бөлінуші технологиялық газдардың кешенді және толықтай тазартуын қамтамасыз ететін технологияларды қолдану қажет. Дегенмен, соңғы жылдары сары фосфор және оның негізіндегі өнімдерді өндірудің көлемі айтарлықтай төмендегені рас, аталмыш саладағы жұмыстар дамудың барлық деңгейлерінде өндіріс қуаттарын қолданудың төмен деңгейімен сипатталады, бірақ Қазақстанның оңтүстігіндегі қоршаған орта мен экологиялық жағдайды жақсарту мәселесі бүгінге дейін өзекті болып отыр.

### **1 бөлім бойынша қорытындылар**

Ғылыми-техникалық әдебиеттегі деректердің жиынтығы келесі қорытынды жасауға мүмкіндік береді:

- әдеби деректерді талдауда «кедей» фосфорқұрамдас шламдарды өндіріске тарту бойынша тәжірибелік деректердің іс-жүзінде жоқ екенін көрсетті.

- фосфор өндірісі кезінде түзілетін техногенді қалдықтарды кешенді пайдалану технологиясы жеткіліксіз әзірленген.

- тәжірибелік деректердің көптігіне қарамастан, бүгінгі күнге дейін фосфор өндірісінде өндірілетін фосфор шламдарын қайта өңделуі айқын біржақты ғылыми көзқарасты қалыптастырмаған.

- отандық зауыттардағы фосфор өндірісінің шламдарын тазартудың белгілі тәсілдері, әмбебап емес, көп мөлшерде капитал инвестицияларын салумен сипатталады және іске асыру үшін барысында болашағы жоқтығын көрсетеді.

- шетелде және біздің елімізде техногенді қалдықтарды кәдеге жарату, фосфор өндірісінің фосфор шламын тазалау бойынша жинақталған тәжірибесін талдау, оның келешегіне ғана емес, сондай-ақ оны жетілдіру қажеттілігіне және кейбір жағдайларда техногендік қалдықтарды пайдаланудың жаңа жолдарын жасау керектігін дәлелдейді. Фосфордың техногендік қалдықтарын өндірудің келешегі бар бағыттарының бірі фосфор шламдарынан фосфорды бөліп алуға, шламнан минералды тыңайтқыш алу үшін және қоспаларды тазартқаннан кейін технологиялық газдарды отын ретінде пайдалануға мүмкіндік беретін кешенді технологияны пайдалану болып табылады.

- фосфор шламын суда жоғары белсенді ластаулармен тұрақтандырылған фосфор эмульсиясы ретінде қарастырғанда, шламдарды оның құрылымын бұзуда сұйық фазалық әдіспен өңдеу саласындағы бағытты атап өтуге болады. Сондықтан шламнан жоғары сапалы фосфор алудың жаңа әдістерін табуға бағытталған, жоғары дамыған беті бар, қатты, кеуекті сорбенттер, соның ішінде алюмосиликаттар негізіндегі табиғи сорбенттерді зерттеулерге үлкен қызығушылық тудыруда.

## 2 ЗЕРТТЕУ НЫСАНДАРЫ МЕН ӘДІСТЕРІ

### 2.1 Зерттеу нысаны

Ғылыми жұмыс барысында зерттеу нысанына ретінде «Қайнар» ЖШС және «Қазфосфат» Жаңа-Жамбыл фосфор зауыты ЖШС өндіріс орындарындағы фосфор шламдары мен жергілікті Дарбаза кен орнының бентонитті саздары, Құлантау вермикулиті және Ленгірдің қиын балқитын саз балшықтары қолданылды.

**Фосфор шламы** – ауыспалы құрамға ие тұрақты, жоғары белсенді және күрделі бұзылушы ластанған эмульсия.

**Бентонит сазы** — құрамында монтмориллонит  $Al_2O_3 \cdot 4(SiO_2) \cdot H_2O$  тобы болатын жоғары дисперсті балшықты жыныстар.

**Вермикулит** – (лат. – шылаушын) араласқабатты - ылғалдылығы жоғары силикаттар класының гидрослюдалар тобындағы минералды шикізат.

**Ленгірдің қиын балқитын саз - балшығы** - сұр, тығыздалған саздар, каолинит-гидрослюдті, қуаты 5 - 20 см көмір қабаттарынан тұратын, кварц және хлор қоспасы бар саздар.

### 2.2 Зерттеу әдістері

#### 2.2.1 Талдаудың физика-химиялық аспаптық әдістері.

Электронды микроскопиялық талдау. Микроқұрылымдық және элементті-салмақтық зерттеулер РЭМ (JSM6490 LV маркалы JEOI растрлы электронды микроскопы) заманауи құрылғысында жүргізілді [128, 129]. STRVERS (Дания) үлгісі дайындау жүйесі, сондай-ақ MIRA LM сериясындағы Schottky катодты сканерден өткізілген электрондық микроскопта 4-тен 1000 000 есеге дейін артуымен 5-тен 300 000-ға дейін ұлғайтылады. Төмендегі 2.1 - суретте электронды микроскоптар көрсетілген

а)



б)



а - JSM-6490LV электрондық сканерлеу микроскопы; б - MIRA LM сериясындағы Schottky катодты электронды микроскопты сканерден өткізгіш

Сурет 2.1 - Электронды микроскоптар

Фосфор шламы және алюмосиликатты минералдардың ИК - спектралды талдауы 2.2 суреттегі Pike Technologies фирмасының Miracle толық ішкі бейнесі бұзылған приставкалы Shimadzu IR Prestige - 21 ИК - Фурье спектрометрінде іске асырылды.



Сурет 2.2 - SPECORD 75 IR спектрофотометрі

Рентген - фазалық талдау 2.3 суретте көрсетілген ДРОН-3 қондырғысында, рентгеннограммалық түсіндірмелер ASTM картотекасы

және Михеевтың рентгенограммалық анықтау жүйесі бойынша жүргізілді [130].



Сурет 2.3 – ДРОН - 3 қондырғысы

Химиялық трансформациядан туындайтын термиялық әсерлер көбінесе зат массасының өзгеруімен жүретіндіктен, шыңдардың пішінін қыздыру жылдамдығы мен пайдаланылатын материалдың [131] мөлшерімен анықталады. Зерттеулер 2.4 суреттегі МЭМ дериватографы бойынша анықталды.



Сурет 2.4 – МЭМ фирмасының дериватографы

Жұмыста физика - химиялық талдауларды жүргізудің заманауи әдістері қолданылды [132]. Тәжірибе нәтижелерінің сенімділігі жалпылама

мойындалған зерттеу әдістерімен қамтамасыз етілді. Ғылыми зерттеулерді жүргізу барысында қазіргі заман талабындағы техника мен технологияның талаптарына жауап беретін тәжірибелік қондырғылардың жиынтығы қолданылды.

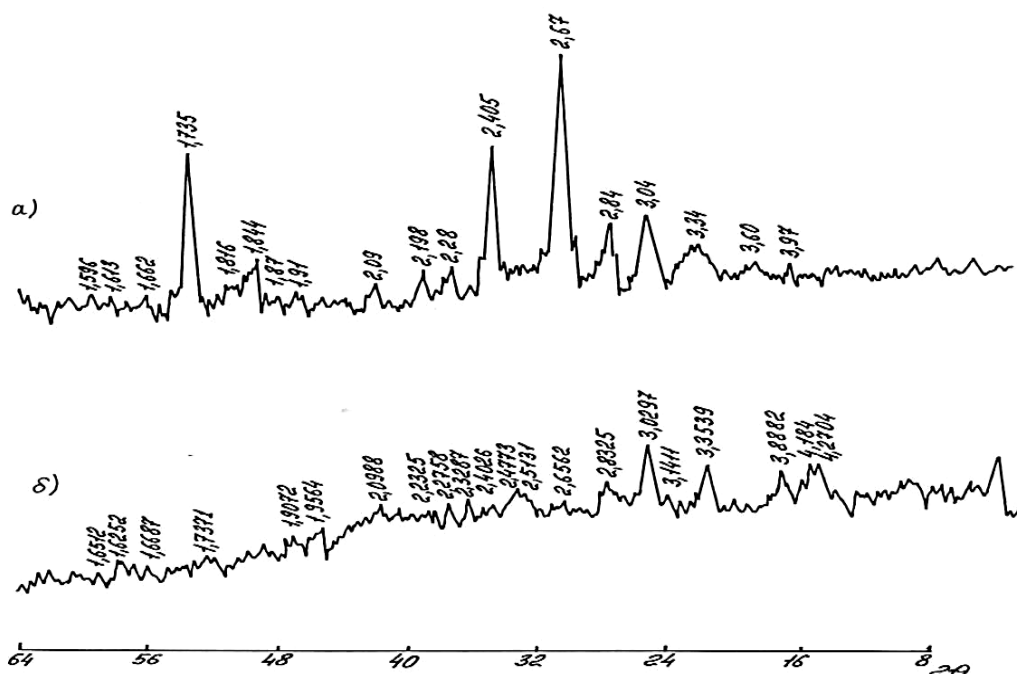
### **2.3 Фосфор шламының құрамын және құрылымын талдау.**

Сары фосфор өндіру үрдісінде тазалығы түрлі деңгейдегі өнімдер пайда болады. Негізгі өнім техникалық сары фосфор болып табылады. Ол МЕСТ 8986-59 сәйкес келіп, негізгі заттың кем дегенде 99,7% құрауы қажет. Фосфор өндіретін кәсіпорындарда осы аталған өнімді «шикізат», ал ластанған өнімді «фосфор шламы» деп атайды. Фосфор шламының құрамындағы фосфордың көлеміне байланысты, олар шартты түрде «бай» және «кедей» деп екіге бөлінеді. Құрамында 30% - ға дейін фосфоры бар шлам «бай» шлам деп аталады. Онда таза фосфорға қарағанда, фосфор шламның тығыздығы  $1200 \text{ кг/м}^3$  құрайды. Сары фосфорды өндіруге алынған шикізаттарды 333-353 К температурада қыздырған кезде фазалардың бөлінісі пайда болады. Өндірілген таза фосфордың тығыздығы  $1720 \text{ кг/м}^3$  болғандықтан, ол төменгі бөлігінде қалады да, ал шлам жеңілдірек болғандықтан жоғарыға [133-135] шығады. Шлам құрамында су кірмелердің болуына байланысты төмен тығыздыққа ие. Сары фосфорды өндіру кезінде шар тәрізді, көлемі 20 мкм болатын, құмға ұқсас пішінсіз әр түрлі түйіршіктер пайда болады, оларды «түйіршік» деп атайды. Мұндай шламдар әдетте ағынды суларда немесе суларды жылыту кезінде түзіледі. Мұндай шламдардағы су фазасының құрамы 50%-ға жетеді. «Бай» шламдарды балқыту температурасы 323-343 К құрайды, ал «нашар» шламдар қыздырған кезде тек жұмсарады. Бай шламдардың тұтқырлығы 321 К кезінде  $1,64 \cdot 10^{-3} \text{ (н} \cdot \text{сек)/м}^2$ , 333 К кезінде  $1,45 \cdot 10^{-3}$ , 353 К кезінде  $1,21 \cdot 10^{-3}$  тең болғандықтан фосфор тұтқырлығына жақын болып табылады. Нашар шламдар тек сумен қоспада ғана құбырлар арқылы айдалады. Шлам тығыздығы бөлме температурасы кезінде (1,45-1,75)  $10^{-3} \text{ кг/м}^3$  өзгеріп отырады [136]. Араласқан  $\text{HNO}_3$  немесе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  әсер еткенде шламнан таза сары фосфор және ерімейтін қалдық бөлініп шығады да, ондағы фосфордың бір бөлігі  $\text{H}_3\text{PO}_4$  дейін тотығады.  $\text{CS}_2$  немесе  $\text{C}_6\text{H}_6$  әрекет барысында шламнан фосфор ерітінділері, көміртекті заттар және минералды шаңы бар қалдықтар түзіледі. Ерімейтін қалдық негізінен кремнеземді қамтиды. Қыздыру кезінде шығын негізінен көміртек болып табылады. Дамыған меншікті беткі қабаты бар  $\text{SiO}_2$  және көміртектің ұсақ дисперсті бөлшектері белсенді адсорбенттер ретінде белгілі. Фосфор шламдары коллоидтық жүйені (гель) құрайды, ол тұтасудың сіңіру күштері арқылы агрегаттарға (мицеллалар) фосформен берік байланысқан ұсақ минералды және көміртекті бөлшектерден тұрады [137]. Зерттеу жұмысына алынған «Қайнар» ЖШС және «Қазфосфат» (Жаңа-Жамбыл фосфор зауыты) ЖШС шламдарының химиялық құрамы 2.1 кестеде көрсетілген.

Кесте 2.1 - Фосфор шламдарының химиялық құрамы, %

«Қайнар» ЖШС фосфор шламы									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Na <sub>2</sub> O,-K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>жал.</sub>	ПП.П.,%
16,32	13,93	3,76	42,75	2,78	9,02	5,21	1,5	-	4,8
«Қазфосфат» ЖЖФЗ ЖШС фосфор шламы									
18,5	16,24	3,92	16,13	3,35	4,19	2,72	2,25	29,3	3,35

2.5 суретте «Қайнар» ЖШС және «Қазфосфат» Жаңа-Жамбыл фосфор зауыты ЖШС өндіріс орындарындағы фосфор шламдарының рентгенограммалары келтірілген.

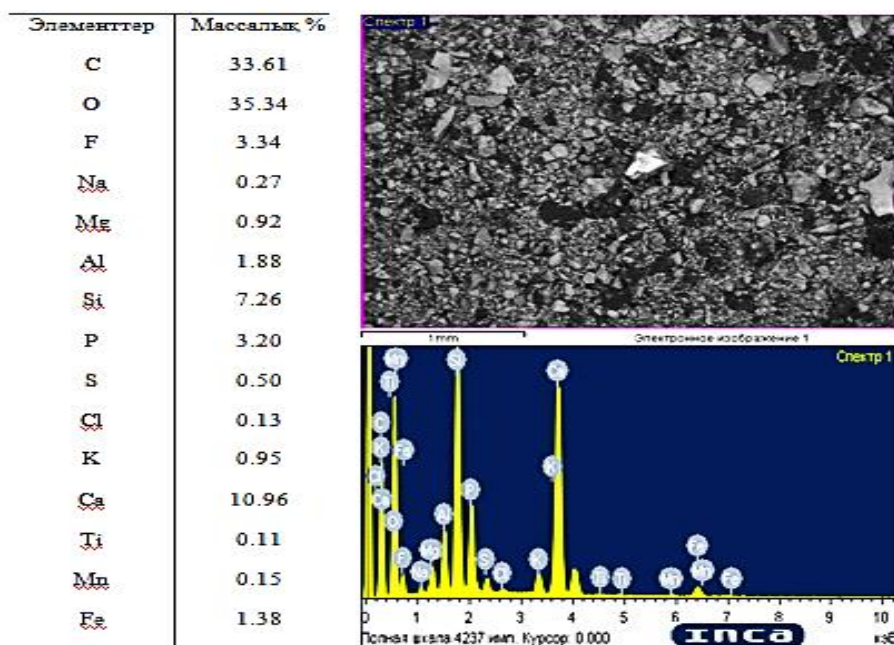


Сурет 2.5 - «Қайнар» ЖШС және «Қазфосфат» ЖШС фосфор шламдарының рентгенограммалары.

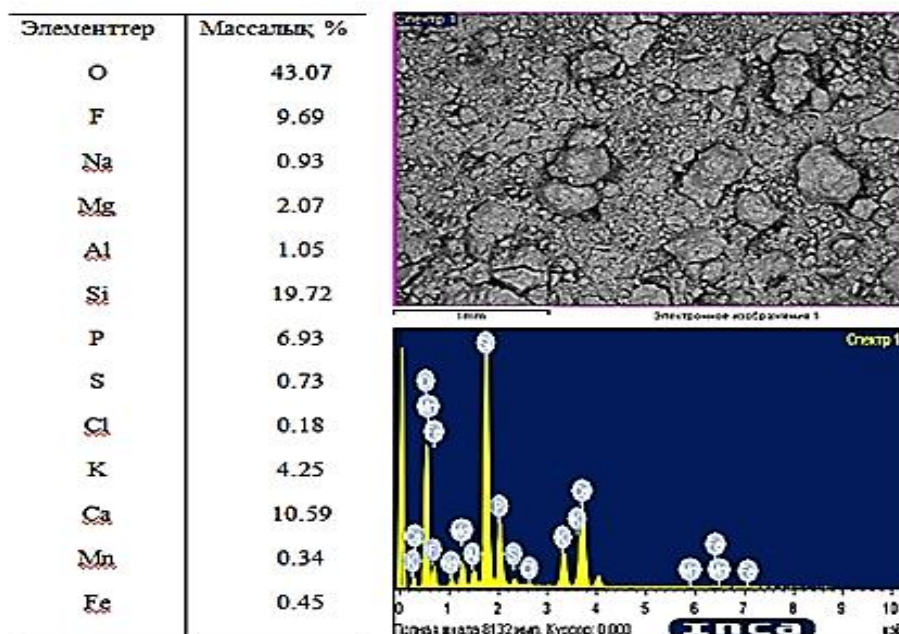
Фосфор шламдарының қылшық фракциясының рентгенфазалық талдаулары кальций гидросиликатына тән  $d = 2,67; 2,405; 1,73\text{Å}$  бар, қарқындылығы жоғары дифракциялық сызықтарды көрсетеді. Ал, кальций карбонаттарына тән дифракция сызықтарының басымдығы  $d = 3,04; 2,28; 1,735\text{Å}$  көрсетеді. Диаметрі кемінде 3 мм болатын фосфор шламының жұқа фракциясының рентгендік дифракциясының үлгілерін де қарқынды кальцит шыңдары  $d = 3,04; 2,28; 1,735\text{Å}$  ( $\text{CaCO}_3$  дифракциялық сызықтары, кварцтың  $d = 3,34; 2,28; 1,81\text{Å}$ .) көрсетеді.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  оксидінің қосылыстары  $d = 2,69; 2,51; 1,69\text{Å}$  және темір шыңдарының гидроксидтік қосылыстары  $d = 4,60; 2,82; 2,40\text{Å}$  тең. Алюминий қосылыстарында  $d = 7,14; 3,57; 2,48; 2,33; 6,2;$



1,85Å бастап каолинит пен бехиттың дифракциялық сызықтарымен сипатталады. 5-7 мм-ден астам үлкен фракциялы фосфор шламының рентгенфазалық талдаулары дифракциясының қарқынды кристаллит сызықтарының үлгілері  $d = 2,48; 2,84; 2,28\text{Å}$  дейін және  $\beta$ -кварцта  $d = 3,02; 3,35; 3,88\text{Å}$  көрсетеді. 2.6-2.7 суреттерде «Қайнар» ЖШС және «Қазфосфат» Жаңа-Жамбыл фосфор зауыты ЖШС өндіріс орындарындағы фосфор шламдарының микроқұрылымдары келтірілген.



Сурет 2.6 – «Қайнар» ЖШС фосфор шламының микроқұрылымы



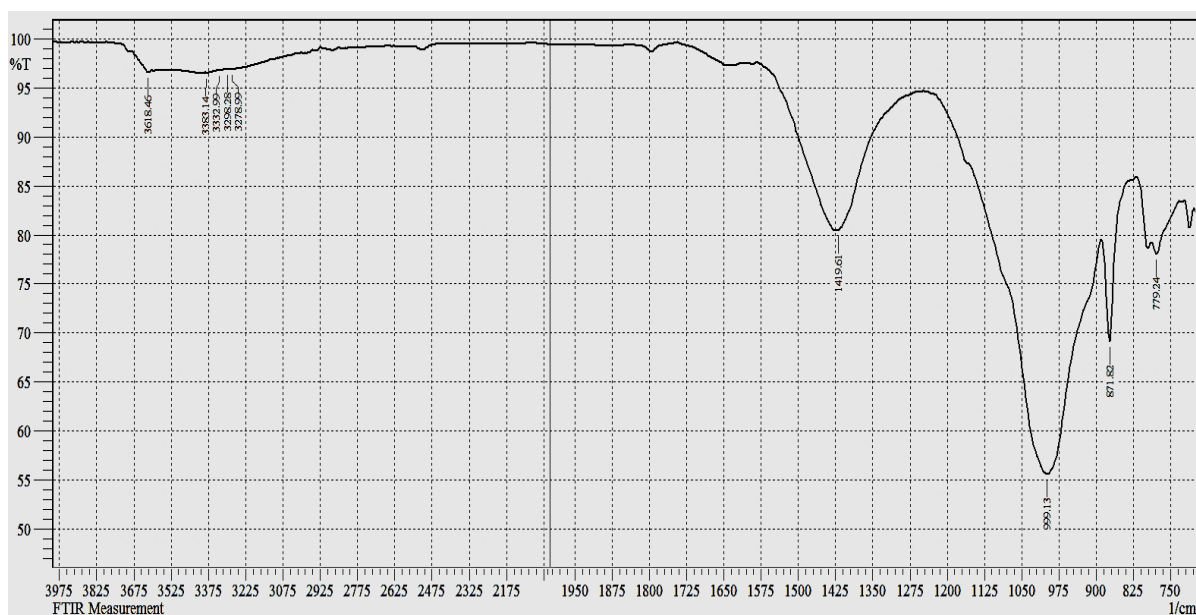
Сурет 2.7 – «Қазфосфат» (ЖЖФЗ) ЖШС фосфор шламының микроқұрылымы

2.6 суретте «Қайнар» ЖШС фосфор шламының микроқұрылымы және элементтік құрамы көрсетілген. Талданған бөлік кристалл мөлшері 60-80 мкм ірі сынық алтыбұрышты минералдар  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  және көлемі 20 - 40 мкм ашық сопақ минералдар тән  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  анық көрсетеді. Зерттеліп отырған шламдық үлгіде кальций фосфатының гидратты қосылыстарының болуы минералдардың пленкалы және құрастырылмаған құрылымымен сипатталады. Үлгінің микроқұрылымының жалпы салмағында кальций силикаттар мен алюминаты 60-65% құрайды. Кальций, кальций ферриті және диопсидтің шамалы құрамы 10-13% -дан аспайды. Кальций фосфаты және фторидінің массалық құрамы 16-22% құрайды.

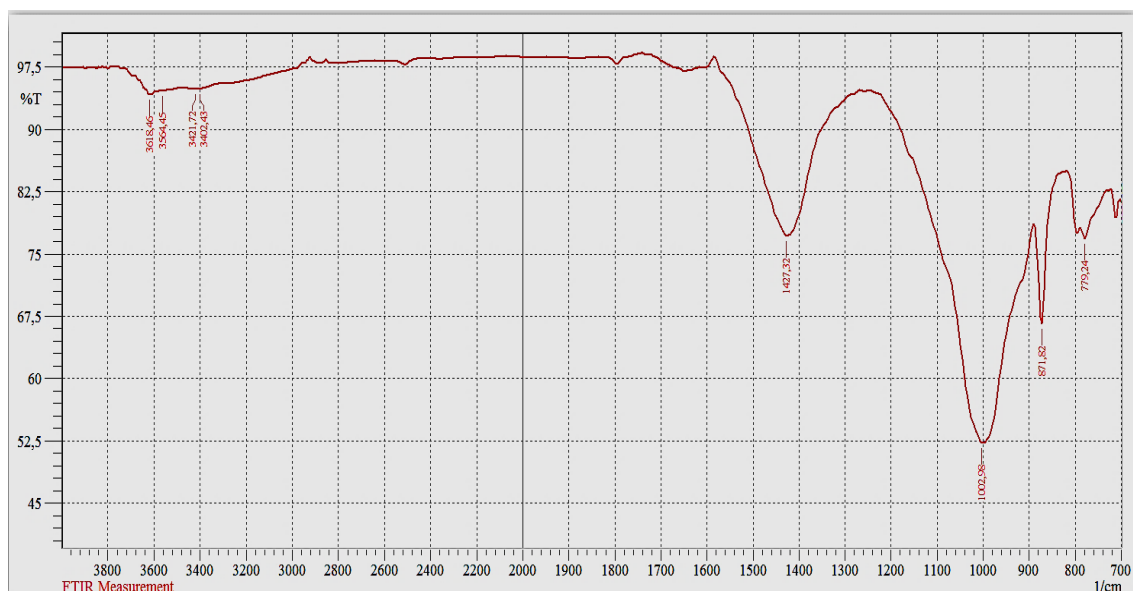
Берілген мәліметтерден көргеніміздей, талданатын үлгілердің жалпы микроқұрылымы  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  сынықты алтыбұрышты кристалдардың бұрыс пішіні және  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  воллостаниттің дөңгелекті ұсақ түйіршіктер түрінде кальцийдің ірі минералдар силикаттардың қосындыларымен сипатталады.

2.7 суретте «Қазфосфат» ЖШС (ЖЖФЗ) фосфор шламдарының талданатын үлгісінің микроқұрылымы бетте элементтік құрамға және 1 спектр шкаласы бойынша дифракциялық максимумға сәйкес келеді.  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  минералдарының [138] сопақша пішіндері, калий алюмосиликатты қосылыстар байқалады, олар түйіршіктер 6-10 мкм көлемді кестелік құрылымдар, түссіз изометриялық, минералдардың бірқатар қосындыларымен сипатталады. Мөлдір сұр және жиектік түзілістер минералдарға тән: кальций фосфаты  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  және кальций фториді  $\text{CaF}_2$ . Фазааралық кеңістік бұрыс пішінді және призмалы қара кестелер түріндегі көміртегінің болуымен сипатталады.

2.8 – 2.9 суреттерде «Қайнар» ЖШС және «Қазфосфат» Жаңа-Жамбыл фосфор зауыты ЖШС өндіріс орындарындағы фосфор шламдарының ИК-спектрлері келтірілген.



Сурет 2.8 - «Қайнар» ЖШС фосфор шламының ИК-спектр талдауы



Сурет 2.9 - «Қазфосфат» (ЖЖФЗ) ЖШС фосфор шламының ИК-спектр талдауы

Фосфор шламдарының ИК-спектрлерінде анықталғандай, 725-800 см<sup>-1</sup> кезінде кремний оттегілік (Si-O-Si) байланыстары сіңіру жолақтарымен сипатталады, 520 см<sup>-1</sup> кезінде максимум жолағы SiO<sub>2</sub> силикат қосылыстар сәйкес келеді. 890-940 см<sup>-1</sup> кезінде сіңіру SiO<sub>2</sub> байланыстары бар қосылыстарға тән және Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ал жолақтың 900-1000 см<sup>-1</sup> аясында сіңіру Al-O-Si топтарының ауытқуынан туындаған. Сіңіру ИК-520-566 см<sup>-1</sup>; 600-603 см<sup>-1</sup> үшқальций фосфатының бар екенін көрсетеді. Осыған орай, жоғарыда көрсетілген фосфор өндірістеріндегі фосфор қалдықтарын кәдеге жарату үшін, жергілікті кенорындарынан алынған алюмосиликатты минералды шикізаттардан сорбенттер жасақтап, сіңіру арқылы фосфор шламынан таза фосфорды бөліп алу, осы ғылыми жұмыстың негізгі мақсаты болып отыр.

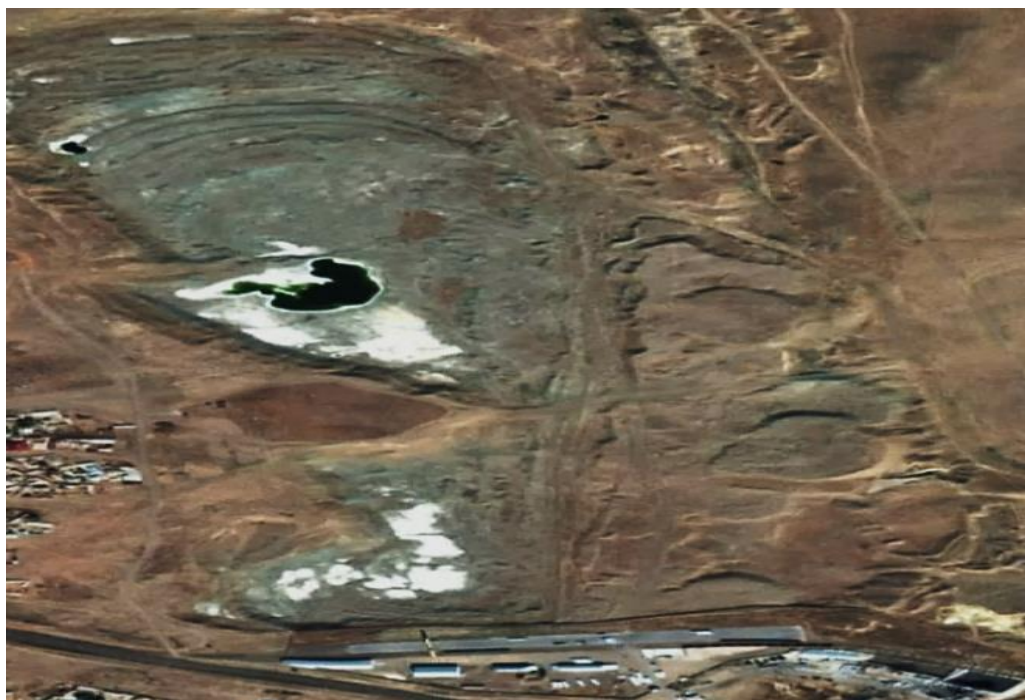
**2.4 Бентонитті саздар** - негізінен смектитті минералдардан тұратын шикізат. Негізінен бентонит сазы кеуектеле және қабаттаса орналасқан бөлшектерден және гидратталған алюминий силикатынан тұратын коллоидтық саз балшық, лак-бояу және басқа да материалдарға белгілі бір құрылым беретін толықтырғыш ретінде және отқа төзімді заттардың құрам бөлігі ретінде пайдаланылады [139]. Смектиттер тобына бірнеше минералдар кіреді: монтмориллонит, бейделлит, нонтронит және басқа да аз таралғандар. Барлық смектиттердің кристалдық торы бірнеше қабаттан тұрады. Қарапайым ұяшық 3 қабаттан тұрады: шеткі, жоғарғы және төменгі қабаттары. Сонымен қатар, Al, SiO<sub>4</sub> тетраэдрларынан тұратындықтан тетраэдрлік деп де аталады. Тетраэдр қабаттарының арасында октаэдрлік деп аталатын октаэдрлерден Al және Fe тұратын қабаттары орналасқан. Үш қабатты пакет теріс зарядқа ие. Олар үш валентті элементтерді (Al, Fe) октаэдрлік қабатта эквивалентті элементтерге (Mg, Fe) немесе төрт валентті Si тетраэдрлік қабатта үш валентті Al ауыстыруға бейім келеді [140-143].

Пакеттің теріс заряды октаэдрлік және тетраэдрлік қабаттарда да ауыстыру реакцияларына байланысты болуы мүмкін. Теріс зарядтың арқасында пакет бетінде оң бір, екі және үш валентті катиондары орналастырылады. Бұл негізінен, Na, K, Ca, Mg және Fe болып табылады. Сумен өзара әрекеттесу нәтижесінде осы катиондар айналасында гидратты қабаттар қалыптасып, пакет агрегаты ісінеді. Айтарлықтай аз гидратталған қабілетке сілтілік жер металдарының: кальций және магний иондары ие. Сметтиттердің көрсетілген ерекшелігі көлемі 2 - 20 есе үлкейіп ісінуі оларды өнеркәсіпте пайдалану үшін өте маңызды қасиеті болып табылады. Сметтиттер арасында ең жоғары ісіну қасиетіне монтмориллонит ие, онда негізгі алмасу катионы Na болып табылады. Бұл бентониттер сілтілік бентонит деп аталады. Алмасу катиондары арасында Ca басым бентониттер «кальцийлі» деп аталды. Бентонит және бентонит тектес саздардың қоспалары ретінде араласқоспалы минералдар, гидросолюд, каолинит, галлуазит, кейде палыгорскит, цеолит және тағы басқалары кездеседі. Сонымен қатар бентонит сазы кварц, каолинит, гидросолюд, биотит, гипс, цеолит, пирит, темір оксидтері мен басқа минералдардың айтарлықтай немесе одан кем қоспасы бар монтмориллонит тобының сазды минералдарынан тұратын көкшіл-жасыл, сұр, сары немесе қоңыр түсті балауыз сипатты ұсақ дисперсті тұқымды.

Бентонитті саздар жанартау лавасы мен күлі ыдырау нәтижесінде теңіз суындағы жанартау күлдері, туфтар мен лаваларында немесе жерге желдетілу кезінде химиялық ыдырау нәтижесінде қалыптасады. Қолданыс тілінде жиі «бентонит» деп аталатын бентонит сазы – бұл саздың ерекше бір түрі болып табылады, оның құрамына монтмориллонит тобына жататын минералдардың 70 пайызы құрайды. [144-147]. Бентониттердің отқа төзімділігі 1350 - 1430°C, бірігу температурасы 900 - 950°C. 60 - 70%-дық монтмориллонит құрамды саздарды бентонит тектес деп атауға болады. Кейбір бентониттерде магний, кальцийге қатысты үстем орын алады. Ең көп кальций-магний (сілтілік) түрлері таралған. Кальций және кальций-магний бентониттерін оларды натрий тұздарының ерітінділерімен өңдеу жолымен натрий санатына аударуға болады. Бұл натрий бентониттері белсендірілген, ал ион алмасу үрдісі белсендіру деп аталады.

**Монтмориллонит** - бентонитті саздың негізгі саз минералы - қабатша су алюминий силикаты; ол табиғатта бұрыс формалы қабыршақтардың үйіндісі ретінде кездеседі. Моос бойынша қаттылығы 1-ден кем емес; салыстырмалы салмағы 2,50-2,76 г / см<sup>3</sup>; көлемдік салмағы 0,93-1,96 г/см<sup>3</sup>; гидрофильді, сумен өте тұрақты суспензия және тұтқыр қамыр тәрізді масса құрайды, суда кейде 10-20 есе артқан көлемге дейін ісінеді. Монтмориллониттің келесі қасиеттерінің арқасында бентонит дисперсиялық сипаттамаға тән; суда қатты ісінуі; суды сіңіруі; жабысқақтығы және жоғары байланыстырушы қасиеті; жоғары пластика, сіңіргіш қабілеті және жақсы ағартқыш қасиеттеріне ие [148-150]. Монтмориллонитте Ca-ден басқа айтарлықтай мөлшерде Mg болуы мүмкін. Монтмориллонит өз кезегінде,

жоғары қабатты алюмосиликат тобының бір бөлігі болып табылады, оның құрамының деңгейіне материалдың қолданылу аясының әр алуандылығына септігін тигізетін бентонит сазының ең құнды қасиеті – оның жоғары гидрофильділігі тәуелді [151, 152]. Төмендегі 2.10 – 2.11 суреттерде Дарбаза бентонит сазының кен орны мен зерттеу жұмысына қолданылған табиғи бейнесі көрсетілген.



Сурет 2.10 - Дарбаза бентонитінің кен орны



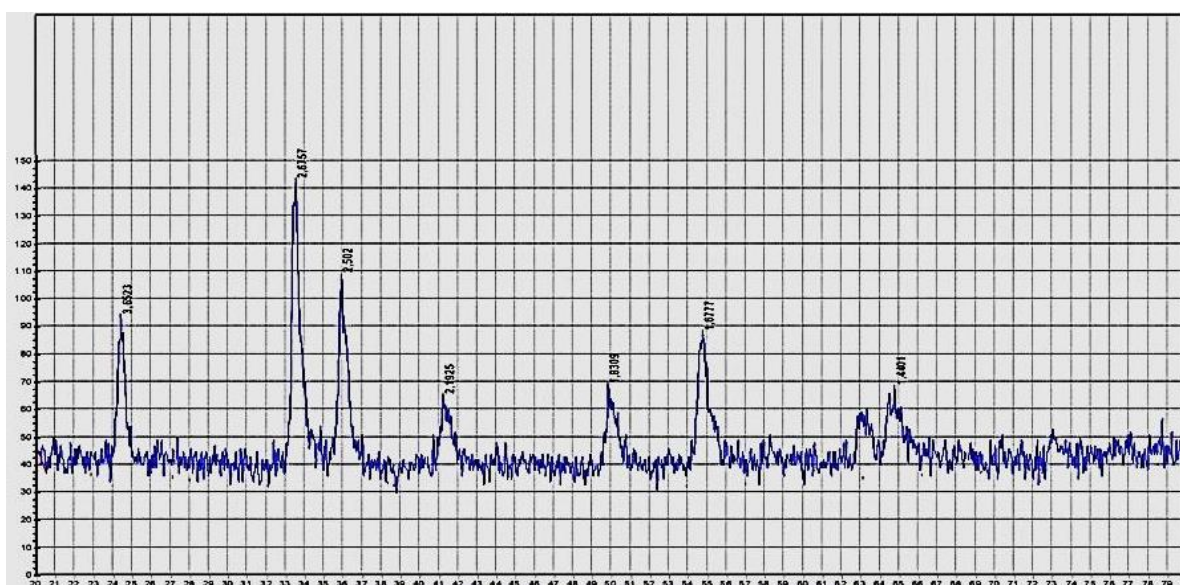
Сурет 2.11 – Бентонит сазы

Бентонит сазы сумен байланыста ісінетін сазды минерал болып табылады. Оның құрамында химиялық заттардың артық болуына қарай оның түсі сары, қоңыр, сұр, жасыл немесе көк болуы мүмкін. Бентонит сазының сипаттамасы мынадай: созылмалдылығы – сумен өзара әрекеттесе отырып, саз шамалы қысым ықпалынан кез-келген пішін қабылдай алатын массаға айналады; ісіну – сумен араласа отырып, оның көлемі ұлғаяды; сіңіру қасиеттері – қоршаған ортадан бөлшектерді, молекулаларды, иондарды жұтып және оларды бетінде ұстап қалу; отқа төзімділігі – өте жоғары температурада балқып кетпейді; бірігуі – күйдіру кезінде тас тәрізді затқа айналады [153].

Осы ғылыми жұмыс барысында қолданылған жергілікті Дарбаза кен орнынан алынған бентонит сазының химиялық құрамы төмендегі 2.2 кестеде және рентгенограммасы 2.12 суретте көрсетілген.

Кесте 2. 2 - Дарбаза кен орнынан алынған бентониттің химиялық құрамы

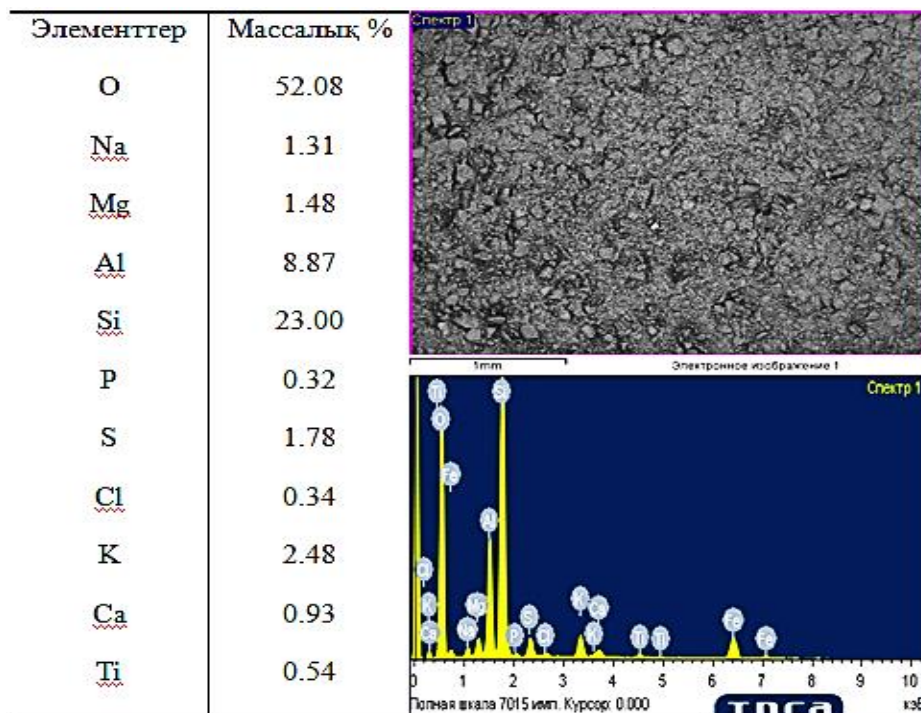
Дарбаза бентонитінің компоненттер құрамы, %									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ппп
60,51	16,06	1,95	6,43	3,03	1,27	1,2	2,41	0,12	6,92



Сурет 2.12 - Дарбаза бентонитінің рентгенограммасы

Дарбаза сазының рентгенфазасындағы талдауы саздың негізгі сипаттамалық фазалары  $d = 3,6523$  және калийдің дала шпаттарымен  $d = 2,6757$  болатын кальцийлі шпаттарын көрсетті: 2,502; 2,1925; 1,8309; 1,6777Е. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3H<sub>2</sub>O қосылымен ал,  $d=1,4001$ Е дифракционды сызықтармен сипатталады. Бентонит сазының рентгенограммасы барған сайын қарқын

алып, дифракциялық максималды фазада каолинит (К) с d тең 2,5648; 2,7726; 2,9722; 3,3170, монтмориллонит (М) 6,30; 2,62; 1,67 және полигорскит (П) с d тең 3,9279; 4,2102 екенін көрсетеді. Дарбаза кен орнынан алынған бентонит сазының микроқұрылымы мен ИК - спектр нәтижелері 2.13, 2.14- суреттерде келтірілген.



Сурет 2.13 - Дарбаза бентониттің микроқұрылымы.

Дарбаза кен орнының бентонит балшықтан жасалған үлгісінің микроқұрылымында қылшық агрегаттардың монтмориллонит тобының пайдалы қазбалары басым және  $\text{SiO}_2$ :  $\text{R}_2\text{O}_3$  қатынасы 8-10 дейін жетеді.

Микроқұрылымдық талдау нәтижесі бойынша бентонит сазының оксидтері нысанында элементтердің салмақ 60% пайыз екенін, негізгі тотықтарын ұлғайтып, ұштастыра көрсетті:  $\text{SiO}_2$  34,84-41,73;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12,14-16,06;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  8,82-11,85;  $\text{MgO}$  1,9-2,72;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,21-1,89;  $\text{K}_2\text{O}$  2,86-3,68. Бұл талдауда қосындылар далалық шпат монтмориллонитқа тән сопақша минералдар болуымен сипатталады.



Сурет 2.14 - Дарбаза бентонитінің ИК-спектрлік көрінісі.

Дарбаза бентонитінің сіңіру спектрлері  $1400\text{ см}^{-1}$  және  $1570\text{ см}^{-1}$  аумағындағы толқын ұзындықтарымен сипатталады.  $430\text{-}500\text{ см}^{-1}$  аумағындағы әлсіз интенсивті сіңіру сызықтары Si-O-Fe деформациялық тербелуін сипаттайды.  $930\text{-}1010\text{ см}^{-1}$  аумағындағы толқын ұзындықтарының тербелуі Si-O валенттік байланысына тән.  $1320\text{-}1400\text{ см}^{-1}$  аумағындағы интенсивті сіңіру спектрлері – OH тобының дифракциялы тербелісіне тән.  $3050\text{-}3230\text{ см}^{-1}$  аумағында толқын ұзындықтарының тербелісі H-OAl, H-OFe<sup>+3</sup> топтарының сіңіру спектрлерін сипаттайды. 2.15 суретте бентонит сазының қисық ДТА-сы келтірілген.



Сурет 2.15 - Бентонит сазының ДТА нәтижесі.



Бентонитті балшықтың қисық ДТА-сы 200-1200<sup>0</sup>С-та беттік және кристаллогидратты ылғалды жоюдың екі сатылы эндоэффектімен сипатталады. 200-1200<sup>0</sup>С шамасында магний және кальцийі бар минералдардың декарбонизация үрдістерін сипаттайтын орта қарқындылықты 2 эндоэффект сипаттайды.

**Бентониттердің механикалық қасиеттері.** Бентониттердің химиялық және құрылымдық-механикалық қасиеттері, құрылымының ерекшеліктері, кристалды құрылымын жүйелеу дәрежесіне, қабаттағы орын ауыстырылған катиондар санына, қабат аралық сипатына байланысты. Бентонит сазының өте маңыздылығы диспергация барысында аяқталмаған құрылымдық элементтердің пайда болу мүмкін, оларды нанобөлшектер немесе өзіндік плейтлет ретінде қарастыруға болады. Қарапайым плейтлеттердің ені мен ұзындығы бірнеше ондықтан бірнеше жүздік және қалыңдығы 1-ден 1,5 дейін Нм өлшемдері бар [154]. Дарбаза бентонит саздарының құрылымдық-механикалық қасиеттерін зерттеу барысында тұрақты кезінде құрамында 38% астам шоғыр араласқан суспензия болатынын көрсетті. Суспензия шағын серпімді шартты-сәттік деформацияны дамытып, деформацияның шартты модулінің ең жоғары көлемімен сипатталады. Электролиттерді аз мөлшерде қосқан кезде (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) суспензиялар өзінің тұрақтылығын жоғалтады. NaOH өңдеу кезінде олар өздігінен диспергациялану нәтижесінде шартты ірі серпімді деформация дамуымен сипатталады. NaOH әсерімен кристалдардың айналасында гидратты қабықшаның өсуі жүйенің серпімді деформациясының артуымен және су бергіштіктің бір мезгілде төмендеуімен бірге құрылымын пластикалық беріктігінің бірден азаюымен қатар жүреді [155-156]. Дарбаза кен орнындағы бентониттердің минералдық құрамындағы жыныс түзуші монтмориллониттің құрылымдық және кристалды химиялық ерекшеліктеріндегі айырмашылықтар түрлі генетикалық типтегі бентониттердің физикалық қасиеттерінде айырмашылықтар тудырады.

**2.5 Вермикулит шикізаты** - белгілі бір сипаты бар гидрослюд тобына жататын минералды шикізат. Оның құнды қабілеті күйдіру кезінде өзінің көлемінен 15 есе ұлғаяды. Салқындату үрдісінен кейін ісінген слюда жапырақтары арасындағы ауаның өте жұқа қабатымен көлемін сақтайды. Химиялық құрамы тұрақсыз, триоктаэдра тобына жататын құрылымдық ұясы бар магнезий – темірлі слюдаға ұқсас алюмосиликатты минерал.

Химиялық формуласы:  $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3 [(Al, Si)_4 O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$ .

Қыздырғанда шылаушын тәрізді иіліп, 15 — 25 есеге дейін ісінеді. Биотит бойынша псевдоморфозаға жатады. Түсі — қоңыр, қоладай сары, жылтырлығы шыны тектес, қаттылығы — 1 - 1,5 жіктілігі өте жетілген, меншікті салмағы — 2,4 - 2,7 күйдіргенде өте жеңілденіп, ісінеді де суға батпайды. Вермикулит тереңдігі – 40 - 90м алынады [157,158].

Төмендегі 2.16 - 2.17 суреттерде Құлантау вермикулитінің кен орны мен табиғи бейнесі көрсетілген.



Сурет 2.16 - Құлантау вермикулитінің кен орны



Сурет 2.17 - Құлантау вермикулиті.

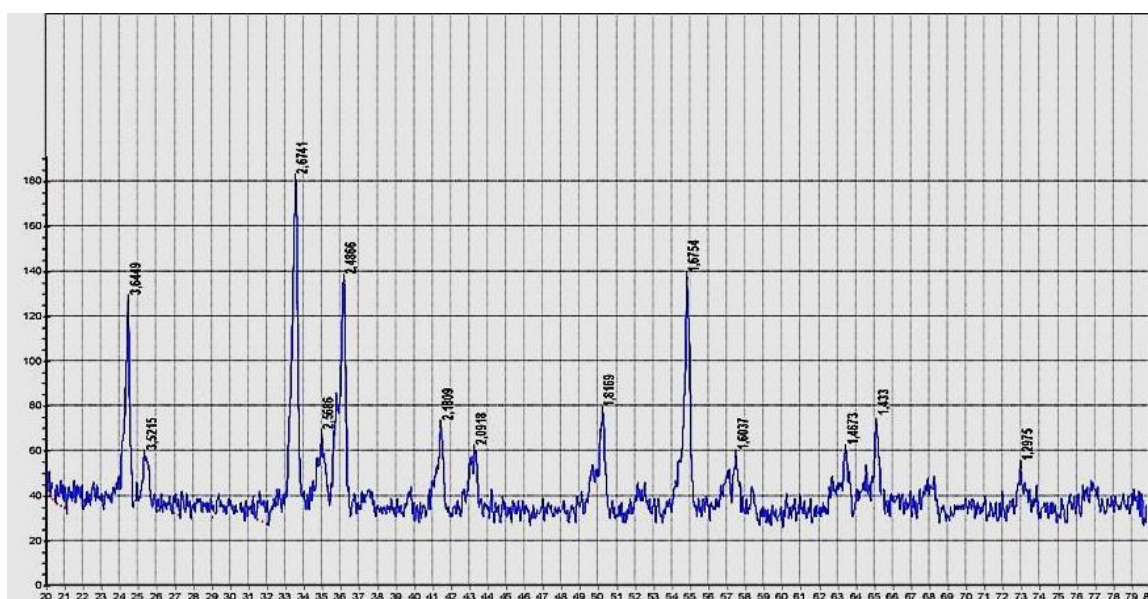
Вермикулит негізінен биотитті және флогопитті жыныстардың төмен температурада гидротермалық өзгеруінен түзіледі, кейде биотиттердің (моруынан) үгітілуінен қалыптасады. Вермикулит күйдірілген күйде жылу, дыбыс өткізбейтін материал ретінде тұсқағаз өндірісінде қолданылады [159].

ТМД елдері бойынша ең ірі, әрі келешегі бар болып саналатын Оңтүстік Қазақстан облысындағы Құлантау кен орнынан алынған табиғи вермикулит ғылыми жұмыстың зерттеу нысаны болып табылады. Қазақстанда вермикулиттің 10 кенорны анықталып, олардың 6 барланған. Ол сілтілік және габброидты сілтілік ортада жыныстардың үгітілу нәтижесінде түзіледі [160]. Құлантау массивіндегі жыныстардың минералды құрамына – вермикулит, флоготип, биотит, екінші дәрежелі – шпинель, пироксен, амфибол, мүйізді мырышты қоспалары кіреді. Вермикулиттің ісінуі - қыздыру кезіндегі су буының парциалды қысымның перпендикулярлы бағытына байланысты болады [161]. Фосфор шламдарынан фосфорды бөліп алуда сіңіру жолымен вермикулиттерді пайдалану мүмкіндігін зерттеу үшін Құлантау кен орнынан алынған сынаманың химиялық құрамы 2.3 кестеде және рентгенграммасы 2.18 суретте келтірілген.

Кесте 2.3 - Құлантау кен орнынан алынған вермикулиттің химиялық құрамы

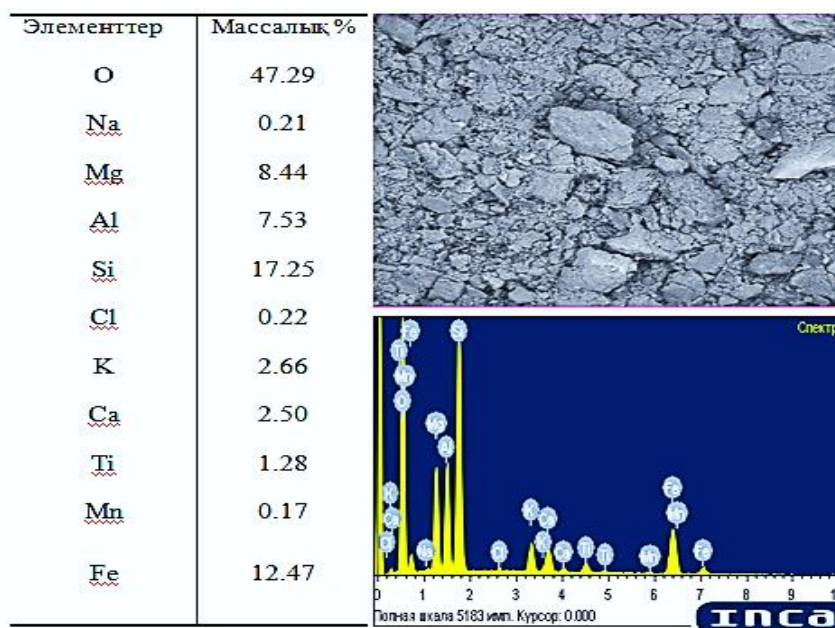
Құлантау вермикулиттің компоненттер құрамы, %									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	пп
37,65	13,2	3,42	14,72	15,31	1,81	5,16	0,41	-	8,22

2.3 кестеден Құлантау кен орындарындағы вермикулиттің негізгі компоненттерінің құрамы бойынша бір-біріне өте жақын екенін көруге болады. Бірегей қасиеттері бар вермикулит фосфорқұрамдас шламдардан фосфорды бөліп алу кезінде минералдық және органикалық қоспаларды сіңіру үшін сорбент ретінде қолданылады.



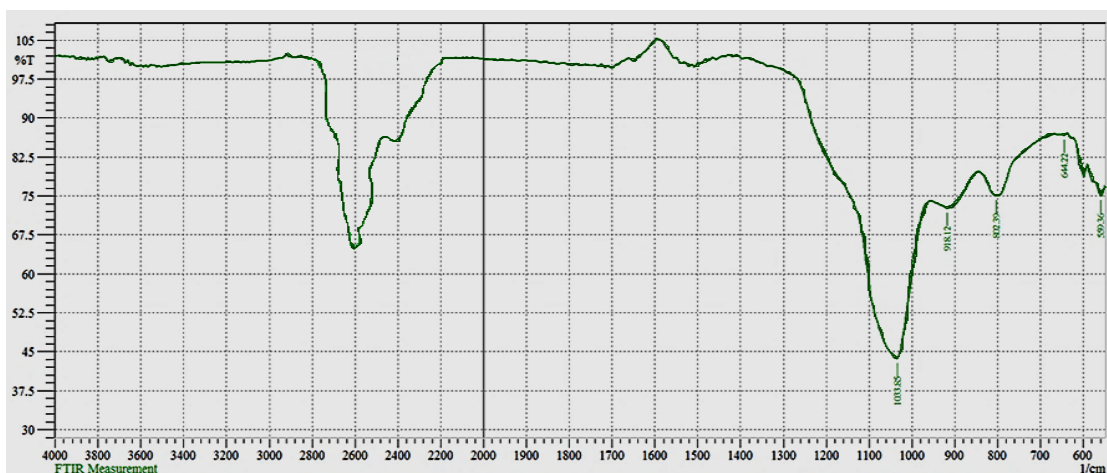
Сурет 2.18 - Құлантау вермикулитінің рентгенограммасы

Вермикулит рентгенограммасының дифракциялық максимумы каолинит, гидрагиллит және монтмориллонит жалпы құрамымен сипатталады. Бұған монтмориллониттің (М) - 3,6449; 1,5215; 2,6741; каолиниттің (К) - 2,5686; 2,4866; 2,1809; 2,0918; гидрагиллиттің (Г) – 1,8169; 1,6754; 1,6037; 1,4573; 1,433; 1,2975 максимумдарының дифракциялық мәні дәлел бола алады. Құлантау кенорнының вермикулит шикізатының микроқұрылымы мен ИК-спектрі және ДТА нәтижелері төмендегі 2.19 – 2.21 суреттерде келтірілген.



Сурет 2.19 - Құлантау вермикулитінің микроқұрылымы.

Вермикулит микроқұрылымын талдауы жоғары мазмұнмен сипатталады яғни, кремний 22,95 - 27,58, алюминий 7,85 – 10,26, калий 1,84 – 2,45, темір 5,21 - 7,22, натрий 0,60 - 1,17. Сілтілі жер металдарының мөлшері 0,62 - 1,74% диапазонында орналасқан.



Сурет 2.20 - Құлантау вермикулитінің ИК-спектрі

Құлантау вермикулиттеріне  $700-1500\text{см}^{-1}$  сіңіру аумағы спектрінің интенсивті толқындардың ұзындығы тән. Әлсіз интенсивті  $600-650\text{см}^{-1}$  және  $70-850\text{см}^{-1}$  аумағындағы сіңіру спектрлері  $\alpha$  және  $\beta$  модификациялы  $\text{Al-O}$  қосылыстарын сипаттаса, орташа интенсивті толқындар  $830-850\text{см}^{-1}$  алюмокальцийлі қосылыстың  $\text{Ca-Al-O}$  байланыстарын сипаттайды.  $980-1010\text{см}^{-1}$  аумағындағы интенсивті сіңіру спектрлері  $\text{Si-O}$  валенттік байланысы бар қосылыстарды, ал  $1380\text{см}^{-1}$  аумағы –  $\text{OH}$  тобының валенттілігін көрсетеді.

$3180-3250\text{см}^{-1}$  және  $3500-3730\text{см}^{-1}$  аумағындағы сіңіру спектрлері  $\text{O-}$  тобындағы магнийдің ( $\text{Mg}^{+2}$ ) және ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ) темірдің гидратты қосылыстарын сипаттайды. Кен орындарында вермикулитті байыту келесі технологиялық жүйеде жүргізіледі: бастапқы тұқым - ұсақтау - бос жыныстарды жою – құрғату- ірілеу сорттарына қарай классификациялау - дөрекі вермикулит шоғыры - тұтынушыларға тасымалдау [162,163].



Сурет 2.21 - Құлантау вермикулитінің ДТА нәтижесі.

Вермикулит шикізаты сыртқы беті қапталған далалық шпат және амфиболдар мен слюдадан тұратын борпылдақ шөгінділер болып табылады. Вермикулит сынамаларының қисық ДТА - сы минералдар дегидратациясы мен декарбонизациясының тиісті эндоэффектісі кезінде газ тәрізді өнімдер алуда сипатты өзгерістерге ие болады.

**2.6 Ленгірдің қиын балқитын саз - балшығы - шегендеу қуаты 0,5 - 103,9 м болатын құмтас және төрттік саздақтар, сирек темірленген саздар болып саналады. Химиялық құрамы бойынша саздар біртекті және бояғыш оксидтерінің жоғары мазмұны бар жартылай қышқыл түріне жатады. Жоғары дисперсті, отқа төзімді, біршама пластикалық саздар (желімділігінің саны 8,9 - 22,7). Қайнау температурасы  $1050 - 1100^{\circ}\text{C}$ , отқа төзімділігі  $1360 - 1580^{\circ}\text{C}$ , кептіруге сезімталдық коэффициенті 0,8 ауада шөгуі 5,8 - 11,0 %, қысу**

кезінде төзімділік шегі  $700 - 1635 \text{ кг/см}^2$ . Олар дренажды аязға төзімді құбырлар және қарапайым құбырларды, сондай-ақ, ішкі қаптау үшін плиткалар өндіру үшін жарамды. Жарықтандыру ретінде ашық түсті реңк алу үшін шихта құрамына 20 % Алексеев-каолин қосады. Сонымен қатар, саздарды фосфоритті ұсақ-түйектерді доғалдау үшін [164] пайдаланады (ұсақтау кезінде түйіршіктердің төзімділігі, кг/шт шикі 2,8 - 4,8 қыздырылған 67-123). Төмендегі 2.22 - 2.23 суреттерде Ленгірдің қиын балқитын саз - балшығының кен орны мен табиғи бейнесі көрсетілген.



Сурет 2.22 - Ленгірдің қиын балқитын саз - балшығының кен орны

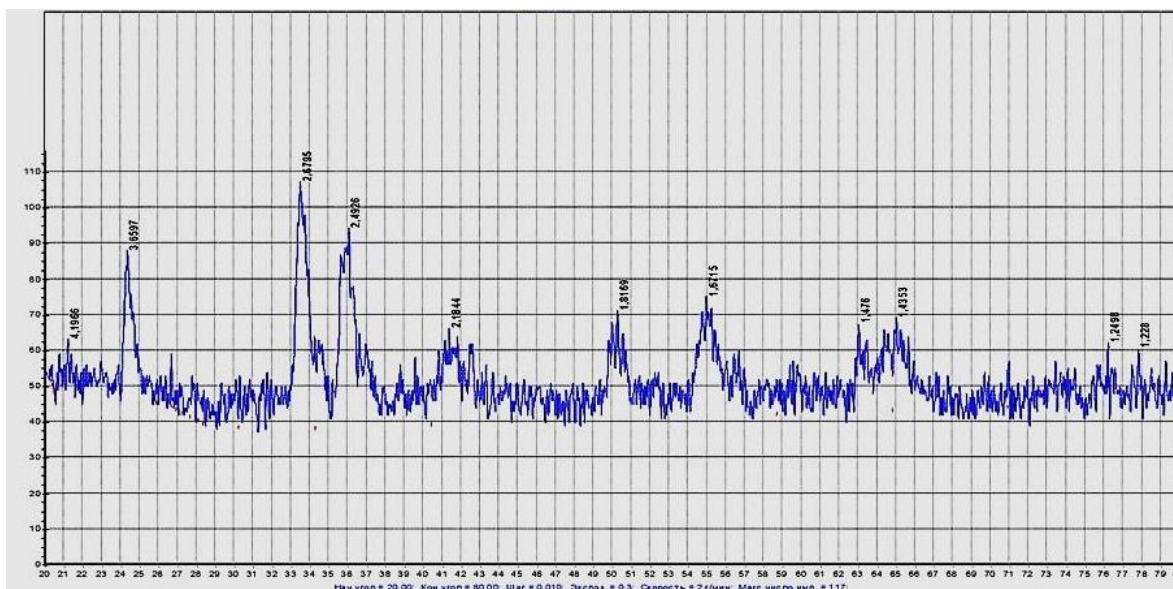


Сурет 2.23 - Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығы

Ленгір кен орындарының сазды таужыныстары географиялық орналасулары бойынша сазды түзуші минералдар мен қосалқы заттардың әртүрлі механикалық қоспалар түрінде сипатталады. Ленгір ауданындағы мономинералды коалинді саздар солтүстік және шығыс бөлігінде кездеседі, ал кварц минералды секілді қоспасы бар балшықтарды оңтүстік және батыстың кейбір бөліктерінен табуға болады [165]. Жергілікті жердің орталық бөлігінде коалинді сазды кендер кең тараған. Сіңірулік қасиеттерін зерттеу үшін Ленгір ауданының солтүстік, шығыс, оңтүстік және батыс бөліктерінен саздардың сынамалары алынды. Каолиниттерден тұратын саздар зат негізінде 5-10 м тереңдікте орналасады, ал саздардағы кейбір қасиеттердің болуы ондағы қоспа заттарының құрамымен анықталады [166]. Ленгір кен орнынан алынған қиын балқитын саз-балшықтың химиялық құрамы төменде 2.4 - кестеде және рентгенограммасы 2.24 - суретте сипатталған.

Кесте 2.4 - Ленгір кен орнынан алынған қиын балқитын саз-балшықтың химиялық құрамы

Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығының компоненттер құрамы, %									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ппп
58,29	20,76	2,17	4,16	1,59	0,52	1,16	1,40	1,29	8,56

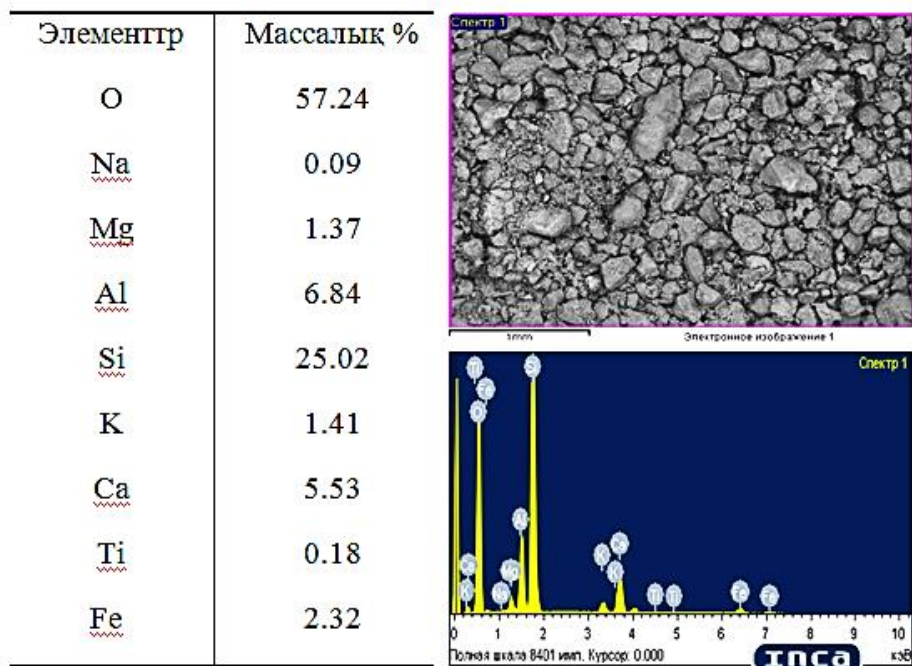


Сурет 2.24 - Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығының рентгенограммасы

Ленгір сазының рентгенфазалық талдауы көрсеткендей, сазға тән негізгі фазаларға  $d = 1,5947, 1,6622\text{\AA}$  кальцийлік далалық шпаттар мен  $d = 1,8377; 1,9875; 2,1109; 2,2202; 2,2702\text{\AA}$  калийлік далалық шпаттар жатады. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

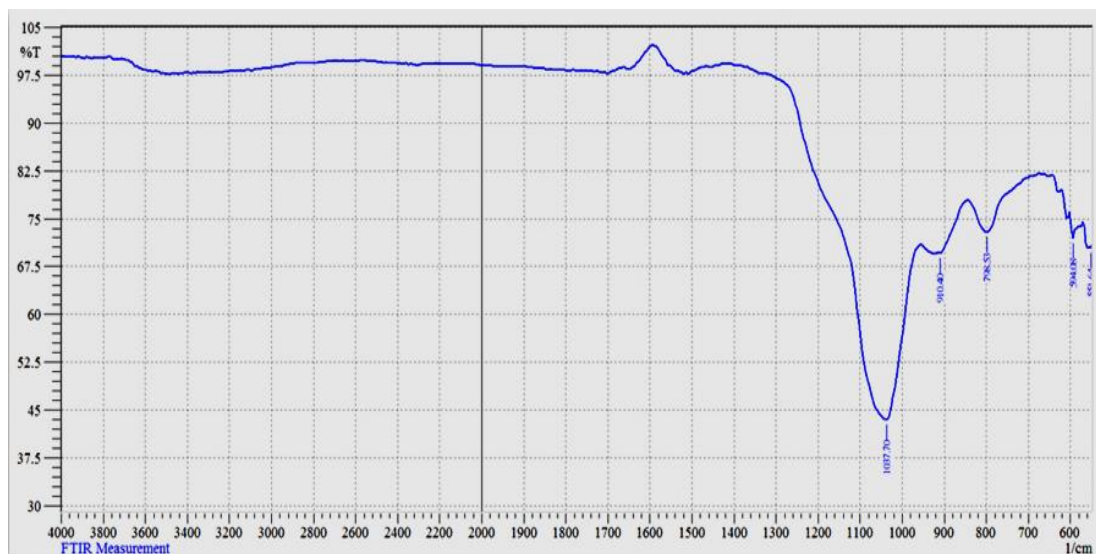
·3H<sub>2</sub>O қоспасына d=2,9913; 3,08; 4,3102; 7,039Å аралығындағы дифракциялық сызықтар бейнеленген.

2.25 - 2.27 суреттерде Ленгiрдiң қиын балқитын саз балшығының микроқұрылымы, ИК-спектрі және ДТА нәтижелері келтірілген.



Сурет 2. 25 - Ленгiрдiң қиын балқитын саз балшығының микроқұрылымы

Ленгiр кен орнындағы саздың микроқұрылымында иілген кестелер мен құрт тәрізді агрегаттардың формалары іспеттес каолиниттік ірі кристалды минералдарының едәуір санымен сипатталады. Аралық фаза ретінде бұрыс формалы ұзын призма тәріздес ашық-жасылдан жасыл-қара түске дейінгі мүйіз алдамьш минералдары болып табылады.



2.26 сурет - Ленгiрдiң қиын балқитын саз балшығының ИК-спектрі



Ленгірдің қиын балқитын саз балшығының ИК-спектрлері 750-980 см<sup>-1</sup> және 2500 - 4200 см<sup>-1</sup> аумақтағы сіңіру сызықтарының қарқынды шыңдарымен сипатталады. 560 - 810 см<sup>-1</sup> сіңіру аумағындағы толқындардың ұзындығы RC ≡ СН байланыс түрлері бар органикалық қосылыстарға, ал 1570 - 1650 см<sup>-1</sup> C = C байланыс түрлері бар қосылыстарға тән. 1100 - 1450 см<sup>-1</sup> сіңіру аумағындағы қарқынды шыңдар Si-O-Al байланыс түрлеріндегі қосылыстарға сай келеді. Сонымен қатар, 3000 - 3500 см<sup>-1</sup> сіңіру аумағында ОН тобының валенттік ауытқулары байқалады. 1050 - 1200 см<sup>-1</sup> аумағындағы дифракциялық толқындар Si-O-C, Si-O-Si байланыс түрлеріндегі кремнеорганикалық қосылыстарды көрсетеді.



2.27 сурет - Ленгірдің қиын балқитын саз балшығының ДТА нәтижесі

175-2300С Ленгірдің қиын балқитын саз балшығының ДТА қисығы эндоэффекті беттік жою және кристаллогидратты ылғалды болып келетін екі сатылы екенін сипаттайды. 790-830<sup>0</sup>С облыста 2 эндоэффекттің қарқындылығы орташа болып, декарбонизациялық үрдісі кезінде құрамында магний және кальций минералдары байқалады. Қазіргі уақытта құрамында қиын балқитын сазды кендер бар сазды минералдардың 10 астам түрі белгілі.

**Ленгір сазының минералогиялық құрамы** - кальцийлік және калийлік далалық шпаттармен, сонымен бірге гидроалюминатты қоспалармен сипатталады. Қиын балқитын жыныстардың химиялық құрамы оның минералдық құрамына, ондағы қоспалардың саны мен құрамына байланысты. Зерттеулер көрсеткендей, сазды жыныстарда химиялық талдаумен анықталатын негізгі құрамдастардың құрамы аса жоғары аралықтарды қамтиды: SiO<sub>2</sub>— 48-80 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 7—27%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және FeO — 0,5- 13,5 %; CaO 0,5-20 %; MgO — 0,3-12 %; K<sub>2</sub>O және Na<sub>2</sub>O — 0,5-7,5 [167].

Саздардың дисперстілігі төмендеген сайын құрамы SiO<sub>2</sub> артады. Бұл құбылыс әдетте саздардың құмдануына байланысты болады. Белгілі шекке

дейін дисперстіліктің артуымен  $\text{SiO}_2$  азаяды, ал полуторлы оксидтер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  және  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  артады. 1 мкм төмен саздың фракцияларында оларды әрімен қарай бөлгенде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  және  $\text{SiO}_2$  құрамдары мүлдем өзгермейді, ал  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  құрамы артады. Көпшілік жағдайларда дисперстіліктің артуымен  $\text{MgO}$  және  $\text{K}_2\text{O}$  мөлшері артады да, ал  $\text{CaO}$  мөлшері кемиді. Сазды фракциялардың дисперстілігі төмендеген сайын органикалық заттардың мөлшері арта береді [168]. Қиын балқитын саздарды күйдіру температурасын арттырған сайын сілтілік-силикатты балқыманың саны да артады.  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{R}_2\text{O}$  қатынасына сай бірінші құрамдастың пайдасына орай  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  бір бөлігі шыны фазасына өтеді, ал қалған бөлігі термиялық ыдырау өнімі ретіндегі гематитті фазаға, глауконит түрінде түзіледі. Шикізаттағы сазды минералдардың термиялық ыдырау өнімдері өздерінің ұсақ дисперстілігіне байланысты аса жоғары дымқылданғыш сілтілік-силикатты балқымамен түйісудің жоғары меншікті қабатына және аморфты кремнезем балқымаларда тез ерігіштік қабілетіне ие болғанықтан муллитизациялау нәтижесінде бөлінетін аморфты кремнезем балқымада тез еріп, қышқылға тұрақтылыққа берілген кеуектілік кезінде қажетті емес фаза ретінде болатын кристобалиттің жаппай түзілуіне әсер етеді. Қышқылға төзімді материалдар алудың әзірленген технологиясының негізгі параметрлері мынадай: шикізаттың оңтайлы құрамы – қиын балқитын саздар - 70 %, пайдалануда болған қышқылға тұрақтылар – 30 %; саз дәндерінің өлшемі – 0,5 мм және қышқылға төзімділердікі – 2 мм; қышқылға тұрақты қалдықтардың дәндік құрамы фракциялар бойынша: 1–2 мм 20%, 0,5–1 мм 30%; 0,5 мм аз - 50%, ал кірпіштерді күйдірудің максималды температурасы – 1150°C. Оларды күйдіруге кезінде фазалық өзгерістер мен физика-химиялық үрдістердің сипаттамалары, технологиялық құрамы, химиялық және минералдық құрамын зерттеу негіздеріне сай цементтеуші құрамдас ретінде Ленгир кен орнының қиын балқитын каолинитті-гидролюдалы саздары қолданылды. Кен орынның пайдалы қазбасы юра дәуіріне тән алабажақты жоғары дисперсті саздар түрінде жинақталған. Кен орынның қиын балқитын саздарын күйдіргенде түзілетін муллиттер 1100–1150°C температура аралығында ұсақ кристалды бөліністер түрінде пайда болады. Иллит пен глаукониттың кристалдық торларының жойылымы кезінде бөлінетін  $\text{R}_2\text{O}$  оксидтері айтарлықтай төменгі температураларда сілтілік-силикатты балқыма түзеді және онда басқа да құрамдастармен бірге  $\text{Al}_2\text{O}_3$  еруі жүреді [169, 170].

**Гранулометриялық құрамы.** Полиминералды тез балқушы саздардың құрамына кіретін барлық минералдарды біріншілік немесе екіншілік деп жіктеуге болады. Біріншілік минералдарға желденуге ұшыраған аналық кендер құрамына кіретін минералдарды жатқызуға болады: кварц, далалық шпаттар, слюдалар, мүйіз алдамыштар, авгиттер, граниттер, эпидот, турмалин, рутил, циркон, апатит, кальцит, доломит, серпентин, ставролит, титанит, магнетит, бетит, ангидрит, амфиболдар және т.б.; екіншілікке — желденуге үрдісі кезінде, кендердің қайта үйіндену және жаңартылуы салдарынан түзілген минералдар жатады, ең алдымен монтмориллонит, гидролюда,

гидрохлорит, вермикулит, каолинит, сонымен бірге алюминийдің сулы оксидтері, темірдің оксидтері мен гидроксидтері [171] және т.б. кіреді. Саздағы біріншілі минералдар екіншілікке қарағанда химиялық тұрғыдан тұрақты және берік минералдар жатқызылады және олар өлшемі 0,001 мм болатын сазды шикізаттардың аса ірі фракцияларында жинақталады, сонда екіншілік минералдар өте ұсақдисперсті фракциялардың негізін құрайды. Біріншілік және екіншілік минералдардың сәйкестену шекарасы ретінде 1-5 мкм өлшеміндегі фракцияларды атауға болады. Осылайша, кварц пен далалық шпаттар 5-10 мкм жоғары өлшемді фракцияларда кездеседі, ал слюдалар – бөлшектер арасында, ірілері – 1-10 мкм. Екіншілік сазды минералдар да химиялық тұрақтылығы мен физикалық беріктігі бойынша ажыратылады. Саздардың дисперстілігі мен олардың минералогиялық құрамы өте тығыз байланысты құрайды [172].

## **2-бөлім бойынша тұжырым**

Жұмыста физика-химиялық талдауларды жүргізудің заманауи әдістері қолданылды. Тәжірибе нәтижелерінің сенімділігі жалпылама мойындалған зерттеу әдістерімен қамтамасыз етілді. Ғылыми зерттеулерді жүргізу барысында қазіргі заман талабындағы техника мен технологияның талаптарына жауап беретін тәжірибелік қондырғылардың жиынтығы қолданылды.;

- Физика – химиялық зерттеулер нәтижесінде фосфор шламы кальций карбонаты, кварц, темір оксидтері, алюминий оксидтері, каолинит және т.б. минералдардан тұратыны белгілі болды;

- Алюмосиликатты шикізаттар негізінен  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  құралған және монтмориллонит минералынан тұрады;

- Дарбаза кен орнының бентониті 60% - дан жоғары  $\text{SiO}_2$  құрамымен сипатталады және негізгі минералдар дала шпаты, каолинит, монтмориллонит, полигорскит және т.б. құралғаны анықталды;

- Құлантау вермикулиті – гидрослюдалы минералдарға жатады және флоготит биотит, пироксен, амфибол және т.б. қоспалардың болуымен сипатталады;

- Ленгірдің қиын балқитын саз-балшықтарында негізінен кальцийлік және калийлік дала шпаттары кездеседі;

- Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері фосфор шламнан таза фосфорды бөліп алуға қажетті алюмосиликатты минералдардың аса құнды шикізат көзі екендігін дәлелдеді. Алюмосиликатты сорбенттердің көмегімен одан таза фосфорды бөліп алуға қолдануға болатындығын көрсетеді. Мұндай құнды шикізаттарды жергілікті кен орындарынан яғни, Дарбаза бентониті, Құлантау вермикулиті және Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығын алуға болатындығы жұмыс барысында анықталды.

### 3 АЛЮМОСИЛИКАТТЫ СОРБЕНТТЕРДІҢ ФИЗИКА - ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН АНЫҚТАУ.

#### 3.1 Сорбенттердің физика - механикалық қасиеттерін талдау.

**Алюмосиликатты минералдардың дисперстілігі.** Түйіршікті метрикалық құрамы бойынша алюмосиликатты минералды саздардың негізгі массасы ұсақ пелитті бөлшектерден тұрады. Олардың орташа өлшенген құрамы, гидротермиялық алюмосиликаттан элювиалды түрге қарай біртіндеп азаяды. Негізінен ұсақ дисперсті саздар гидротермиялық (60,2%), жанартау шөгінділері (52,0%), терригенді және коллоидтық шөгінділер (45,8%), элювиалды алюмосиликатты минералдар (38,2%) болып табылады.

Талдау нәтижелері бойынша алюмосиликатты минералды саздардың тығыздығы орта есеппен 2,50 - 3,45 г/см<sup>3</sup> дейін өзгеріп отыратынын көрсетті. Саздардың орташа тығыздығының ауытқулары 1,58 – 2,02 г/см<sup>3</sup> болса, табиғи ылғалдығы - 1,75 – 2,02 г/см<sup>3</sup>, яғни темірдің 3,0 - 5,7 % дейінгі төзімділігіне байланысты. Алюмосиликатты минералды саздардың орташа тығыздығының өзгеруі оларды жинақтаған бөлшектердің тығыздығына [173] байланысты болады. Оның құрамында органикалық заттар көп болса, соғұрлым олардың тығыздығы кем болады. Олар орташа мәнде орташа кеуекті тау жынысы ретінде сипатталады. Кеуектілік коэффициенттері 0,33 - 0,76 дейінгі аралығында, ал темірдің жоғары құрамы 5,0 дейін ауытқып отырады. Генетикалық тұрғыдағы алюмосиликаттардың кеуектілігі біркелкі емес. Олар тау жынысының түйіршіктелген және минералды құрамының ауытқуын көрсетеді. Ұсақ пелитті бөлшектер көп жерде жыныс түзуші монтмориллонит болғандықтан әрдайым артып отырады да, соған сәйкес кеуектілігі де өзгереді. Гидротермиялық алюмосиликаттардың кеуектілігі орташа 42,5% құрайды. Алюмосиликаттардың гидротермиялық түріндегі тығыздалу барысындағы бастапқы кеуектілігінің мәндері 85,0% болса, ал басқа түрлері 75,6-79,3 % құрайды [174, 175].

**Созылымдылығы.** Жоғары созылымдылық алюмосиликатты минералды саздардың компоненттеріне тән. Алюмосиликаттарда айтарлықтай кварц және оның қосылыстарының болуы созылымдылықты азайтады. Бұл 40%-дан астам кварцқұрамды құмды түйіршіктері бар алюмосиликатты минералды саздардан анық байқалады. Шөгінді алюмосиликаттардың созылымдылығының саны мен төменгі шегінің көрсеткіші бір-біріне өте жақын. Созылымдылықтың төменгі шегі немесе домалату шекарасы ылғалдылыққа сәйкес келеді, ол кезегінде алюмосиликаттардың созылмалы күйінен берік күйіне өтеді. Бұл жағдайда алюмосиликаттардың созылымдылығының төменгі шегі мәні 30,5%. Ал, созылымдылығының төменгі шегі 40,7% болғанда, оларды жанартау көзі ретінде жоғары сапалы алюмосиликаттар көрсеткішіне жатқызады [176].

**Коллоидтылығы.** Жоғары сапалы ісінетін алюмосиликаттардың коллоидтылығы 85%, гидротермиялық 86,2%, жанартау-шөгінділері 98,0%, ал генетикалық түрге жататын ісінбейтін алюмосиликаттар - 40% (теңіз 35%

және құрлықтық 44,5%) құрайды. Шөгінді және элювиалды түрдегі сілтілік жердің алюмосиликаттары орта есеппен 25%-дан аспайтын ісінумен және төмен коллоидтылықпен сипатталады [177]. Алюмосиликатты минералды саздарды растрлі электронды микроскоп көмегімен өлшегенде, каолинит бөлшектерінің мөлшері және жарылу бағытының жазықтығы 1-0,1 мк, ал қалыңдығы 0,01-0,02 мк құрайтыны анықталған. Монтмориллонит кристалдарының жарылу бағытының жазықтығындағы өлшемі айтарлықтай аз, ал қалыңдығы шамамен 0,001 мк көрсетті. Алюмосиликатты минералды саздардың әртүрлі фракциясының минералогиялық құрамын талдау кезінде мынадай қорытынды жасалынды: мөлшері 1·10<sup>-2</sup> - 5·10<sup>-3</sup> мм болатын бөлшектердің арасында әртүрлі қатынаста кварц, слюдалар, дала шпатының аз мөлшерлері бар. Сондай – ақ 5·10<sup>-3</sup>-5·10<sup>-4</sup> мм фракциялар түрлі пропорцияда, толығымен дерлік монтмориллонит тобының түрлі қайталама материалдарымен, гидросолюдті сазды минералдармен, каолинитпен және басқалармен қосылады. Алюмосиликатты саздардың химиялық құрамы температуралық интервалы (50-200°C) ісіну үрдісіне айтарлықтай әсер етеді [178].

**3.1.1 Алюмосиликатты минералдарды саздардың қышқылдық-сілтілілік және текстуралық қасиеттері.** Алюмосиликатты минералды саздардың тұтынушылық құны қыздыру кезінде оның ісініп, көлемдік массасы 0,06-дан 0,15 кг/м<sup>3</sup> дейін жеңіл кеукті материалға айналу қабілетімен негізделген. Ісінген алюмосиликаттардың бірегейлігі сіңіру үрдісінің жеңілдігі мен жоғары ылғалдылық сыйымдылығына байланысты болады. Алюмосиликаттар өз салмағынан 4-5 есе суды сіңіріп өткізе алады. Қыздыру кезінде алюмосиликаттардың ісінуі су буының шығаруымен негізделген, оның қысымы ыдырау жазықтығына перпендикуляр бағытталған. Нәтижесінде су буының күшпен әсер етуі арқасында слюда пластинкалары дамыған кеукті құрылым қалыптастыра отырып жылжиды, сондай-ақ, алюмосиликат бөлшектерінің көлемі 15-20 есеге дейін ұлғаюы мүмкін. Бірегей қасиеттері бар алюмосиликатты минералдар фосфор шламдарынан фосфорды бөліп алу кезінде механикалық және органикалық қоспаларды сіңіру үшін сорбент ретінде қолданылады [179]. Алюмосиликаттардың кеуктілігіне әсер ететін негізгі факторларға оның тығыздық құрылымы, химиялық құрамы, шикізаттың ылғалдылығы, слюда гидратациясының сипаты мен дәрежесі, сонымен қатар гидратталған алюмосиликаттардың орналасу тәртібі мен түйіршіктің мөлшері (температурасы, жылдамдығы мен термоөңдеу уақыты) жатады. Кеуктелген алюмосиликаттардың өңдеу технологиясына шикізатты кеннен өндіру мен байыту, сонымен қатар ұсақтау, қыздыру, елеу базалары жатқызылады. Алюмосиликаттарды басқа елдерде кеңінен қолданғанымен, Қазақстан нарығында шикізат ретінде жаңа материал болып табылады.

Кеуктелген алюмосиликаттарды көптеген аймақтарда қолданады, солардың ішінде:

- Топырақ тұрақтандырғыш ретінде;
- Топырақты макро және микроэлементтермен байыту үшін;
- Жылыжай және ашық топырақта арналған толтырғыш қоспа ретінде;
- Тыңайтқыштарды толтырғыш ретінде.

Осы алюмосиликаттардың сипаттамалары негізінде салыстырмалы түрде вермикулитке тоқталсақ, кеуектелген вермикулит үш түрлі фракцияға бөлінеді: үлкені (5-10 мм), орташасы (0,6-5 мм) және кішісі (< 0,6 мм): Көлемдік массасына қарай 3 түрге бөлінеді: 100, 150 және 200. Кеуектелген вермикулит бірқатар бағалы қасиеттерге ие соның ішінде ең маңыздылары:

- төменгі тығыздық - 60 - 200 кг/м<sup>3</sup> ;
- төмен жылу өткізгіштік коэффициенті 0,048 - 0,06 Вт/м-град (°C);
- отқа төзімділігі жоғары, балқу температурасы ~ 1250°C;
- 0.000014 температурасы кеңеюдің төмен коэффициенті;
- уыттылығы жоқ;
- ұзақтау, шірік емес;
- қолдану температурасы 260 °C-тан + 1200 °C-қа дейін өзгереді.

Вермикулит үшін келесі кристалхимиялық формуласы түзіліп, ұсынылған. Яғни, Бэршарду бойынша  $(\text{H}_2\text{O})_x (\text{Mg}, \text{Ca})_y (\text{Al}, \text{Fe},) (\text{Si}, \text{Al}, \text{Re}) 4\text{O}_{10} (\text{OH})_z$ ; мұндағы - z-3 0,22 - 0,36 дейін ауытқып отырады;

Ал, Грюнеру бойынша:  $22\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  теңдеуімен сипатталады [185, 186]. Вермикулиттің химиялық құрамы айнымалы %: MgO - 14-15; FeO - 1-3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3-17, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10-17; SiO<sub>2</sub> - 34-42; H<sub>2</sub>O -8-15 бар және мұндай қоспалар ретінде Ti, Ni, Zn, Cu, Na және басқалары да кездеседі. Аралас беттік және аралас қатпарланған вермикулиттердің микрокеуектерінің құрылымын 0,3-1,2 нм мөлшері аралығында қатпарлық беттер ретінде қарастыруға болады. Вермикулиттердің көлемдік катиондық алмасуы 100-150 м-экв/100г аралығында кездеседі, сол себептен олардың алмасу қабілеті өте жоғары саздар болып табылады. Кеуектелген вермикулит салмағының көлемі 75 тен 200 кг/м<sup>3</sup> дейін болады. Ірілігі бойынша кеуектелген вермикулит фракциясы +0,15-5,0 мм сәйкес келеді, бірақ басым бөлігінің (80%) - ірілігі +0,5-5,0 мм. болады. Оның толық деформациялық шегі 20-25%, серпімді - шартты түрінде - 1-ден 3%, ал зереннің морттылық көрсеткіші 2-6% аралығында болады. Кеуектелген вермикулиттің коэффициенті 4,8-11,0 шегінде ауытқиды. Ісіну коэффициентінің көрсеткіші оның гидратация кезіндегі орташа дәрежесіне тәуелді болады [180, 181].

Я.И. Френкельдің [182] іргелі ғылыми-зерттеуі негізінде және бірқатар зерттеулерді жасай отырып, дара ұсақ тесіктердің көлемін кеңейту коэффициентімен диаметрі 3-5 мм болатын алюмосиликатты саздарының түйіршіктерінің ісіну коэффициенттері есептелінді. Ұсақ тесіктерді кеңейту үрдісі аталған жылумен өңделген материалдардың нақты мөлшерінде ісінудің қарапайым актісі ретінде қарастырылды. Осылайша, егер ұсақ тесік саны материалдың бірлігі көлемінде N және әрбір ұсақ тесіктің радиусы r болса, онда ұсақ тесіктердің жалпы көлемі мына формула бойынша анықталады:

$$V_{\text{кеу.}} = 4/3\pi r^3 N \quad (3.1)$$

Ұқсастық бойынша  $K_b$  ісіну коэффициентімен термоөңдеу кезінде бір ұсақ тесікті кеңейту үрдісі коэффициентімен [183] сипатталады:

$$\xi = V_2/V_1 \quad (3.2)$$

мұнда  $V_2$  — ұсақ тесіктің соңғы, ал  $V_1$  — бастапқы көлемі.  $V_2$  және  $V_1$  шынайы кеуектілік арқылы көрсетілсе,  $K_b$  тәуелділігі ретінде алынады:

$$K_b = \xi \Pi_1/\Pi_2; \quad \xi = K_b \Pi_1/\Pi_2 \quad (3.3)$$

мұнда  $\Pi_1$  және  $\Pi_2$  — термоөңдеуге дейін және кейінгі шынайы кеуектіліктер [184]. Ұсақ тесіктің орташа радиусы:

$$r_{\text{ор}} = \sqrt[3]{3\Pi/(4\pi N)} \quad (3.4)$$

теңдеуімен [185] сипатталады. Ал, ұсақ тесіктің сыналып отырған түйіршік бірлігіндегі сандар мына формуламен өрнектеледі:

$$N = 30/(4\pi r_{\text{ор}}^3) \quad (3.5)$$

700-1100<sup>0</sup>С температурада және ұзақтығы 240 минут термоөңдеуден кейінгі химиялық құрамы, қышқыл және сілтілі қосылыстар [186] арақатынасына қарай алюмосиликатты саздардың кеуектілігі және үйінді тығыздығының сипаттамалары төмендегі 3.1 кестеде берілген.

Кесте 3.1 - Кеуектілік және қышқыл-сілтілі құрамы бойынша алюмосиликатты саздардың жіктелуі

Шикізаттар	Қышқыл және негізгі компоненттерінің мазмұны, %							Басты сомасына қышқыл мөлшері	Зертханадағы қоспасыз кеуектіліктің	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	Органикалық заттар		Тығыздық, г/см <sup>3</sup>	Кеуектілік коэфф.
Дарбаза бентониті	53	28	4,6	7,8	3,07	2,9	0,63	9,67	0,32	4,6
Құлантау вермикулиті	51	25	5,9	8,7	4,78	3,8	0,82	8,39	0,55	3,8
Ленгірдің саз-балшығы	48	29	5,91	8,47	3,92	3,83	0,87	8,21	0,43	3,3

3.1 кестеде жергілікті алюмосиликатты минералдардың қышқыл-сілтілі құрамын анықтау кезінде компоненттік мазмұны мен кеуектілік

коэффициенті бойынша Дарбаза бентонит сазы ал, тығыздығы бойынша Құлантау вермикулитінің көрсеткішінің жоғары екендігі дәлелденді.

**3.1.2 Түйіршікті метрикалық құрамдары.** Саздарды құрайтын барлық алюмосиликатты минералдарды бастапқы және қайталама деп бөледі. Бастапқыға желдетуге ұшыраған (үгітілу) жыныстың құрамына кіретін минералдар жатады. Олар кварц, дала шпаты, слюдалар, мүйізді қоспалар, авгиттер, граниттер, эпидот, турмалин, рутил, циркон, апатит, кальцит, доломит, серпентин, ставролит, титанит, магнетит, бетит, ангидрит, амфиболалар және тағы басқалары. Ал, қайталамаға – түрлі жыныстардың желдетілуі, бөлініп шығу және қайтадан жасалу үрдісінде түзілген минералдар, бірінші кезекте монтмориллонит, гидросолюд, гидрохлорит, вермикулит, бентонит, каолинит тобындағы саз түзгіш минералдар, сондай-ақ, алюминийдің су оксиді, темір оксиді және гидроксиді мен басқа да түрлері жатады [187-189]. Саздағы бастапқы минералдар қайталамаға қарағанда аса берік және химиялық құрамы тұрақты болып келеді, ол бастапқы минералдардың негізі мөлшері 0,001 мм астам сазды шикізаттың аса ірі фракциялардың топтасуында байқалады. Ал, қайталама минералдар ең ұсақ дисперсті фракциялардың негізінен құралады. Саздағы бастапқы және қайталама минералдардың топтасу шекарасы ретінде 1-5 мк фракциясын қарастыруға болады. Мысалы, кварц және дала шпаты негізінен 5-10 мк үлкенірек фракцияда топтасады, ал слюдалар - бөлшектер арасында 1-10 мк үлкенірек болады. Қайталама сазды минералдар сондай-ақ, физикалық беріктігі мен химиялық тұрақтылығы жағынан ерекшеленеді. Каолинит, мысалы, монтмориллонитке қарағанда аса берік және химиялық құрамы тұрақты, сондықтан каолиниттің кристалды бөлшектері монтмориллониттің бөлшектеріне қарағанда аз қиыршықтанады. Осыған орай сазда каолинит құрамының өсуі оның дисперстігін азайтады және керісінше монтмориллонит құрамының артуы кезінде саздың дисперстілік дәрежесі қатты ұлғаяды [190]. Бастапқы шикізат ретінде сорбенттерді алюмосиликаттар негізінде бентонит, вермикулит және Ленгір сазы шоғырын алу да ерекше қызығушылық пайда болады.

**3.1.3 Сорбенттердің гранулометриялық құрамын анықтау.** Ол үшін 10 грамм сорбент үлгісі алынып, 250 см<sup>3</sup> стаканға орналастырып үстіне тазартылған су құйылып, шайылады. Содан кейін, 10 см<sup>3</sup> сорбент 10 см<sup>3</sup> цилиндрге толтырылып, көлемі өлшенеді (V). Сорбенттің көлемін өлшеуге дейін, цилиндрдің төменгі жағы сорбент қабаты кішірейгенге дейін қатты бетіне аздап тиіп тұрады. Саңылаулар жиынтығын 2,0; 1,0; 0,5; 0,25 мм болады [191]. Елек сумен бірге суға батырылады да, сорбент астықтары толығымен фракцияланғанша (шамамен 15 минуттай) шайқалады. Алынған экрандық фракциялар дистилденген судың аз ағынымен жуылады, сонымен бірге бір мезгілде сорбентті фракциялардың жиналуын жеңілдету үшін бір бағытта жүргізілді. Әрбір фракция сумен толтырылған 10 см<sup>3</sup> цилиндрге



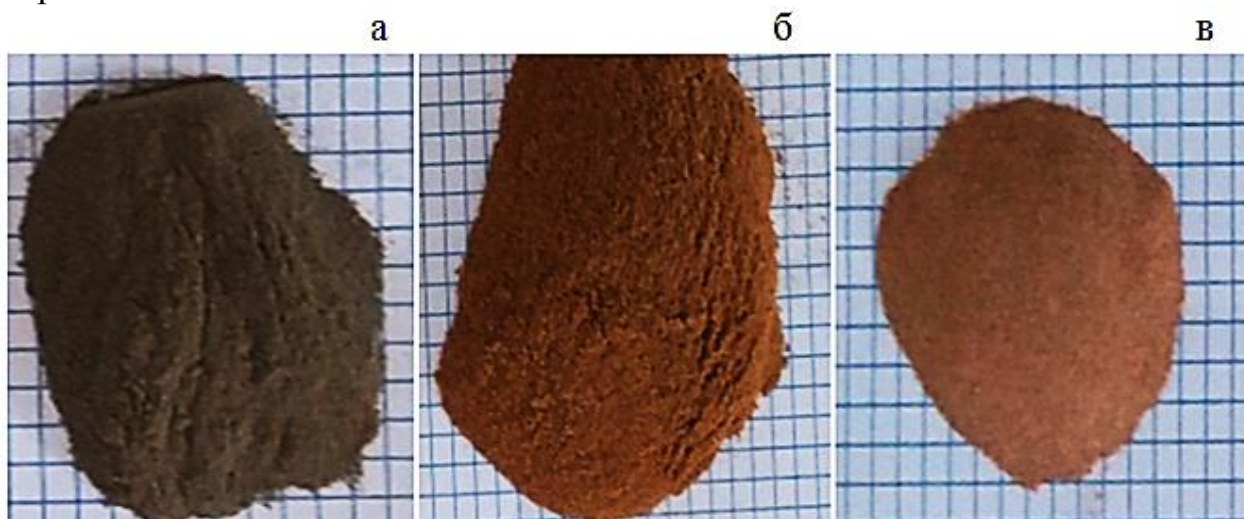
тасымалданады. Сорбентті ағаш бетіндегі цилиндрдің түбін қысып, фракциялардың ( $V_1, V_2, V_3, V_4$ ) көлемін өлшеу арқылы тығыздалады. Фракцияларды есептеу төмндегі формулаға сәйкес жүзеге асырылады:

$$X = \frac{V_1}{V} \cdot 100 \quad (3.6)$$

мұнда  $V$  - алынған сорбент көлемі,  $\text{см}^3$ ;  $V_1$  - бұл фракцияның көлемі,  $\text{см}^3$ . Сорбенттердің біркелкі емес коэффициенттері  $K$  мына формула бойынша есептелінеді [192]:

$$K = \frac{d_{80}}{d_{10}} \quad (3.7)$$

Төмендегі 3.1 суретте жергілікті кен орындарынан алынған гранулометриялық құрамын анықтауға алынған табиғи алюмосиликаттар көрсетілген.



Сурет 3.1 - Зерттеу жұмысына алынған алюмосиликатты сынамалардың үлгілері: а - Дарбаза бентониті, б - Құлантау кен орнының вермикулиті, в – Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығы.

**3.1.4 Сорбенттердің механикалық беріктігін және суға төзімділігін анықтау.** Сорбенттердің механикалық беріктігі фракциялық құрамы өзгерілгеннен кейін, яғни шайқаудан бұрын және одан кейін анықталады. Ол үшін  $10 \text{ см}^3$  сорбент алынып, оның бөлшек құрамын анықтайды. Содан кейін, барлық фракциялар бір-бірімен араластырылып, сыйымдылығы  $25 \text{ см}^3$  болатын цилиндрге орналастырылады да, үстіне  $15 \text{ см}^3$  тазартылған суға құйылады. Сорбент салынған цилиндр дірілдейтін құрылғының орнына бекітіліп, 8 сағат бойы шайқалды. Осыдан кейін цилиндрдегі сорбент көлемі өлшенеді де, сорбент сұйықтықтан бөлініп, оған бөлшек талдаулары жасалады. Фракциялық құрамының өзгеруі сорбенттің механикалық беріктігінің критерийі болып табылады. Механикалық беріктігі ( $D\%$ )

дірілдегенге дейін ( $V_1, \text{см}^3$ ), сорбент көлеміне сіңіргеннен кейін ( $V_2, \text{см}^3$ ) сорбент көлемінің қатынасы ретінде төмендегі формула бойынша анықталады:

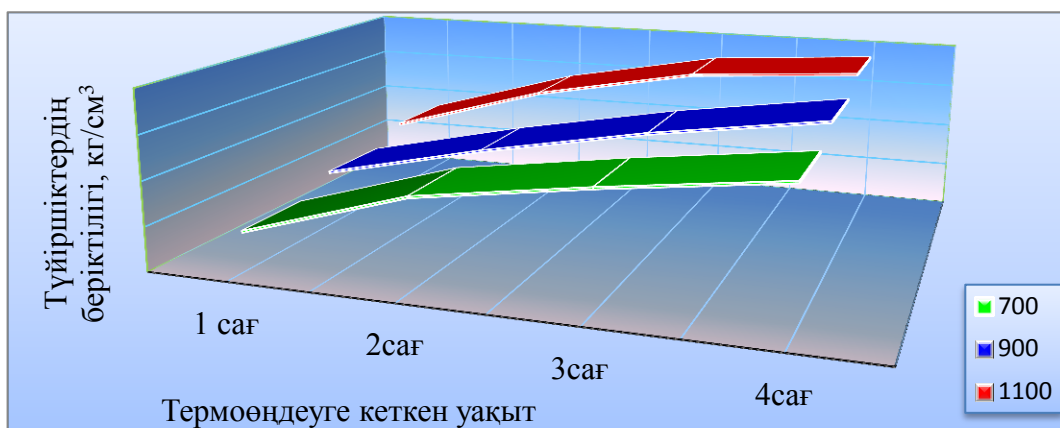
$$D = \frac{V_2}{V_1} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Сорбенттердің максималды механикалық беріктігі 673К термоөңдеу кезінде қамтамасыз етіледі [193 - 195]. Төмендегі 3.2 - кестеде сынамаға алынған шикізаттардың механикалық беріктігі мен суға төзімділігін анықтау барысында алынған нәтижелер көрсетілген.

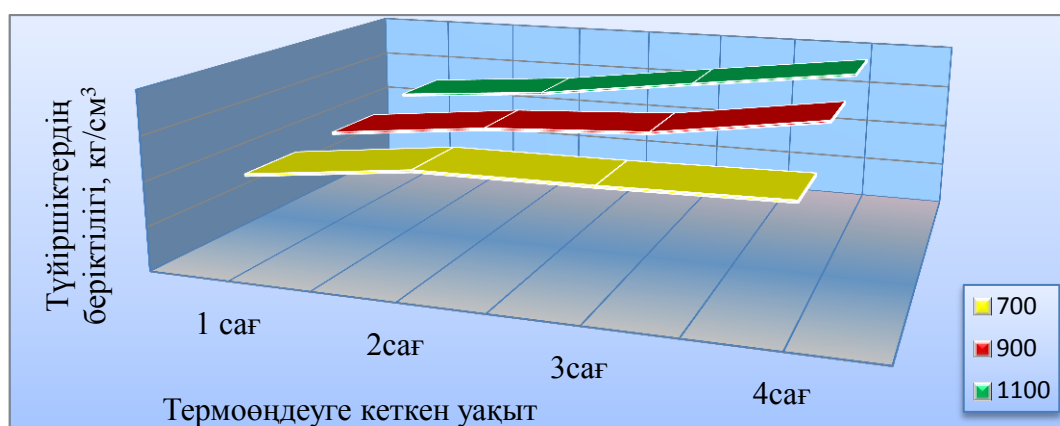
Кесте 3.2 - Сынамалардың механикалық беріктігін анықтау барысындағы сипаттамалар

Сынамалар нөмірі, №	Темп. °С	Термоөңдеуге дейінгі түйіршіктердің беріктігі кг/см <sup>2</sup>	Термоөңдеуден кейінгі түйіршіктердің беріктігі кг/см <sup>2</sup>			
			1 сағ.	2 сағ.	3 сағ.	4 сағ.
Дарбаза бентониті	700	15,18	18,25	18,87	20,32	23,60
	900		21,08	22,34	25,66	27,43
	1100		23,58	25,75	28,15	32,47
Құлантау кен орнының вермикулиті	700	0,650	1,058	1,270	1,283	1,317
	900		1,108	1,304	1,406	1,679
	1100		1,220	1,370	1,610	1,845
Ленгірдің қиын балқитын саз - балшығы	700	2,627	2,815	3,314	3,853	4,302
	900		3,212	3,575	4,437	4,785
	1100		3,421	3,723	4,862	5,730

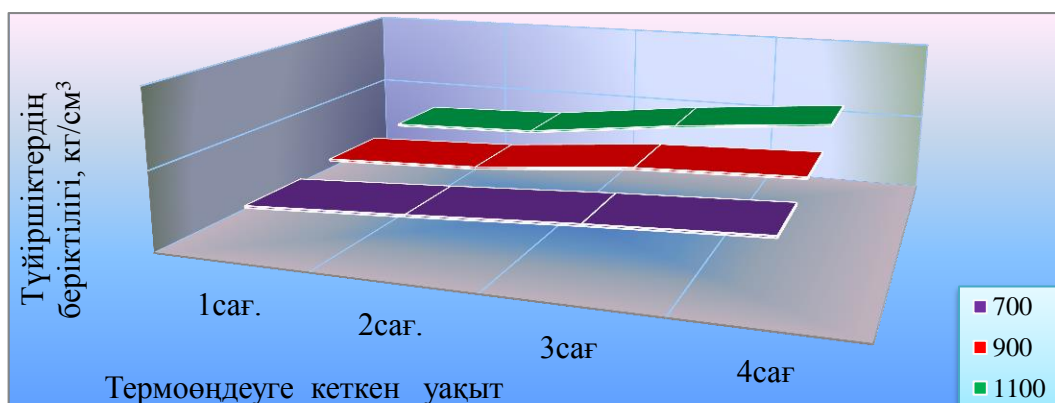
3.2 кестеде сынамалардың механикалық беріктігі анықтау кезінде алынған нәтижелер. Мұнда түйіршіктелген сорбенттердің термоөңдеуге дейін және термоөңдеуден кейінгі беріктіліктері анықталды. Екі үрдістің арасындағы айырмашылық уақыт пен температураның қатынасы барысында анықталды. 3.2 - 3.4 суреттерде сынамалардың механикалық беріктігін анықтау барысындағы, яғни беріктілігі мен суға төзімділігі нәтижесінен алынған көрсеткіштердің графикалық нәтижелері көрсетілген.



Сурет 3.2 - Дарбаза бентонитінің термоөңдеу кезінде температураның уақытқа қатынасы



Сурет 3.3 - Құлантау вермикулитінің термоөңдеу кезінде температураның уақытқа қатынасы



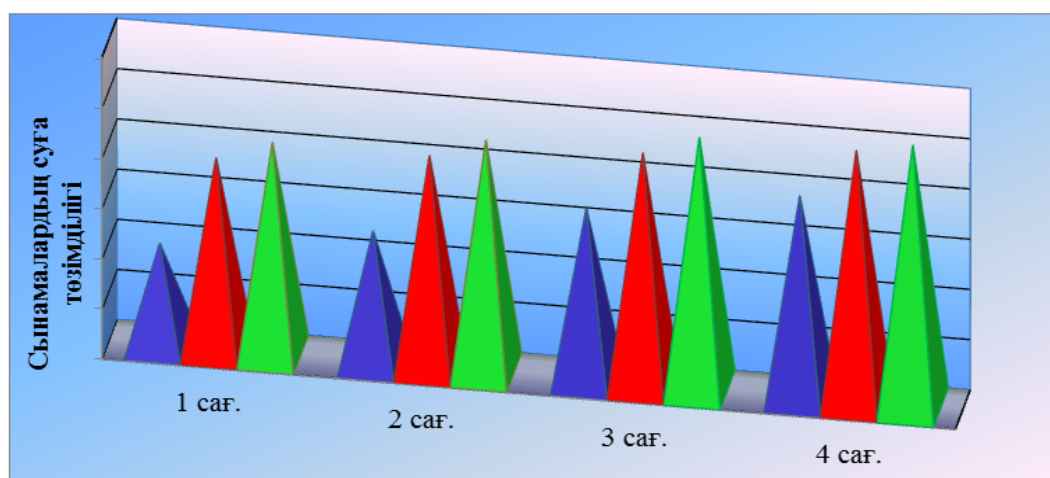
Сурет 3.4 - Ленгірдің қиын балқитын саз - балшығының термоөңдеу кезінде температураның уақытқа қатынасы

3.3 кестеде қолданылып отырған алюмосиликатты минералды шикізаттардың зертханалық талдаулар нәтижесінде алынған суға төзімділігі көрсетілген.

Кесте 3.3 - Сынамалардың суға төзімділігі.

Сынамалар нөмірі, №	Температура, °С	Термоөңдеуден кейінгі түйіршіктердің суға беріктілігі, %			
		1 сағ.	2 сағ.	3 сағ.	4 сағ.
Дарбаза бентониті	700	86	90	92	93
	900	95	95	96	97
	1100	97	98	99	99
Құлантау кен орнының вермикулиті	700	80	83	87	90
	900	89	91	93	95
	1100	91	93	95	96
Ленгірдің қиын балқитын саз балшығы	700	60	62	64	66
	900	67	68	69	71
	1100	73	76	80	85

3.3 кестедегі мәліметтерде зерттеу нәтижелерінің көрсеткіші термоөңдеу температурасының уақытқа қатынасы негізінде қолданылған алюмосиликатты минералдардың ішінде ең суға төзімділігі жоғары бентониттер екені, ал одан кейін вермикулит пен қиын балқитын саз - балшықтар екені анықталды. Төмендегі 3.5 суретте сынамалардың суға төзімділігінің өзгеруі уақытқа байланысты екені бейнеленген.



● - Дарбаза бентониті; ● - Құлантау вермикулиті; ● - Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығы.

Сурет 3.5 - Сынамалардың суға төзімділігін анықтау барысында алынған графикалық нәтижелер

Суретте 3.5 көрсетілгендей зерттелген жұмысында қолданылған сынамалардың ішінде Дарбаза бентониті ең жоғары көрсеткішке ие. Ал, Ленгірдің қиын балқитын сазының суға төзімділігі басқаларға қарағанда төмен екендігі анықталды.

**3.1.5 Сорбенттердің тығыздығын анықтау.** Тығыздық – шын және орташа деп бөлінеді. Шын тығыздықты ( $D_{ш}$ )  $v$  –материалдың саңылаусыз, яғни затпен толы кезінде анықтағандықтан “заттың тығыздығы” деп атайды. Орташа тығыздықты ( $D_0$ ) анықтағанда, көлеміне сорбенттер ішіндегі саңылауларда кіреді. Орташа тығыздықты табуда сынаманы үш рет өлшеп, оның көлемін саңылаулармен қоса анықтайды. Сусымалы материалдардың тығыздығын анықтау үшін, олардың көлемін белгілі ыдысқа стандартта көрсетілген биіктікпен толтыру арқылы табады. Ғылыми жұмыс барысында сорбенттердің шын мәніндегі тығыздығы Ле-Шателье көлем өлшегішімен анықталды. Ол үшін 200 г сынама алынып, оны диаметрі 5мм електен өткізілді. Кейінірек тұрақты температурада кептіріп, бөлме температурасында салқындалды. Осыдан кейін әрбірі 75 г болатын 2 бөлігі бөлініп алынады. Кейін Ле-Шателье құралы стандартты нөльдік белгіге дейін материал ұнтағына қатысты инертті сұйықтықпен толтырылады, яғни сумен (керосин немесе спирт болса да болады). Содан соң, сұйықтықтан бос бөлігі (нөльдік белгіден жоғары) сүзгіленген қағаздан жасалған тығынмен жақсылап сүртіліп, кейін көлем өлшегіш су температурасы 20°С болатын әйнек түтікшеге салынды. Сынау жүргізу кезінде көлем өлшегіш суда тұру қажет. Бірақ көлем өлшегіш қозғалмай тұру үшін, штативке мойнының барлық белгіленген бөлігі суда тұратындай етіп штативке бекітілгені дұрыс. Сынама бөлігі аспап құйғышқа сұйық деңгейі аспаптағы бөлімшесі 20 мл болатын белгіге көтерілгенге дейін құйылады. Ал, қалған ұнтақтар қайтып өлшеніледі. Ауаның көпіршіктерін жою үшін, құрылғыны өзінің тік осінен бірнеше рет айналдыру қажет. Аспапқа енбеген сынама қалдығы өлшеніп, барлық өлшемдер 0,01г дәлсіздікпен жүзеге асырылады [196]. Шынайы тығыздықтың екі анықтамасының нәтижелері арасындағы сәйкессіздік 0,02 г/см-ден артық болмауы тиіс. Егер үлкен айырмашылық туындаған жағдайда қайталама үшінші анықтама жүргізіліп, екі жақын мәндердің орташа арифметикалық есептеуін анықтайды. Көлем өлшегіштегі судың соңғы және бастапқы деңгейі арасындағы өзгеріс приборға себілген ұнтақ көлемін көрсетеді. Көлем өлшегішке салынған ұнтақ массасы бірінші және екінші өлшеулер арасындағы өзгешеліктерге тең келеді. Қорытындылай келе, зерттеу жұмыс барысында сынамалардың шын мәніндегі тығыздығы төмендегі формула (өшем бірлігі (кг/м<sup>3</sup>) бойынша анықталды:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (3.10)$$

мұндағы  $m_2$ —сынауға дейінгі материал ілмегі, кг;  $m_1$  - ілмеден қалған қалдық, кг;  $V$ — материал ілмесімен қысып шығарылған сұйық көлемі (көлем өлшегіштегі ұнтақ көлемі), м<sup>3</sup> [197]. 3.6 суретте - Ле-Шателье құралы бейнеленген.



Сурет 3.6 - Ле-Шателье құралы.

Жоғарыда көрсетілген тәжірибелер түйіршіктердің термоөңдеу нәтижесі бойынша механикалық беріктік пен суға төзімділіктің қажетті көрсеткіштері бар сорбенттер алуын қамтамасыз етеді. Термоөңдеуден алынған нәтижелері 3.4 кестеде көрсетілген.

Кесте 3.4 - Сорбенттердің кеуектілік қабілеттілігінің температураға байланысы

Сынамалар нөмірі, №	Температура, °С	Термоөңдеуге дейінгі түйіршіктердің диаметрі, мм	Термоөңдеуден кейінгі түйіршіктердің диаметрі, мм			
			1 сағ.	2 сағ.	3 сағ.	4 сағ.
Дарбаза бентониті	700	8-11	9-11	9-12	11-12	12-13
	900		10-12	11-13	12-15	14-17
	1100		9-12	11-14	15-17	16-19
Құлантау кен орнының вермикулиті	700	8-11	8-12	11-12	11-13	12-13
	900		9-11	10-12	11-12	12-13
	1100		10-13	12-14	13-16	15-18
Ленгірдің қиын балқитын саз балшығы	700	8-10	10-11	10-13	11-13	10-13
	900		10-12	11-13	12-13	12-14
	1100		10-12	12-13	12-15	14-16

3.4 кестеден түйіршікті сорбенттердің механикалық беріктігі мен суға төзімділігі термоөңдеу температурасына тәуелділігін көрсете отырып, кеуектіліктеріне зерттеулер жүргізілді. Көрсетілген уақыт аралығында түйіршіктердің кеуектілігі артып, көлемін ұлғайтты. Ал, осы уақыт аралығында тағы 1 сағатқа, яғни 5 сағатқа созылған кезде түйіршіктердің көлемі 4 сағаттағы кейіпінде қалды. Бұл термоөңдеудің шектік мөлшері деп

есептелінді. Мұнда механикалық беріктігіне негізінен температуралық режимнің ықпалы әсер ететінін көруге болады. Зерттеу негізінде құрылымы қатты қабатты силикаттардың сіңірулік және басқа физика-химиялық қасиеттерінің құрылымы, дисперстілігімен анықталады, ол өз кезегінде алюмосиликаттың кристаллды тордың құрылымына байланысты болады. Осыған байланысты, алюмосиликаттар микроқуысты сорбентке жатады, салмақты жазықтығын анықтау қиындау болғандықтан алюмосиликаттың гидрофильділігін бағалау үшін, суландыру жылуының берік байланысқан су көлеміне қатынасын пайдаланады. Алюмосиликаттардан алынған түйіршіктелген сорбенттердің үлгілері макро және мезокеуекті болып табылады, сонымен бірге тығыздықтың жоғары мәні мезопораның ары қарай мақсатты даму мүмкіндігін көрсетеді. Зерттелген сорбенттердің порометрикалық көлемі 0,22 - 0,37 см<sup>3</sup>/г аспағандықтан түйіршікті сорбенттерді дайындау үрдісінде мезопорды және техникалық қоспа қосу есебінен жалпы кеуектілікті ұлғайту мүмкіндігі жасалды. Сорбенттерді қолдану әрқашан белгілі бір технологиялық циклда тиімді пайдалануды барынша арттыруға бағытталған.

**3.1.6 Сорбенттердің үйінді тығыздығын анықтау.** 10 см<sup>3</sup> сыйымдылығы бар цилиндрде 5 грамм сорбент сынамалары салынады. Сынамаларды шайқап іріктеп, кейін төмендегі В (г/см<sup>3</sup>) келесі формула бойынша есептейді мұндағы m - саз массасы, г; V - балшықтың көлемі, см<sup>3</sup> [198]:

$$B = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3 \quad (3.8)$$

**3.1.7 Сорбенттердің алмасу сыйымдылығының динамикалық анықтау шарттары.** Сіңіру қабілеттілігінің динамикалық сипаттамаларынан алынған сорбенттің иондары топтарының сандары, арнайы сіңіру барысында ион алмасу реакциясына қатысады. Динамикалық әдістің негізгі маңыздылығы, бағанада орналасқан (сүзгі). Сорбенттердің оралған қабаты, қанықтыру ерітіндісі, сіңіру тепе-теңдігі қалыптасқанша иондарды сіңіреді. Ерітінді бағана арқылы өтеді, ол сіңіру қабатын құрайды, яғни жоғарғы бөлігінде сорбенттің қанықтылығы толықтырылып, содан кейін сіңіру аймағындағы бағананы төмендетеді. Алдыңғы сүзгі қабатты төменгі шекарасына жеткенде, сүзінді де пайда болған және сіңірілген ион «бұзылған жеріне» келеді. Кейінірек қабаттың үстінен жіберілген ерітінді сорбенттің бүкіл бойына таралып, толық қанықтырылады. Сол кезде сіңірілген иондар сүзгідегі және бастапқы ерітіндідегі шоғырына тең болады [199].

**3.1.8 Сорбенттердің беттік меншікті ауданын анықтау.** Алюмосиликатты минералдардан арнайы меншікті беті бар, кеуектелген сорбенттерді алу үшін термоөңдеуден өткен шикізаттар қолданылады. Мұндай алюмосиликаттардың үйілген салмағының көлемі 150-200 кг/м<sup>3</sup>

аспайды. Қыздыру кезіндегі тиімді әдіс 700 - 1100 К температурада муфель пешінде арнайы уақыты белгіленген жағдайда қыздыру болып табылады. Қыздыру сатысында ісінген өнімді алу 51-83%-ды, ол ісінудің көлемді коэффициенті - 2,5 - 8,5 құрайды. Төрмоөңдеуден өткен сорбенттердің көлемі 20 - 30 есе болады [200, 201]. Ісінген алюмосиликаттар ісіну үрдісінде көптеген қосымша тесіктердің арқасында бастапқысына қарағанда аса жоғары меншікті бетке ие болады. Сынамалардың беттік меншікті ауданын шынайы және сусымалы тығыздықтарды анықтап алғаннан кейін, төмендегі 3.7 суретте көрсетілген арнайы ПСХ-К құрылғысының көмегімен анықталды.



Сурет 3.7 - ПСХ-К құрылғысы

Төмендегі 3.5 кестеде алюмосиликаттардың көлемдік, тығыздық және меншікті бетін анықтау кезеңдерінен алынған нәтижелер көрсетілген.

3.5 кесте - Сынамалардың беттік меншікті ауданы мен тығыздығын анықтау барысында алынған нәтижелер

Сынамалар атауы	Бөлшектер көлемдік салмағы, г/см <sup>3</sup>	Бөлшектер орташа мөлшері, мкм	Тығыздық, г/см <sup>3</sup>		Беттің меншікті ауданы, см <sup>2</sup> /г
			Шынайы	Сусымалы	
Дарбаза бентониті	5,67	67,8	1,7	1,2	520
Құлантау вермикулиті	6,67	3	2	0,065– 0,130	10132
Ленгірдің саз балшығы	16,67	8,1	5	1,2- 1,7	1481

Сынамалардың беттік меншікті ауданы мен тығыздығын талдаудан алынған нәтижелердің көрсеткіші бойынша Ленгір сазының көлемдік



салмағы басым болды. Ал, сынама бөлшектерінің орташа мәндері жағынан Дарбаза бентониті, беттік меншікті ауданы бойынша Құлантау вермикулитінің сыйымдылығы жоғары көрсеткішті көрсетті.

Жергілікті кен орындардан алынған алюмосиликатты шикізаттардан алынған сорбенттердің физикалық – химиялық және механикалық қасиеттерінің талдау нәтижелерінің жалпы көрсеткіштері 3.6 кестеде көрсетілген. Ондағы нәтижелердің барысында сорбенттердің сіңіру қасиеттері жоғары екендігін көрсетеді.

Кесте 3.6 - Алюмосиликаттардың жалпы зерттеу кезеңдерінен алынған нәтижелері.

Температура, °С	Сусы малы тығыздық г/см <sup>3</sup>	Шынайы тығыздық г/см <sup>3</sup>	Ле-Шателье бойынша тығыздық г/см <sup>3</sup>		Кеуектердің жалпы көлемі см <sup>3</sup> /г		Механикалық беріктік, %	Суға беріктігі, %	Са + Mg көлемінің сыйымдылығы мг-экв/г
			Су	Бензол	Су	Бензол			
Дарбаза бентониті									
700 <sup>0</sup> С	1,13	1,60	2,73	2,57	0,25	0,21	93	98	0,39
900 <sup>0</sup> С	1,10	1,58	2,70	2,53	0,23	0,21	95	99	0,39
1100 <sup>0</sup> С	1,07	1,56	2,67	2,45	0,22	0,23	97	99	0,40
Құлантау кен орнының вермикулиті									
700 <sup>0</sup> С	0,85	1,84	2,71	2,58	0,28	0,15	98	76	0,49
900 <sup>0</sup> С	0,57	1,57	2,68	2,56	0,25	0,23	95	80	0,49
1100 <sup>0</sup> С	0,33	1,52	2,62	2,49	0,24	0,22	97	85	0,50
Ленгірдің қиын балқитын саз балшығы									
700 <sup>0</sup> С	1,23	1,34	2,79	2,39	0,46	0,36	97	93	0,41
900 <sup>0</sup> С	0,54	1,26	2,75	2,29	0,43	0,38	95	95	0,41
1100 <sup>0</sup> С	0,71	1,25	2,54	2,19	0,40	0,37	93	96	0,41

3.6 кестеде алюмосиликатты минералдардың жалпы зерттеу кезеңдерінен алынған нәтижелері бойынша әр түрлі температурада белгіленген уақыт тәуелділігіне байланысты алынған сорбенттерді салыстырмалы түрде алатын болсақ, барлық көрсеткіштер бойынша бентонит сазының жоғары деңгейде екені анықталды. Алайда, вермикулитпен Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығы да оң нәтижесін көрсетті. Физика-химиялық, механикалық зерттеулердің нәтижесінде алынған меншікті беттік ауданы бар, кеуектелген сорбенттер ғылыми жұмыстың негізгі мақсаты болғандықтан, фосфор шламынан фосфорды бөліп алуда жоғары көрсеткіш көрсетуі қажет. Осы ғылыми жұмыс барысында алюмосиликатты минералды шикізаттардан сорбенттерді алу үшін, арнайы термоөңдеуден өткен кеуектелген Дарбаза бентониті, Құлантау вермикулиті және Ленгірдің қиын балқитын саздары қолданылды. Табиғи алюмосиликаттардың негізінде ұнтақ тәріздес майдаланған және түйіршіктелген түрдегі сорбенттер алынды.

### 3.2 Қышқылды белсендіру әдісімен алюмосиликатты сорбенттердің сіңіру қасиеттерін арттыру.

Сорбенттерді белсендіру әдісінің бірнеше түрлері бар. Механикалық-химиялық әдістерге тегістеудің бірнеше түрлерін жатқызады. Химиялық белсендіру сорбенттерді орта қышқылдармен түрлі температурада өңдеу болып табылады. Адсорбенттердің бетін өзгерту әдістеріне, сіңіру-термиялық әдісі мен сорбенттердің беткі металл тұздары арқылы (мысалы  $Al_2SO_3$ ) гидрофобизациялау және түрлендіру әдісін жатқызады. Сілтілі белсендіру әдісі саздың сіңіру сыйымдылығын айтарлықтай көбейтуге, 5-6% сазды заттың шығынын азайтуға мүмкіндік береді. Белсендірудің сіңіру-термиялық әдісі саздарды алдын-ала органикалық катиондармен модификациялайды, кейін оны тесу арқылы органикалық қоспа кокс алады, ол сазды минералдың пакетін оралған жағдайда сақтайды [202].

Сазды минералдарды ыстық қышқылдармен өңдеу, олардың каталикалық және сіңіру қасиеттерінің күрт арттыратыны мәлім. Осыған байланысты ғылыми жұмыс барысында алюмосиликаттарға қышқылдық белсендіру зерттеулері жүргізілді. Қышқылдардың саз минералдарымен өзара әсер етуі туралы сұрақтар анық болмағандықтан, мәселенің теориялық және тәжірибелік қатынасында маңызды шешім қабылдау үшін ары қарай зерттеуді талап етеді. Қышқылды өңдеу кезінде алюмосиликаттардың алмасу катиондарының құрылысы мен сіңіру қасиетінің әсері зерттелінді.

Табиғи алмасу кешенін органикалық немесе органикалық емес катиондарға алмастыру алюмосиликаттың көміртектелген қарағандағы сіңіру қасиетінің елеулі артуына алып келетінін көрсетеді. Берілген тарауда, ыстық күкірт, фосфор және тұз қышқылдарымен өңдеу арқылы алюмосиликаттардың құрылысы мен сіңіру қасиетіне әсер етуі зерттелді. Қышқылмен белсендіру әдісі сорбенттердің кеуектілігін, меншікті беттік ауданын, сіңіру сыйымдылығын арттырады [203, 204]. Алюмосиликаттарды белсендіру кезінде сүзгілеу үрдісін жүргізу үшін 3.8 суретте көрсетілген зертханалық вакуум-сүзгіші қолданылды.

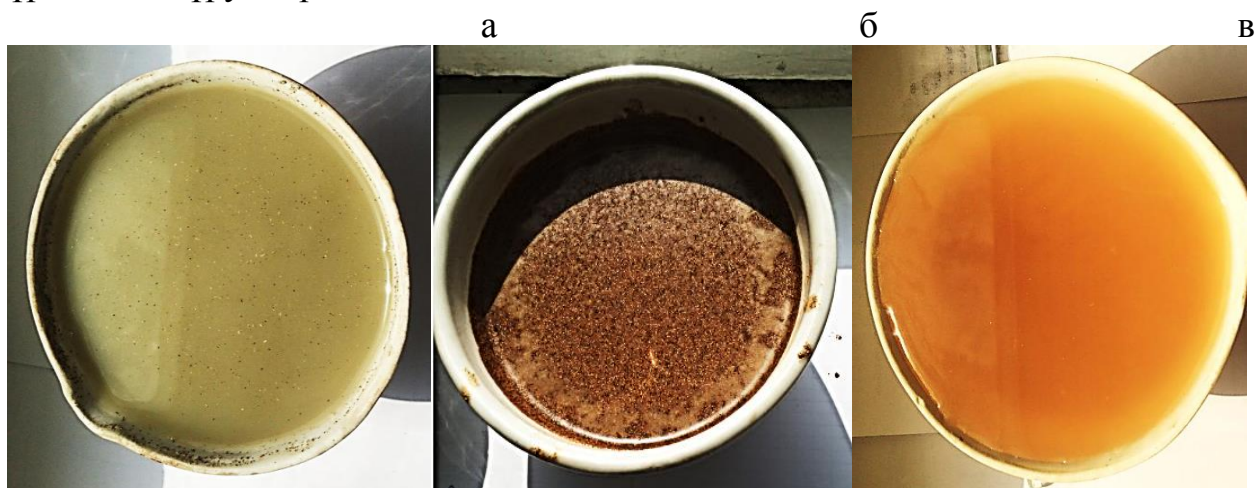


Сурет 3.8 - Зертханалық вакуум-сүзгіш

Ғылыми жұмыста қышқылдармен белсендіру кезінде қолданылатын алюмосиликатты минералды шикізаттардың әр-бірінен 300 г. алып, оларды дистилденген сумен бір қалыпты араластырып 24 сағат тұрақты ауада кептіріледі. Кейін қоймалжың қоспаларды кептіргіш пеште 60 °С - 2 сағат кептіріліп, зертханалық вакуум-сүзгіші арқылы тазартылып алынады.

Кейінірек 65°С жоғары температурада 0,1 М және 0,8 М ыстық күкірт, фосфор және тұз қышқылдарымен (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) араластырылып, 2 сағатқа құрғақ ауада қалдырылды. 2 сағатқа кейін қоспаны 3 - 4 қайтара дистилденген сумен тазалап жуып, тағы да 12 сағатқа құрғақ ауада кептірілді.

Осы зерттеулерден алынған химиялық талдау нәтижесінде белсендірілу кезінде магний, темір, алюминия оксидінің елеулі бөлігі еріп, соның арқасында үлгі құрамындағы SiO<sub>2</sub> артқаны дәлелденді. Төмендегі 3.9 суретте сынамалардың қышқылмен араластырылып, құрғақ ауада өздігінен булану үрдісінің жүруі көрсетілген.



а – Дарбаза бентониті, б – Құлантау вермикулиті, в – Ленгірдің қиын балқитын саз - балшығы

Сурет 3.9 - Сынамалардың құрғақ ауада булануы

Дайындалған сынамалар кептіріліп, диаметрі 8 - 11 мм аралығында түйіршіктелініп зертханалық муфель пешінде термоөңдеуден өткізілді. Түйіршіктерді термоөңдеу муфельді пешінде белгіленген температурада уақыт режимі бойынша жүзеге асырылды: Т = 700 - 1100 К кезінде 1 - 4 сағат аралығында.

Соңғыларын 4 сағаттың көлемінде 1100°С температурада, қатты және сұйық фазаның Қ:С = 1:5 қатынасында 25% – дық H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> белсендіріліп Қ:С = 1:10 қатынасында, сондай-ақ басқа ұқсас шарттарда, сорбенттердің құрылысы мен сіңіру қасиетіне 5,10, 15, 20, 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> әсер етуі зерттелінді. 3.10 - 3.12 суреттерде бентонит, вермикулит және Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығы сынамаларының белсендіру барысындағы нұсқалары келтірілген.



а



б

Сурет 3.10 - Бентонит нұсқалары а- белсендірілген, б-түйіршіктелген

а

б



а



б

Сурет 3.11 - Вермикулит нұсқалары а- белсендірілген, б-түйіршіктелген



а



б

Сурет 3.12 - Ленгірдің қиын балқитын сазының нұсқалары а- белсендірілген, б-түйіршіктелген

Алюмосиликаттарды ыстық қышқыл ерітінділерімен белсендіру бойынша тәжірибелік деректер негізінде, олардың қышқылды белсендіру үрдісінің кейбір заңдылықтарын атап өтуге болады. Алюмосиликаттарды белсендірілу тиімділігі деректердің кристалды құрылысының ерекшеліктеріне байланысты химиялық талдау, изоморфизм дамуы тән тетраэдриалық және октаэдриалық жағдайында күкірт жән тұз қышқылымен өңдеу кезінде қатты ыдырайтынын көрсетеді [205]. Оған окта – және тетраэдрлар дефекттерінің болуы ықпал етеді. Олар протондардың құрылымға енуін жеңілдетіп, магний оксидінің еруіне ықпал жасайды. Максимальды меншікті бетті сорбенттерді алу үшін оларды ыстық 5-25% қышқылдармен 4 сағат көлемінде өңдеу қажет. Сонда келесі сипаттамадағы адсорбент алынады:  $S_{мен.} = 300-570$  мг/г;  $\zeta_{мезо} = 2,0-2,5$  нм;  $V_s = 0,3-0,55$  см<sup>3</sup>/г. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> және HCl шоғырының артуы мезопор радиусының 4,0-7,0 нм дейін, ал шекті сіңіру көлемнің 0,4-0,75 см<sup>3</sup>/г дейін ұлғаюына алып келеді, бірақ белсендірілген сорбенттің шамалы беті 200 мг/г дейін азаяды [206-209].

Төмендегі 3.7 кестеде Қ:С=1:5 кезінде 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> алюмосиликаттардың бастапқы және өңделген үлгілерінің химиялық элементтік құрамы көрсетілген.

Кесте 3.7 - Алюмосиликаттардың бастапқы және өңделген үлгілерінің химиялық құрамы

Сынамалар	Дарбаза бенто ниті	Құлантау вермику литі	Ленгір сазы	Дарбаза бенто ниті	Құлантау вермику литі	Ленгір сазы
Компонент тер, %	Бастапқы үлгілер, %			Өңделген үлгілер, %		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,01	5,97	5,96	6,09	6,53	6,38
FeO	0,88	0,85	0,79	0,65	0,57	0,64
SiO <sub>2</sub>	37,44	37,42	37,43	64,31	65,86	64,29
MgO	23,88	23,79	23,69	4,32	4,87	4,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,23	11,27	11,35	12,15	12,17	12,11
CaO	2,10	2,15	2,19	0,35	0,84	0,75
H <sub>2</sub> O	10,98	10,95	10,65	8,72	8,63	8,05
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	1,18	1,25	1,56	0,18	0,15	0,13
Басқалары	6,30	6,35	6,38	3,23	0,38	3,19

Зерттеулер нәтижесінде алюмосиликаттарды белсендіру SiO<sub>2</sub>-нің 37,42–дан 65,86% – ға салыстырмалы түрде артуымен сипатталады. Бұл көлемде белсендірілген үлгідегі MgO көлемі, басқапты түрімен салыстырғанда 23,88–4,32% дейін төмендеді.

Белсендірілген алюмосиликаттардың шамамен 18–20 бөлігі сіңірулік және конституциялық су болса, онда алюмосиликаттардың белсенділігі таза кремнизиді алуға мүмкіндік береді [210]. Шламды сіңіру кезінде,

алюмосиликат қуыстарының өлшемі өзгеріп тұратын майда қуысты сорбент ретінде қарастыру қажет. Күкірт қышқылымен белсендіру үрдісінде алюмосиликаттардың майда қуысты сіңірулік құрылымы жартылай немесе толығымен жойылып, қуыстарында анағұрлым үлкен адсорбенттер пайда болады.

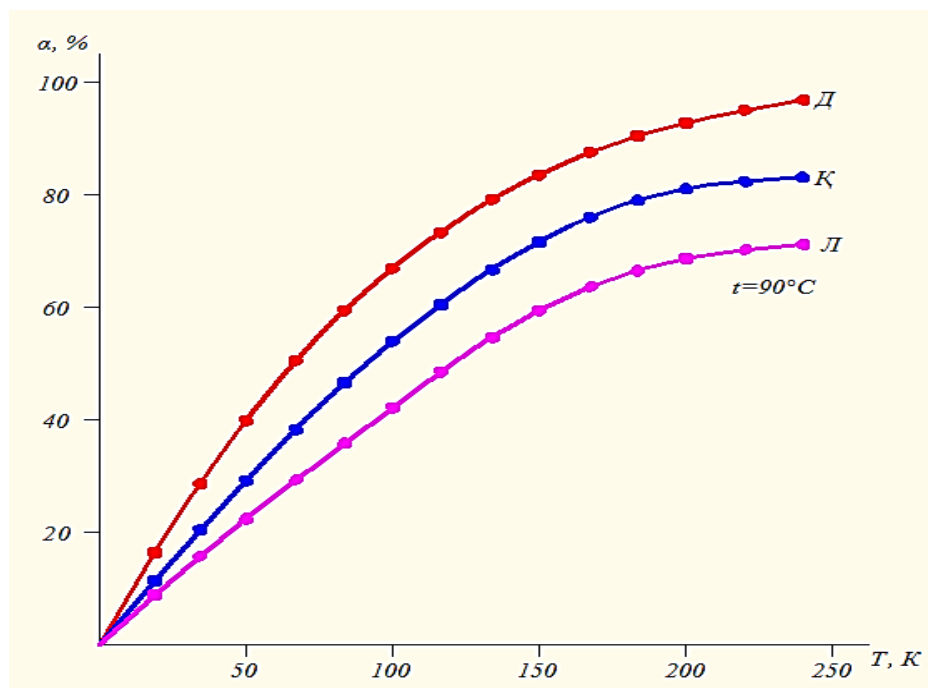
Қышқылды белсендіру қуыстығы дамыған сорбенттерді жасау үшін, кеңейтетін құрылымдық ұясы бар минералдарды таңдауда маңызды. Қуыстығы дамыған сорбенттерді қалыптастыру кезінде, алюмосиликаттардың бастапқы құрылымының толық немесе жартылай ыдыраған элементтері арасында аморфты фазаның жіңішке қабатының болуы маңызды рөл атқарады. Соңғысы, алюмосиликаттардың үш қабатты пакетінің ретсіз араласуына алып келеді және қуыстардың ашық жүйесін туындатады.

Белсендірудің бірдей шарттарында кеңейтілген құрылымдық ұясы бар алюмосиликаттардың ыдырауында октаэдриалық катиондар  $Fe^{3+}$ , әсіресе  $Mg^{2+}$  торында көп болады.  $Mg-O$  және  $Fe-O$  байланыстары,  $Al-O$  қарағанда әлсіздеу, және сәйкес оксидтер, алюмосиликаттарға күкірт және тұз қышқылы әсер еткенде бірінші кезекте шайылады.

Алюмосиликаттарды 25% күкірт және тұз қышқылымен белсендіру кезінде триоктаэдриалық толық бұзылуы осымен түсіндіріледі [211-213]. Сонымен, зерттеу негізінде құрылымы қатты қабатты алюмосиликаттардың сіңірулік және басқа физика-химиялық қасиеттерінің құрылымы, дисперстілігімен анықталады, ол өз кезегінде алюмосиликаттардың кристалды тордың құрылымына байланысты болады. Осыған байланысты, алюмосиликаттар микроқуысты сорбентке жатады, мұнда салмақты жазықтығын анықтау қиындатылған. Сондықтан алюмосиликаттардың гидрофильділігін бағалау үшін, суландыру жылуының берік байланысқан су көлеміне қатынасын пайдаланады [214].

Қышқылды белсендіру кезінде алмасу катиондарының құрылысы мен сіңіру қасиетіне әсері зерттелді. Ыстық қышқылмен сынамаларды өңдеу олардың салмақты жазықтығы мен ауыспалы қуыс көлемінің артуына алып келеді. Рентген талдау әдісімен алюмосиликаттарды ыстық күкірт және тұз қышқылымен өңдеу кезінде аморфты кремнеземнің пайда болуы дәлелденді.

Алюмосиликаттарды техникалық силикагель алу үшін қолдануға болады. Себебі 20–25% оны қышқылдар ерітіндісімен белсендіру кезінде, оның торы толығымен ыдырап, таза кремнизидің пайда болатыны дәлелденген. Төмендегі 3.13 суретте салыстырмалы түрде алынған сынамалардың белсендіруден кейінгі көрсеткіші бейнеленген.



Д - Дарбаза бентониті; К - Құлантау вермикулиті; Л - Ленгірдің қиын бақитын саз-балшығы.

Сурет 3.13 - Белсендірілгеннен кейінгі сынамалардың 90<sup>0</sup>С – дегі өсу дәрежесі.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде химиялық белсендіру арқылы сорбенттердің сіңіру сыйымдылығы арттырылды, ал аталған белсендіру әдісінің кемшілігіне мынаны жатқызуға болады: сазды заттардың үлкен шығындары (25-35%), сорбенттің механикалық беріктігінің бірден азаюы және қышқыл ағын судың түзілуі [215]. Алюмосиликаттарды белсендіру және модификациялау үшін беттік гидроксильді топтарды алмастыру, түрлі органикалық радикалдарға көлемді алмасу, термиялық және өндеудің басқа да түрі жүргізіледі. Сазды минералдарды ыстық қышқылдармен белсендіру олардың каталитикалық, сіңіру және ағартқыш қасиеттерінің артуына алып келеді.

### 3.3 Алюмосиликатты шикізаттардан алынған сорбенттер үрдісін математикалық модельдеу.

Фосфор шламдарынан фосфорды бөліп алу үшін пайдаланылатын сорбенттерді алудың технологиялық режимін әзірлеу кезінде сорбенттер агрессивті ортада жұмыс істеу үшін олардың қасиеттерінде тұрақты болу керек екендігін ескеру қажет. Сондықтан, ең алдымен олардың механикалық және суға беріктілігі жоғары болу керек. Тергеу үрдісі негізінде күшті және суға төзімді түйіршікті сорбент дайындау үшін жергілікті кен орындарынан алынған, яғни Дарбаза бентониті, Құлантау вермикулиті және Ленгірдің қиын балқитын саз-балшықтары сияқты алюмосиликатты минералдар қолданылды.

Осы минералдардан түйіршікті сорбенттер алу үшін бірнеше сатыдан тұратын сорбенттерді дайындау әдісі жасалынды. Онда бірінші кезеңде шикізаттар кептіріліп, механикалық қоспалардан тазартылды. Кейін шикізаттар байланыстырғыш технологиялық қоспалармен араластырады [216]. Алынған сорбенттердің түйіршіктеріне термоөңдеу жүргізіліп, кептіріледі. Дайын болған түйіршікті сорбенттерге термоөңдеудің температурасы арқылы уақыт көрсеткішіне қарай, механикалық беріктігі мен суға төзімділігін анықтау үшін зерттеулер жүргізіледі. Қарастырылып отқан екі фактор, яғни термоөңдеу температурасы мен сол үрдісті жүргізу уақыты. Сондықтан, бұл деректерді өңдеуде алғашқы әдіс екі факторлық талдау болып табылады. 3.8 кестесіндегі деректерге сүйене отырып, осы әдісті пайдалану мүмкіндігін талқылайық. Демек, бұл бөлшектердің беріктілігіне (түйіршіктер) (белгісі) температураның әсерін (фактор А) және термоөңдеу уақытының (фактор В) әсерін тексеру қажет. Ол үшін екі факторлық дисперсия талдауы жүргізіледі.  $A = 0,05$  жағдайда А және В факторларының әсері туралы гипотезаны және олардың комбинациясының әсерін тексереміз. Мәліметтер 3.8 кестеге көрсетілген.

Кесте 3.8 - А және В коэффициенттерінің мәндері

№	B1	B2	B3	B4
A1	2.815	3.314	3.853	4.302
A2	3.212	3.575	4.437	4.785
A3	3.420	3.723	4.862	5.730

Екі факторлы талдау шарттарына сәйкес В факторының бөлінуі бір қалыпты болу керек. Ықтималдық функциясы Гаусс функцияларының формасында болуы тиіс. Бірақ осы шарт В факторы бөлуде ұсынылған жұмыс кестесінде орындалмаса, математикалық модельдердің тәжірибелік-статистикалық әдістері арқылы математикалық үлгілердің құрылысы қысқаша қарастырылады. Өлшеу нәтижесінде бір өлшемнің екінші деңгейдегі тәуелділігі 3.9 кестеде келтірілген.

Кесте 3.9 - Тәжірибелік тәуелділік

Тәжірибе индексі	1	2	.....	$n$
Кіру параметрі, $x$	$x_1$	$x_2$	.....	$x_n$
Шығу параметрі, $y$	$y_1$	$y_2$	.....	$y_n$

3.9 кестеден аналитикалық түрінде берілген реттеу қателігін бағалайтын эмпирикалық формуланың әдісін табу керек. Нүктелерде берілген типтің



функциясын  $y = f(x)$  кестедегі амалы арқылы мағынасы қарастырылады. Іс-жүзінде жақындамалы функцияның көрінісін көзбен де анықтауға болады. 3.9 кесте бойынша функцияның нүктелі графигі сызылып, кейін нүктелердің дұрыс орналасуын көрсететін қисық өткізіледі.  $f(x)$  функциясының оңтайлы параметрлерінің нұсқаларын табу үшін жақындамалы функциясы келесі формуламен анықталады.

$$y=f(x, k, b) = kx + b \quad (3.10)$$

мұндағы  $k$  және  $b$  ретінде анықталады:

$$k = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}; \quad (3.11)$$

$$b = \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n y_i - k \sum_{i=1}^n x_i) \quad (3.12)$$

Екі өлшем арасындағы тәуелділікті анықтайтын формуланы [217] тауып келтіру үшін, тәуелділіктің сызбасы сызылады. Сызылған график, белгілі формулалар бойынша сызылған графиктермен салыстырылып, параметрлер санын қамту арқылы (коэффициенттер, дәрежелік көрсеткіштер, т.б.), қисықтың пішіні өзгертіледі. Формула өте күрделі болып көрінбеуі үшін, параметрлер саны көп болмау керек. Параболалық тәуелділікті анықтайтын үш параметрлер  $f(x)$  қалдықты функцияның ішінара туындыларын нөлге теңестіру арқылы квадраттық тәуелділік шартынан алынады. Қалдық мүшенің барлық жеке туындылары нөлге теңестіріледі:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial c} = 0 \quad (3.13)$$

Математикалық есептеулер арқылы, келесі жүйені аламыз:

$$a \sum_{i=1}^n x_i^4 + b \sum_{i=1}^n x_i^3 + c \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 y_i \quad a \sum_{i=1}^n x_i^3 + b \sum_{i=1}^n x_i^2 + c \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad (3.14)$$

$$a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i + cn = \sum_{i=1}^n y_i \quad (3.15)$$

жүйесі арқылы, іздестірілген функцияны табамыз:

$$y = f(a, b, c, x) = ax^2 + bx + c \quad (3.17)$$

Ол үшін регрессиялық талдауды стандартты EXCEL бағдарламасы қолданылады [218-220]. Тәжірибелі деректерді өңдеу барысында сандық есептеулермен эмпирикалық коэффициенттердің, қате алшақтықтары мен дисперсия есептері MNK Паскаль тіліндегі бағдарлама көмегімен жүзеге асырылады (А қосымшасы). Анық болу үшін, MNK бағдарламасының көмегімен іске асырылады.

**Сынамалардың механикалық беріктігі бойынша мәліметтерді статистикалық өңдеу.** Қосымшадағы бағдарламаны қолдану үшін, 3.10 кестедегі мәліметтерді жеке жағдайлар үшін бөліп жазамыз. Мысалы  $t = 700^{\circ}\text{C}$  болғанда Ленгірдің қиын балқитын саз-балшығы үшін термоөңдеуден кейінгі түйіршіктердің механикалық беріктігі уақытқа байланысты төмендегідей болады:

Кесте 3.10 -  $t = 700^{\circ}\text{C}$

Термоөңдеу уақыты, сағ.	1	2	3	4
Түйіршіктердің термоөңдеуден кейінгі беріктігі, $\text{г/см}^3$	2.815	3.314	3.853	4.302

Қосымшадағы бағдарламаны қолдана отырып, тәжірибеден алынғандарды алгоритм бойынша өңдеп, шыққан нәтижелер жүйелі түрде төмендегі кестеге ендіріледі. Мысалы, мұнда Дарбаза бентониті үшін  $900^{\circ}\text{C}$  градустағы алынған нәтижелер көрсетілген. Бағдарламалық жасақтаманы пайдалану алгоритмде тәжірибелік деректерді өңдеу сызықтық функцияның коэффициенттерін есептеу нәтижелерін жүйелеуге және дисперсияға қол жеткізеді. 3.11 кестенің мәндеріне сүйене отырып, сызықтық және квадраттық функциялардың теңдеуін құрастырып алуға мүмкіндік туады.

Кесте 3.11 - Сынамалардың механикалық беріктігі үшін сызықтық функцияның коэффициенттері және дисперсиялары

Тәжірибелердің реті	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Сызықтық функция коэффициенттері		Дисперсиялар	
		$k$	$b$	$S_{\text{кал}}^2$	$S_{\text{оп}}^2$
Дарбаза бентониті	700	1.7500	15.8850	0.6069	15.3125
	900	2.2370	18.5350	0.2389	25.0208
	1100	2.9070	20.2200	0.4328	42.2532
Құлантау вермикулиті	700	0.0790	1.0345	0.0034	0.0312
	900	0.1815	0.9205	0.0017	0.1647
	1100	0.2115	0.9825	0.0008	0.2237
Ленгірдің қиын балқитын саз балшығы	700	0.5000	2.3210	0.0005	1.2500
	900	0.5581	2.6070	0.0171	1.5574
	1100	0.8069	2.4165	0.0470	3.2554

$$f(x) = kx + b \quad f(x, k, b) = a_0 x^2 + a_1 x + a_2 \quad (3.18)$$

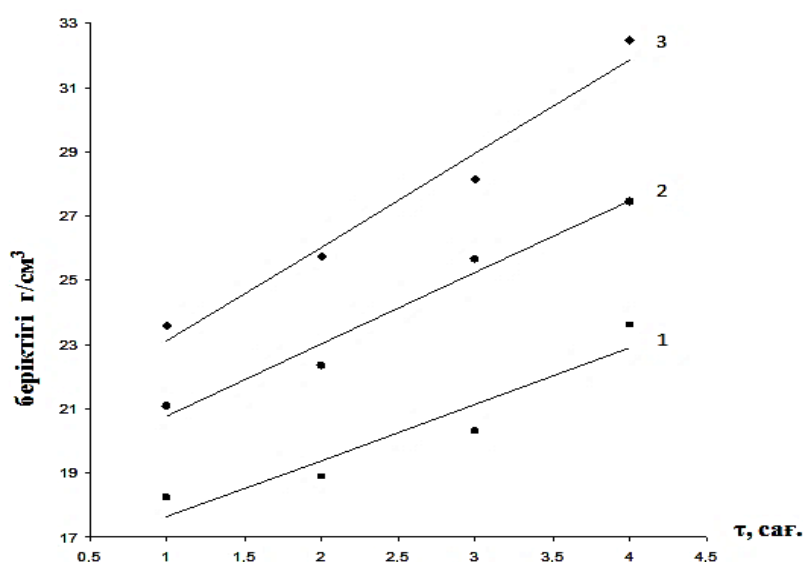
$$f = ax^2 + bx + a_2 \quad f = a_0 x^2 + a_1 x + a_2 \quad (3.19)$$

Квадраттық функцияның және дисперсия коэффициенттерінің [221] есептік мәндері 3.12 кестеде келтірілген.

Кесте 3.12 - Сынамалардың механикалық беріктігі үшін квадраттық функцияның коэффициенттері және дисперсиялары

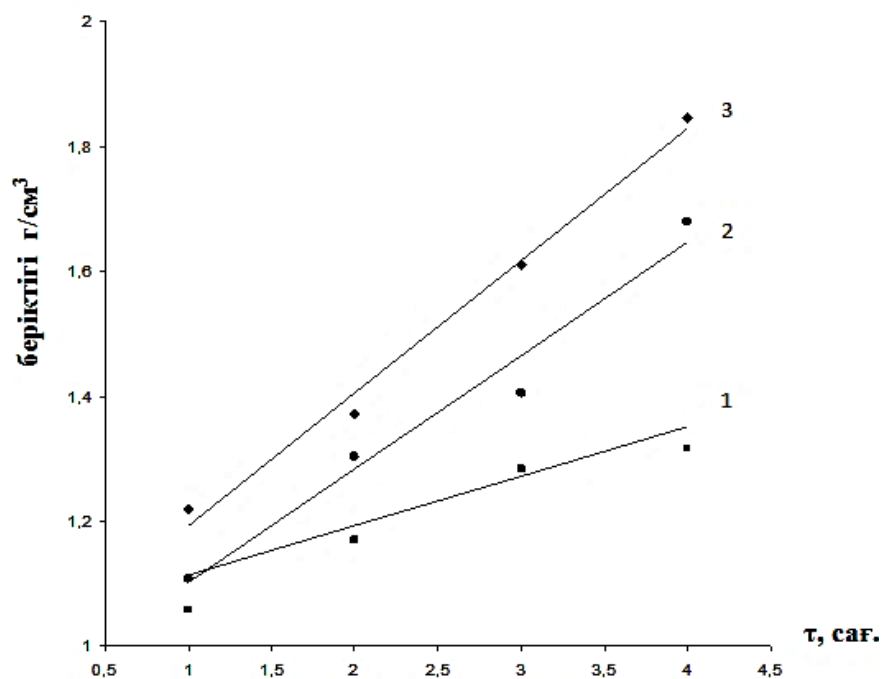
Тәжірибелердің реті	Температура, °С	Квадраттық функция коэффициенттері			Дисперсиялар	
		$a_0$	$a_1$	$a_2$	$S_{ост}^2$	$S_{cp}^2$
Дарбаза бентониті	700	0.4453	-0.4667	18.1017	0.1233	16.0987
	900	0.0850	1.6120	18.9600	0.3294	25.0497
	1100	0.3583	1.1153	22.0117	0.1356	42.7669
Құлантау вермикулиті	700	-0.0297	0.2273	0.8862	0.0017	0.0035
	900	0.0128	0.1173	0.9817	0.0018	0.1654
	1100	0.0142	0.1407	1.0533	0.0003	0.2245
Ленгірдің қиын балкитын саз балшығы	700	-0.0083	0.5417	2.2793	0.0005	1.2500
	900	-0.0025	0.5706	1.8410	0.0257	1.5574
	1100	0.0942	0.3361	0.9860	0.0351	3.2909

Өңделетін деректер негізінде зерттелетін үлгілердің беріктігінің графикалық тәуелділігі уақыт пен температура бойынша белгіленеді (3.14 – 3.16 суреттер).



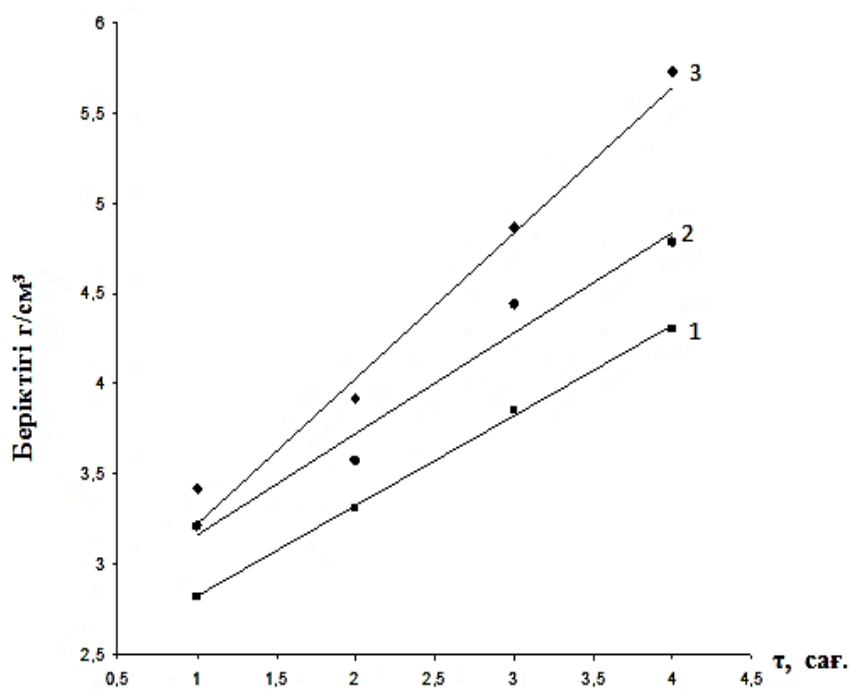
1 –  $t=700^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $t=900^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $t=1100^{\circ}\text{C}$ .

Сурет 3.14 - Дарбаза бентонит сазы үшін әртүрлі температураларда термоөңдеу кезінде түйіршіктердің беріктілігінің уақытқа тәуелділігі



1 –  $t=700^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $t=900^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $t=1100^{\circ}\text{C}$ .

Сурет 3.15 - Құлантау вермикулиті үшін әртүрлі температураларда термоөңдеу кезінде түйіршіктердің беріктілігінің уақытқа тәуелділігі



1 –  $t=7000^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $t=9000^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $t=11000^{\circ}\text{C}$ .

Сурет 3.16 - Ленгір сазы үшін әртүрлі температураларда термоөңдеу кезінде түйіршіктердің беріктілігінің уақытқа тәуелділігі:

**Сынамалардың суға төзімділігі бойынша мәліметтерді статистикалық өңдеу.**

Сынақ үлгілерінің судың төзімділігі бойынша тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері 3.13 кестеде келтірілген.

Кесте 3.13 - Сынамалардың суға төзімділігі

Сынамалар нөмірі, №	Темпе- ратура, °С	Термоөңдеуден кейінгі түйіршіктердің суға беріктілігі, %			
		1 сағ.	2 сағ.	3 сағ.	4 сағ.
Дарбаза бентониті	700	86	90	92	93
	900	95	95	96	97
	1100	97	98	99	99
Құлантау вермикулиті	700	60	62	64	66
	900	67	68	69	71
	1100	73	76	80	85
Ленгірдің қиын балқитын саз балшығы	700	80	83	87	90
	900	89	91	93	95
	1100	91	93	95	96

Сызықтық функцияның есептелген коэффициенттері және зерттелетін үлгілердің судың кедергісіне сәйкес дисперсиясы 3.14 кестеде келтірілген.

Кесте 3.14 - Сынамалардың суға төзімділігі үшін сызықтық функцияның коэффициенттері және дисперсиялары.

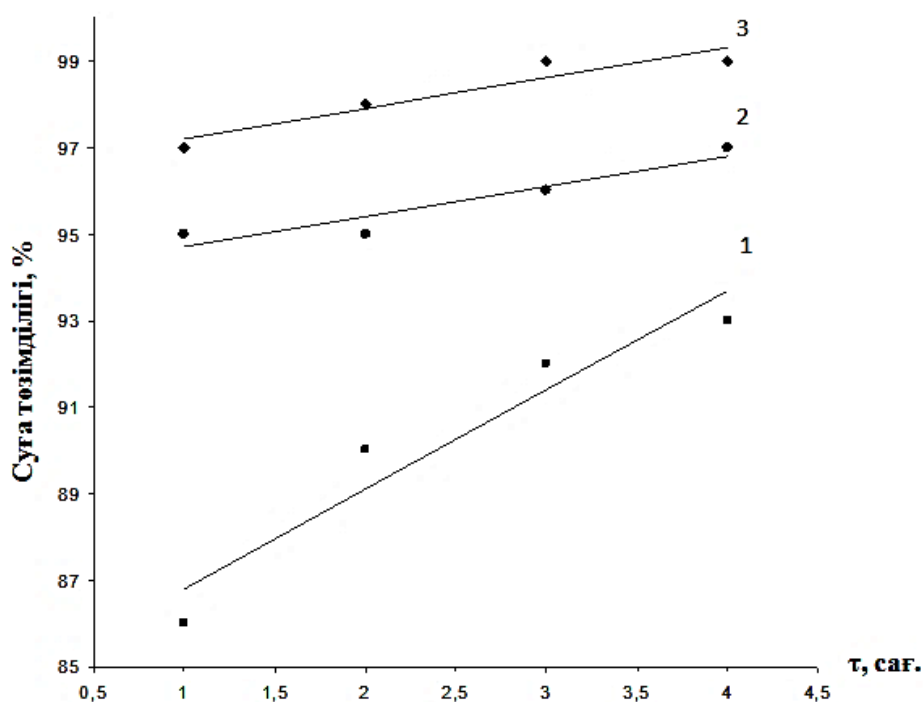
Тәжірибелердің реті	Темпе- ратура, °С	Сызықтық функция коэффициенттері		Дисперсиялар	
		$k$	$b$	$S_{қал.}^2$	$S_{ор}^2$
Дарбаза бентониті	700	2.3000	84.5000	0.7667	26.4500
	900	0.7000	94.0000	0.1000	2.4500
	1100	0.7000	96.5000	0.1000	2.4500
Құлантау вермикулиті	700	2.0000	58.0000	0.0000	20.0000
	900	1.3000	65.5000	0.1000	8.4500
	1100	4.0000	68.5000	0.3333	80.0000
Ленгірдің қиын балқитын саз балшығы	700	3.4000	76.5000	0.0667	57.8000
	900	2.0000	87.0000	0.0000	20.0000
	1100	1.7000	89.0000	0.1000	14.4500

Зерттелген үлгілер үшін шаршы функцияның және дисперсия коэффициенттері 3.15 кестеде келтірілген.

Кесте 3.15 - Сынамалардың суға төзімділігі үшін квадраттық функцияның коэффициенттері және дисперсиялары

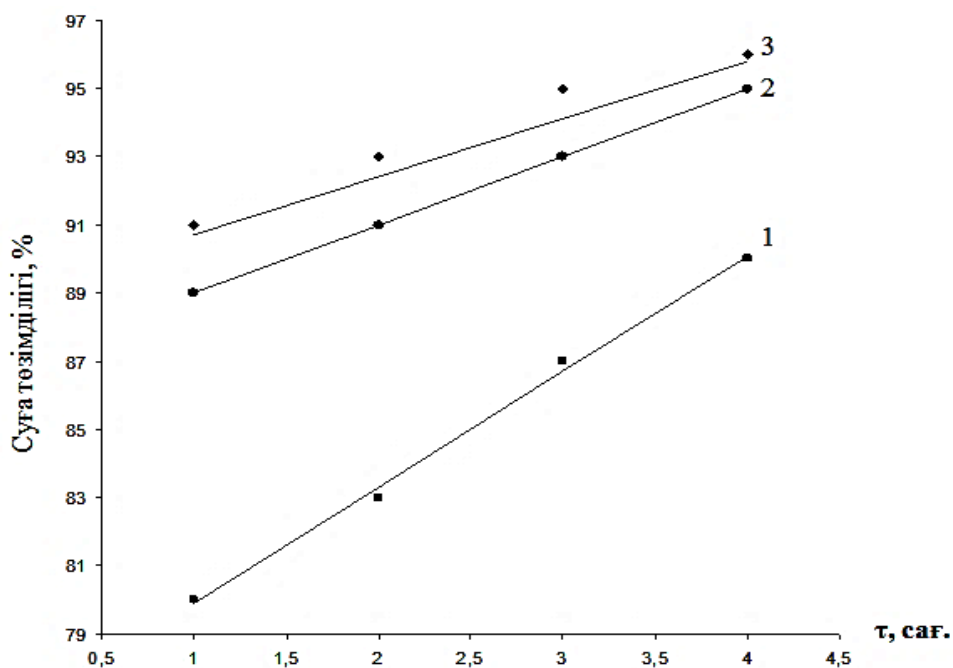
Тәжірибе лердің реті	Темпе рату ра, °С	Квадраттық функция коэффициенттері			Дисперсиялар	
		$a_0$	$a_1$	$a_2$	$S_{қал.}^2$	$S_{ор}^2$
Дарбаза бентониті	700	-0.5000	4.8000	82.0000	0.1500	27.4500
	900	0.1667	- 0.1333	94.8333	0.0389	2.5611
	1100	-0.1667	1.5333	95.6667	0.0389	2.5611
Құлантау вермикулиті	700	0.0000	2.0000	58.0000	0.0000	20.0000
	900	0.1667	0.4667	66.3333	0.0389	8.5611
	1100	0.3333	2.3333	70.1667	0.0556	80.4444
Ленгірдің қиын балқитын саз балшығы	700	0.0000	3.4000	76.5000	0.1000	57.8000
	900	0.0000	2.0000	87.0000	0.0000	20.0000
	1100	-0.1667	2.5333	88.6667	0.0389	14.5611

3.17 - 3.19 суреттерде температураның және уақыттың функциясы ретінде сорбенттердің суға төзімділігіне графикалық тәуелділіктері көрсетеді.



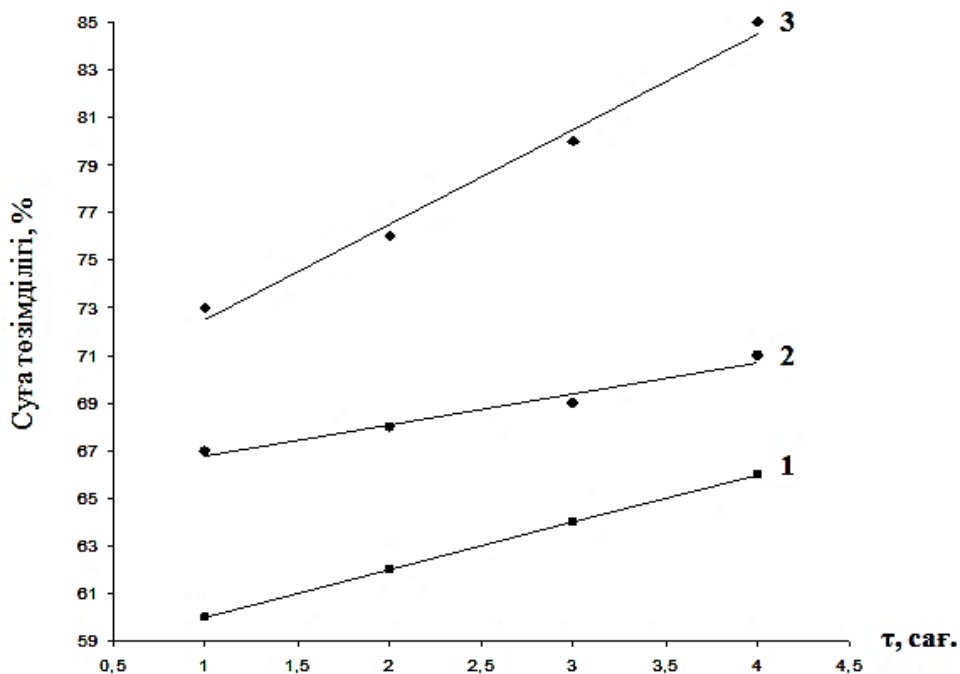
1 –  $t=700^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $t=900^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $t=1100^{\circ}\text{C}$ ;

Сурет 3.17 - Дарбаза бентонит сазы үшін әртүрлі температураларда термоөңдеу кезінде түйіршіктердің суға төзімділігінің уақытқа тәуелділігі



1 –  $t=700^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $t=900^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $t=1100^{\circ}\text{C}$ ;

Сурет 3.18 - Ленгiр кен орнының балкитын саз-балшығы үшiн әртүрлi температураларда термоөңдеу кезiнде түйiршiктердiң суға төзiмдiлiгiнiң уақытқа тәуелдiлiгi



1 –  $t=700^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $t=900^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $t=1100^{\circ}\text{C}$ ;

Сурет 3.19 - Құлантау вермикулитi үшiн әртүрлi температураларда термоөңдеу кезiнде түйiршiктердiң суға төзiмдiлiгiнiң уақытқа тәуелдiлiгi

Алынған математикалық модельдің жеткілігін тексеру регрессия теңдеуіне қатысты тәжірибенің кездейсоқ қате мәнімен мәліметтерді ыдыратып салыстыру арқылы жүзеге асырылады. Егер, ыдырату тәжірибе қатесіне ұқсаса, онда оны кездейсоқ қателермен, яғни барабар теңдеуімен түсіндіруге болады. Ал, ыдырату әлдеқайда көп болса, онда тәжірибе қателігінен емес теңдеудің жеткіліксіздігіне байланысты болады. Ол үшін теңдеуді күрделендіру қажет. Ыдыратуды сандық түрде бағалау үшін дисперсия енгізіледі. Тәжірибелі мәліметтер ыдырауының шарасы қалдық дисперсия табылады.

$$S_{\text{қал.}}^2 = \frac{S}{f} = \sum_{j=1}^n (y_j - y_j^*)^2 \quad (3.20)$$

$S$ - квадраттық ауытқудың минималды сомасы;

$y_j$  - әрбір  $x_j$  нүктесіндегі кестелік мәліметтер;

$y_j^*$  - әрбір  $x_j$  нүктесіндегі модельді функцияның мағынасы;

$f$  – еркіндік дәрежелерінің саны;

$f = n - p$ ,  $n$ -тәжірибелер саны,  $p$  – бағаланатын параметрлер саны.

Жаңғыртылу дисперсиясы  $S_{\text{жаң.}}^2$  - тәжірибенің кездейсоқ қателігін өлшеу шарасы болып табылады [222]. Оны табу үшін бірнеше параллельді тәжірибелер өткізіледі. Әрбір тәжірибеден өтерде кіріс айнымалылардың мәні өзгертілмейді. Бұл жағдайдағы ауытқуларды өлшемнің орташа мәніне жатқызамыз. Еркіндік дәрежелерінің саны параллельді  $m$  тәжірибелер санынан тура бір бірлікке кем болады. Формула теңдеулерін сипаттайтын еркіндік дәрежесіндегі өлшемнің орташа мәнін алу үшін, бірлік тәжірибелердің аз саны болып табылуы тиіс. Ол мына формула бойынша есептеледі.

$$S_{\text{босн}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2}{m - 1} \quad (3.21)$$

$\bar{y}$  - барлық параллельді тәжірибелердің орташа мағынасы:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{j=1}^m y_j}{m} \quad (3.22)$$

Шығарылған жүйені тексеру үшін  $F$  дисперсиялық қатынасы есептелінеді:

$$F = S_{\text{қал.}}^2 / S_{\text{жаңғ.}}^2 \quad (3.23)$$



Бұл өлшем төтенше мәнінен артық болса теңдеу жеткіліксіз, ал кем болса, теңдеу жеткілікті болып табылады. F-тың төтенше мәні еркіндік дәреженің төмендегі екі формулаға байланысты:

$$f_1 = n - p, ; \quad f_2 = m - 1, \quad (3.24)$$

Фишер [223]  $F$  өлшемінің төтенше мағыналарының кестесі (Б қосымшада) көрсетілген. Кейбір жағдайларда параллельді тәжірибелерді жүргізу барысында жаңғыртылатын дисперсияның жоқ болуына байланысты қиындық тууы мүмкін. Қалдық дисперсиясы және орташа дисперсияны  $S_{\text{орт}}^2$  салыстыру арқылы тәжірибелік деректердің аппроксимация сапасын регрессия теңдеуімен өлшеуге болады.

$$S_{\text{орт}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2}{n - 1} \quad (3.25)$$

Фишер өлшемі бойынша:  $F = S_{\text{қал}}^2 / S_{\text{орт}}^2$  (3.26)

Бұл өлшем төтенше мәнінен артық болса теңдеу жеткіліксіз, ал кем болса онда теңдеу жеткілікті болып табылады. Ал, егер де математикалық модель жеткіліксіз болса, онда оның құрылымын немесе өткізілетін тәжірибе санын арттыру қажет. 3.16 – 3.17 кестелерінде келтірілген дисперсияның сандық мағыналарын талдау барысында сызықтық регрессия үшін Фишер өлшемінің төтенше санын қарастырамыз (сызықтық функцияның екі параметрі бар):

$$f_1 = n - p = 4 - 2 = 2; \quad f_2 = n - 1 = 4 - 1 = 3. \quad (3.27)$$

Фишер өлшемдерінің кестесі бойынша  $\alpha = 0.05$  мағынасына  $F_{\text{кр}} = 9.55$  саны келеді, алайда  $F = S_{\text{қал}}^2 / S_{\text{орт}}^2$  есептелген  $F_{\text{кр}}$  санынан әлдеқайда аз. Осылайша квадраттық функцияны табамыз (үш параметрі бойынша):

$$f_1 = n - p = 4 - 3 = 1; \quad f_2 = n - 1 = 4 - 1 = 3. \quad (3.28)$$

Сынамалардың механикалық беріктігін  $f_{\text{мб}}$ , ал суға беріктілігін  $f_{\text{сб}}$  деп белгілесек, алынған регрессия функцияларын [224] былай жазуға болады:

$$f_{\text{мб}}(k, b, T, t) = kt + b \quad (3.29)$$

сызықтық функциялар,  $T$ -температура,  $t$ - уақыт.

$$f_{\text{мб}}(a_0, a_1, a_2, T, t) = a_0 t^2 + a_1 t + a_2 \quad (3.30)$$

параболалық функциялар,  $T$ -температура,  $t$ - уақыт.

Сынамалардың суға төзімділігі үшін сызықтық және квадраттық функциялар былай жазылады:

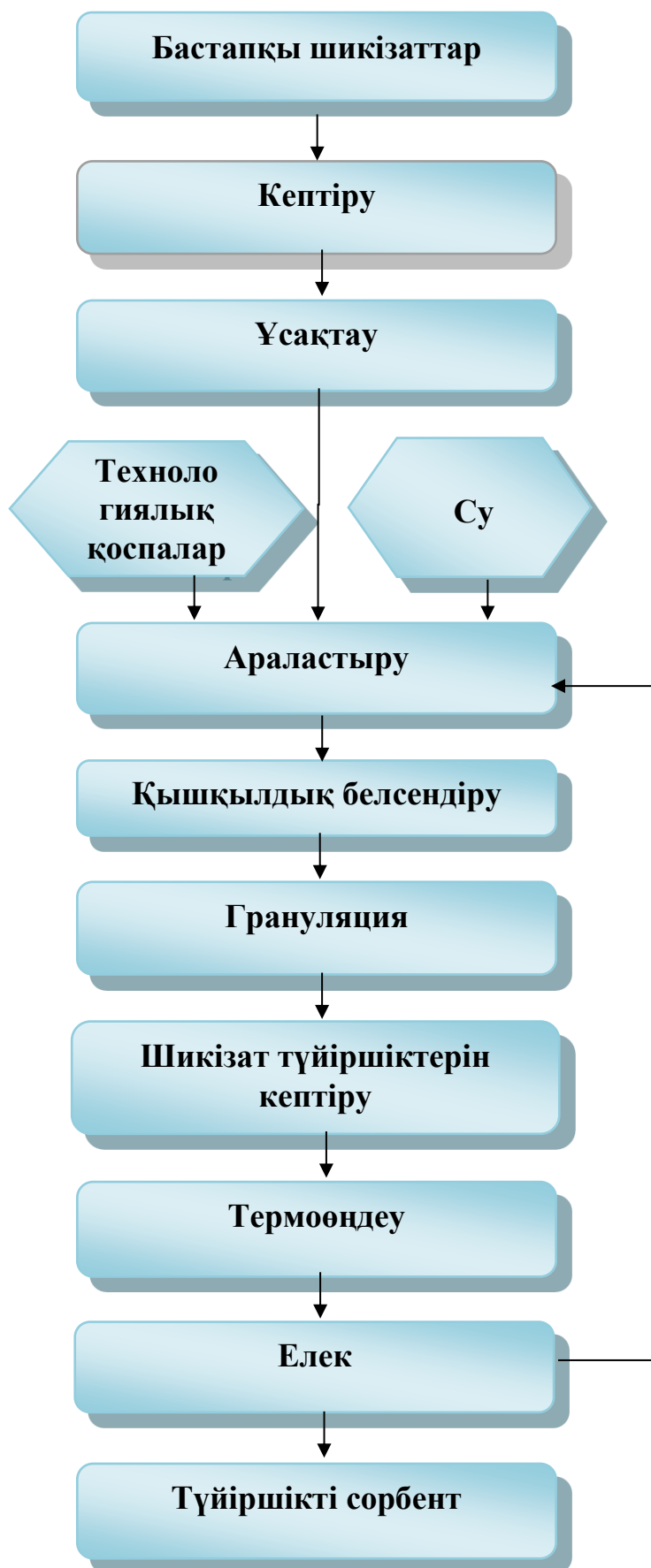
$$f_{\text{сб}}(k, b, T, t) = kt + b \quad (3.31)$$

$$f_{\text{сб}}(a_0, a_1, a_2, T, t) = a_0 t^2 + a_1 t + a_2 \quad (3.32)$$

$T$  температурасының мағыналары аналитикалық өрнегіне енбейді, бірақ температураның әсері  $k, b, a_0, a_1, a_2$  регрессиялық теңдеулердің эмпирикалық коэффициенттерінің мағыналарында қарастырылған. Нәтиже бойынша алынған регрессиялық сызықты және квадраттық функциялар  $\alpha = 0.05$  дәрежесіндегі мағынамен тәжірибелік деректермен айқындалады [225].

Зерттеліп отырған тәжірибелік әдістер үшін біз Қазақстандық кен орындарындағы механикалық беріктілігі мен суға төзімді алюмосиликаттарды алудың принципіалды технологиялық сызбасын жасадық. Технологиялық сызбаның бірінші сатысында бастапқы шикізаттардың ылғалдылығы 10% тең болғандықтан, олар 393-413К температура кезінде кептіріледі. Кейін механикалық тазалау (бастапқы шикізаттарды шарлы диірменде майдалау) және дірілелекте (0,13 мм) фракциялық елеу бойынша жүргізіледі. Саздарды ұнтақтауда қолданылатын әдіс алынатын өнімнің химиялық белсенділігіне елеулі әсер етеді. Дірілелек және шарлы ұсақтау кезінде саз бөлшектерінің беткі қабаттарында ұсақталуы жүргендіктен, бұл түйіршіктеу үрдісі мен сорбенттердің сіңіру қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Қалыптасқан сорбенттерді дайындау үшін қиыршық балшықты бір сағатқа шарлы диірменде өңдеу құралдарымен араластырып, содан кейін жылдамдығы шамамен 40-60 айн/мин болатын судың оңтайлы көлемін 5-10 минут араластырғышта араластыру қажет. Араластыру үрдісінде майдаланған бөлшектерге су (біріктіргіш) және көміртеқұрамдас материалдар (көмір өндірісінің қалдығы, мұнай шламы т.б.) қосылады. Көміртеқұрамдас заттарды қосу түйіршіктерді термоөңдеу барысында олардың механикалық беріктілігін және кеуектілігін арттыруға мүмкіндік береді. Сорбенттерді түйіршіктеу  $d=3-1,5$  мм табақшалы грануляторда жүргізіледі. Термоөңделген сорбенттерге дірілелек қолдана отырып, фракциялық жіктеу жүргізіледі. Майдалары жіктеуден кейін бастапқы майдалауға қайта жіберіледі. Төмендегі 3.20 - суретте алюмосиликатты шикізаттардан сорбент аудың принципіалды технологиялық сызбасы көрсетілген.

Сурет 3.20 - Алюмосиликатты шикізаттардан түйіршіктелген сорбент алудың принципіалды технологиялық сызбасы (схемасы).



### **3 - бөлім бойынша тұжырым.**

- Диссертациялық жұмыс барысында қолданылған алюмосиликатты минералды саздардан алынған сорбенттердің физика-химиялық, механикалық қасиеттері заманауи қондырғылардың көмегімен және де МЕМСТ көрсетілген әдістер бойынша есептелініп анықталды.

- Алюмосиликаттардың жалпы зерттеулер нәтижесінде салыстырмалы тұрғыда алғанда бентонит саздары ең жақсы көрсеткіштерге ие екендігі анықталды. Температура 700-1100<sup>0</sup>С дейін өскен кезде сынамалардың механикалық және суға беріктілігі өсетіні, сонымен қатар тығыздығы мен кеуектілігі біршама төмендейтіні белгілі болды.

- Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде химиялық белсендіру арқылы сорбенттердің сіңіру қабілеттілігі арттырылды. Алюмосиликаттарды белсендіру және модификациялау үшін беттік гидроксильді топтарды алмастыру, түрлі органикалық радикалдарға көлемді алмастыру, термиялық және өңдеудің басқа да түрлері жүргізілді. Сазды минералдарды ыстық қышқылдармен өңдеу, олардың каталитикалық, сіңіру және кеуектілік қасиеттерінің артуына алып келеді.

- Математикалық модельдеу арқылы тәжірибелік деректерді өңдеу үшін екі факторлы талдау әдісі пайдаланылды. Сызықтық және квадраттық функциялар үшін дисперсиялары анықталады. Алынған математикалық модельдің баламасы Фишер критерийі арқылы тексерілді. Алынған регрессияның сызықтық және квадраттық функциялары, тәжірибелік деректері адекватты түрде сипатталады. Осылайша, үрдістің математикалық үлгілеуі ең аз тәжірибелік зерттеулерден максималды ақпаратты алуға мүмкіндік берді.

- Ғылыми жұмыс кезінде іске асырылған алюмосиликатты шикізаттардан түйіршіктелген сорбент алудың принципіалды технологиялық сызбасы ұсынылды.

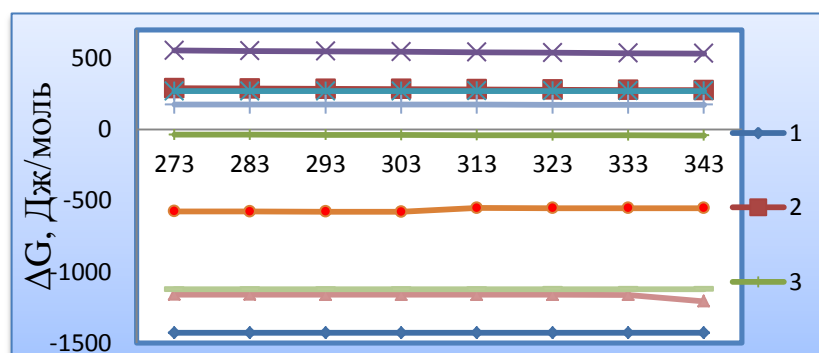
## 4 ФОСФОР ШЛАМЫНАН ТАЗА ФОСФОРДЫ БӨЛІП АЛУ ҮРДІСІН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

### 4.1 Фосфорқұрамдас шламнан фосфорды бөліп алу реакциясын термодинамикалық зерттеу

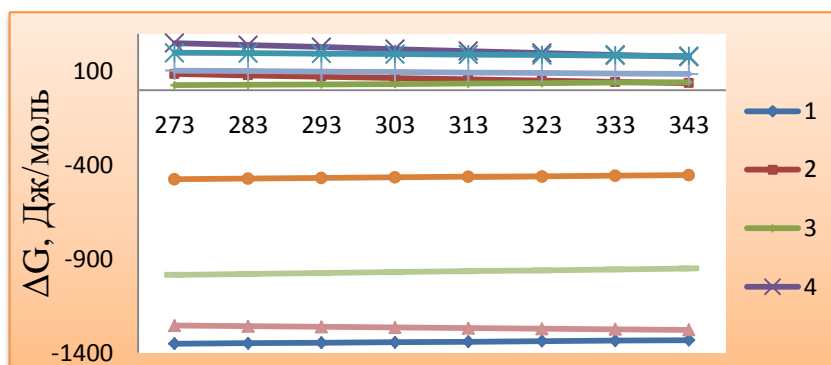
**Фосфор шламы** – фосфор, су және шламның минералдық бөлігінен құралатын күрделі жүйе. Фосфор тамшылары өздігінше бөлектенген немесе агломераттарға жинақталған [226]. Фосфор шламынан ең жоғары деңгейде фосфорды бөліп алуды қамтамасыз ету үшін, құрамындағы көміртек компоненттері әртүрлі табиғи алюмосиликатты минералдармен жұмыс істеу кезінде, үрдісті жүргізудің оңтайлы технологиялық тәртіптері ұсынылады. Фосфор шламдарының түзілу жағдайын және химиялық құрамын, сонымен бірге алюмосиликаттарды пайдалану арқылы сіңіруді ескере отырып, төмен температурада 283-343К келесі реакциялардың қышқылдану, сутектендіру және гидратациялау реакциясының барысын термодинамикалық зерттеулер жүргізілді:

- |                                                              |                                                |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1) $P_4(\Gamma)+3O_2(\Gamma)=2P_2O_3(\Gamma)$ ;              | 6) $P_2O_5(\Gamma)+3H_2O=2H_3PO_4$ ;           |
| 2) $P_4(\Gamma)+6H_2O=2P_2O_3(\Gamma)+6H_2(\Gamma)$          | 7) $C+H_2O=CO(\Gamma)+H_2(\Gamma)$ ;           |
| 3) $P_4(\Gamma)+6H_2(\Gamma)=4PH_3(\Gamma)$ ;                | 8) $4PO_2+O_2(\Gamma)=2P_2O_5(\Gamma)$ ;       |
| 4) $P_4(\Gamma)+10H_2O=2P_2O_5(\Gamma)+10H_2(\Gamma)$ ;      | 9) $4PO_2(\Gamma)+O_2(\Gamma)=2P_2O_5(\Gamma)$ |
| 5) $P_4(\Gamma)+6CO_2(\Gamma)=2P_2O_3(\Gamma)+6CO(\Gamma)$ ; |                                                |

Түзілу жылуының және Гиббс энергиясының [227] (4.1, 4.2 суреттер) өзгеруінің графикалық тәуелділігін талдау зерттеліп отырған температура облысында сумен сіңіру жағдайында 1, 6, 8, 9 реакцияларының әрекет етуі мүмкін. Бұл теориялық тұрғыда фосфор қышқылдануының, фосфор ангидридін және сіңіру жағдайында фосфор қышқылының түзілуінің белгілі реакциялары көрсетілген.  $CO_2$  фосфор газының адсорбциялық үрдістің төмен температуралық облысында гидратация, сутектендіру және қышқылдану реакциясы жағдайында термодинамикалық үрдістің жүруі мүмкін емес.



Сурет 4.1 - Сіңіру температурасына байланысты  $\Delta H$  түзілу жылуының өзгеруіндегі 1-9 реакцияларының сандық реті



Сурет 4.2 - Сіңіру температурасына байланысты  $\Delta G$  Гиббс энергиясының өзгеруіндегі 1-9 реакцияларының сандық реті

#### 4.2 Алюмосиликатты сорбенттер арқылы фосфор шламнан фосфорды бөліп алу жолдарын термодинамикалық модельдеу

Фосфор шламынан жергілікті алюмосиликаттарды қолдана отырып фосфор алудың термодинамикалық заңдылықтарын зерттеу үшін жұмыс коспасының нақты құрамы бойынша келесі жүйелерге термодинамикалық модельдеу жүргізілді:

1.  $P_4 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ ;
2.  $P_4 \cdot CaO \cdot nH_2O$ ;
3.  $P_4 \cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ ;
4.  $P_4 \cdot 2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ ;
5.  $P_4 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ;
6.  $P_4 \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ;
7.  $P_4 \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ ;
8.  $P_4 \cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ;
9.  $P_4 \cdot nH_2O$

Зерттеулер Фин металлургиялық компанияларының Outkumpu [228] бағдарламалық жасақтамасының HSC-5.1 бағдарламалық пакетін пайдаланып, Гиббс энергиясының [229, 230] іргелі принципіне негізделген толық термодинамикалық талдаулар арқылы жүзеге асырылды:

$$G(x) = \sum_{j=1}^m X_j (G_j + \ln(\frac{X_j}{X_a}) + \ln y_j) \rightarrow G(x) \min \quad (4.1)$$

келесі шектеулерді ескере отырып:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^m a_{ij} X_j = b_i \\ \sum_{j=1}^{L_a} X_j = X_a \end{cases} \quad (4.2)$$

мұнда  $f$  – жүйе фазасының жалпы саны;  $b_i$  –  $i$  жүйесінде тәуелсіз компоненттерінің моль саны;

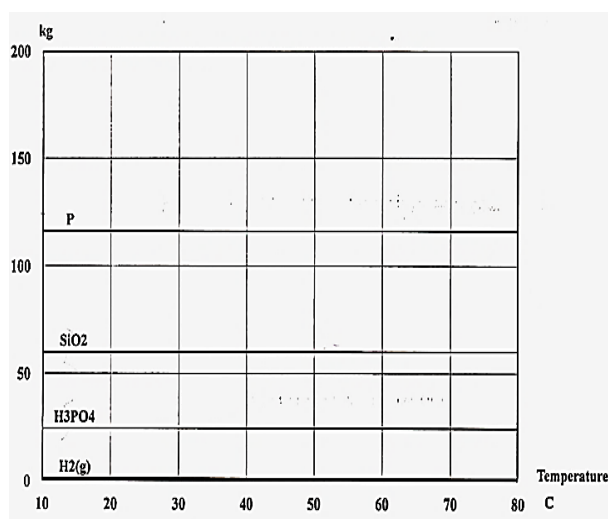
$G_j$  – эмпирикалық термодинамикалық функция;

$X_a$  – жүйедегі  $a$  фазалардың жалпы моль саны;

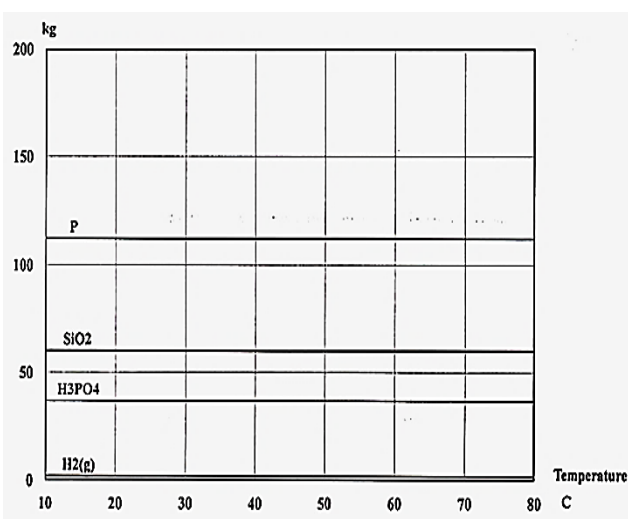
$X_j/X_a$  – фазада  $a$ -ға тәуелді  $j$ -компонентінің мольдік үлесі.

Зерттеу жүргізу кезінде «Reaction Equations», «Equilibrium compositions» бағдарламалары [231] пайдаланылды. Жүйенің газ фазасының элементтері мен құрамын бөлу (Т) 283-343К температуралық облыста қарастырылды. Алюмосиликокальций қоспасынан фосфорды экстракция үрдісінің температурасы бойынша жұмыс стехиометриялық композицияның (кг) элементтері мен қосылыстарын бөлудегі өзгерістердің графикалық тәуелділігі төмендегі суреттер мен кестелердегі элементтер мен қосылыстардың салмақтық үлестірілімі түрінде көрсетілген (Б қосымшасы).

**P<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесі** - өзара әрекеттесудің термодинамикалық үлгілеуі 283-343 К температура диапазонында 5 температурадағы фосфор шламынан фосфорды бөлуге және су құрамының 0,5 - 1,5 аралығындағы моль санының өзгеруіне дейін зерттелген. 4.1 кестедегі деректерде қарастырылып отырған өзара әрекеттесуге 14 зат қатысатындығы көрінеді: (P, SiO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>(г), PH<sub>3</sub>(г), H<sub>2</sub>O(г), P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(г), P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(г), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(г), SiP(г), SiO(г), SiH<sub>4</sub>, SiH(г)). Онда негізгі заттар P, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>(г), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> және PH<sub>3</sub>(г). болып табылады: 4.3, 4.4 суреттерде P<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесінің n=1, n=1,5 тең болғандағы элементтермен қосылыстардың өзара тепе-теңдік бөлінуіне температураның әсері көрсетілген.



Сурет 4.3 - n=1 кезіндегі P<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері



Сурет 4.4 - n=1,5 кезіндегі P<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері

P – ның H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> өту дәрежесі келесі формула бойынша анықталады:

$$\alpha_{P(H_3PO_4)} = \frac{20 \frac{A(P)}{M_{H_3PO_4}}}{A(P)_4} 100 \% \quad (4.3)$$

Бұл жерде:  $\alpha_{P(H_3PO_4)}$  – өту дәрежесі, %; 20 - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> салмақтық үлесі, кг; A(P) – P атомдық салмағы; M (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) – молекулалық салмағы; A(P)<sub>4</sub> -

атомдық салмағы. Сонда,  $\alpha_{P(H_3PO_4)} = \frac{20 \cdot \frac{31}{98}}{124} \cdot 100\% = 51\%$ , яғни Р-ның  $H_3PO_4$  өту дәрежесі 51% тең. Негізгі компоненттердің тепе-теңдік үлестірімінің сандық көрсеткіштері 4.1 кестеде келтірілген.

Кесте 4.1 -  $P_4-SiO_2-nH_2O$  жүйесінің негізгі қосылыстарының тепе-теңдік сандық таралуы

n	Кіріс	кг	%	Шығыс	кг	%
T=283K						
0,5	P <sub>4</sub>	124	61,36	P <sub>4</sub>	116,195	57,52
	SiO <sub>2</sub>	60,084	29,73	SiO <sub>2</sub>	60,00	29,69
	H <sub>2</sub> O	18,015	8,91	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	24,5	12,13
				PH <sub>3</sub> (г)	0,0762	0,038
				H <sub>2</sub> (г)	1,25	0,62
	<b>Барлығы</b>	<b>202,099</b>	<b>100</b>		<b>201,1945</b>	<b>100</b>
T=303K						
n	Кіріс	Кг	%	Шығыс	кг	%
1,0	P <sub>4</sub>	124	61,36	P <sub>4</sub>	116,00	57,43
	SiO <sub>2</sub>	60,084	29,73	SiO <sub>2</sub>	60,00	29,70
	H <sub>2</sub> O	18,015	8,91	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	24,5	12,13
				PH <sub>3</sub> (г)	0,112	0,056
				H <sub>2</sub> (г)	1,25	0,62
	<b>Барлығы</b>	<b>202,099</b>	<b>100</b>		<b>201,98</b>	<b>100</b>
T=323K						
1,5	P <sub>4</sub>	124	64,42	P <sub>4</sub>	120,082	62,22
	SiO <sub>2</sub>	60,084	31,1	SiO <sub>2</sub>	60,00	31,09
	H <sub>2</sub> O	9,0075	4,67	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	12,239	6,34
				PH <sub>3</sub> (г)	0,053	0,02
				H <sub>2</sub> (г)	0,626	0,324
	<b>Барлығы</b>	<b>202,099</b>	<b>100</b>		<b>193</b>	<b>100</b>
T=343K						
2	P <sub>4</sub>	124	58,73,42	P <sub>4</sub>	112,289	53,203
	SiO <sub>2</sub>	60,084	28,42	SiO <sub>2</sub>	60,00	28,44
	H <sub>2</sub> O	27,022	12,9	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	36,717	17,40
				PH <sub>3</sub> (г)	0,172	0,08
				H <sub>2</sub> (г)	1,878	0,89
	<b>Барлығы</b>	<b>202,099</b>	<b>100</b>		<b>211,056</b>	<b>100</b>

4.1 кестеде келтірілген деректер бойынша  $H_3PO_4$  және  $PH_3$  (г) -ға фосфордың өту дәрежесі  $H_2O$  молекулаларының санын  $T = 283$  К кезінде 0,5-тен 2,0-ге дейін өзгерту арқылы анықталды ( $\Gamma$  қосымшасы).

$T = 283$  К кезінде,  $n = 0,5$

$\alpha_{P(H_3PO_4)} = 3,12\%$

$\alpha_{P(PH_3)} = 0,038\%$

$$\alpha_{P(H_2)} = \frac{0,626 \cdot \frac{31}{2}}{124} 100\% = 7,82\%$$

$$\alpha_{P(SiO_2)} = 2,5\%$$

$T = 303$  К кезінде,  $n = 1$



$$\alpha_{P(H_3PO_4)} = 6,2475\%$$

$$\alpha_{P(PH_3)} = 0,056\%$$

$$\alpha_{P(H_2)} = \frac{1,25 \frac{31}{2}}{124} 100\% = 15,6\%$$

$$\alpha_{P(SiO_2)} = \frac{60 \frac{31}{60}}{124} 100\% = 2,5\%$$

$$T = 323 \text{ K кезінде, } n = 1,5$$

$$\alpha_{P(H_3PO_4)} = 6,2475\%$$

$$\alpha_{P(H_2)} = \frac{1,878 \frac{31}{2}}{124} 100\% = 23,2\%$$

$$\alpha_{P(PH_3)} = 0,082\%$$

$$\alpha_{P(H_2)} = 15,6\%$$

$$\alpha_{P(SiO_2)} = 2,5\%$$

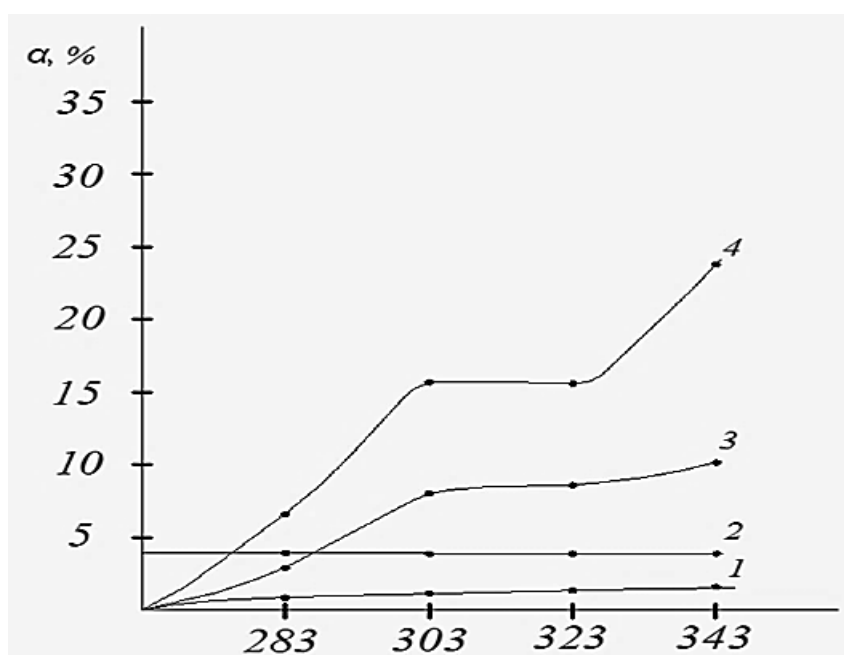
$$T = 343 \text{ K кезінде, } n = 2$$

$$\alpha_{P(H_3PO_4)} = 9,36\%$$

$$\alpha_{P(PH_3)} = 0,12\%$$

$$\alpha_{P(SiO_2)} = \frac{60 \frac{31}{60}}{124} 100\% = 2,5\%$$

4.5 суретте -  $P_4-SiO_2-nH_2O$  жүйесіндегі элементтер мен қосылыстардың өту дәрежесі көрсетілген.



1- $P \rightarrow PH_3$ ; 2- $P \rightarrow SiO_2$ ; 3- $P \rightarrow H_3PO_4$ ; 4- $P \rightarrow H_2$

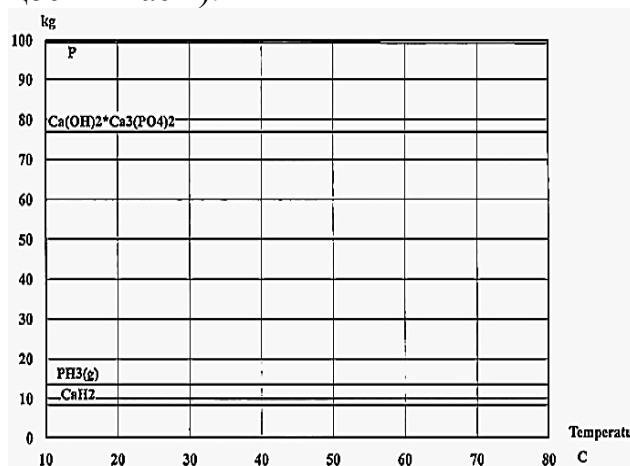
Сурет 4.5 -  $P_4-SiO_2-nH_2O$  жүйесіндегі негізгі элементтер мен қосылыстардың өту дәрежесінің ( $\alpha$ ) температураға тәуелділігі.

Жұмыс қоспасының стехиометриялық құрамы фосфордың кремний диоксидімен бөліну үрдісінің температурасына байланысты болады.  $H_3PO_4$ -ге көшу дәрежесі 6,2475% - ды құрайды және іс-жүзінде температураның 343 К-ге дейін жоғарылауы өзгермейді. Фосфордың өту дәрежесі 0,038% -дан 0,056% -ға дейін артады.

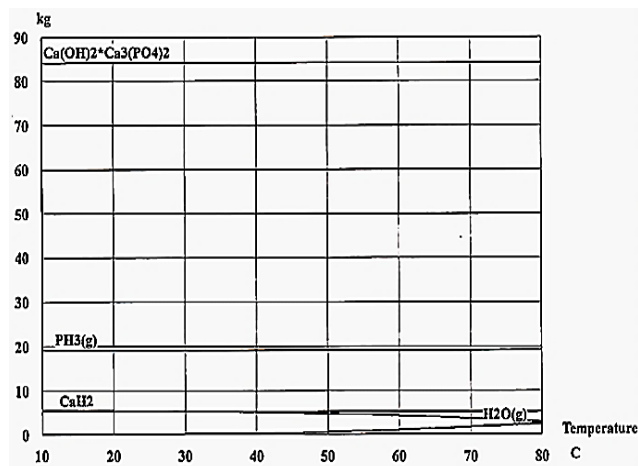
Судың құрамы 0,5 мольге дейін азаюымен  $H_3PO_4$ -дегі фосфордың өту деңгейі 9,1%-ға дейін, ал  $PH_3$ -та 0,41%-ға дейін төмендейді. Фосфордың тепе-теңдік таралуын 293 К кезінде  $H_3PO_4$  - 6,23%,  $PH_3$  - 0,66% және 81,10% реакция түспеген фосфор 81,1% болып қалады. Температура 343 К дейін өскенде  $PH_3$  фосфордың өту деңгейі 0,924% - ға дейін артады.  $H_2O$  1,5 моль

мөлшеріне дейін артқанда  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -дегі фосфордың өту дәрежесі 9,34%-ға, ал  $\text{PH}_3$  - 1,42%-ға дейін жоғарылайды [232].

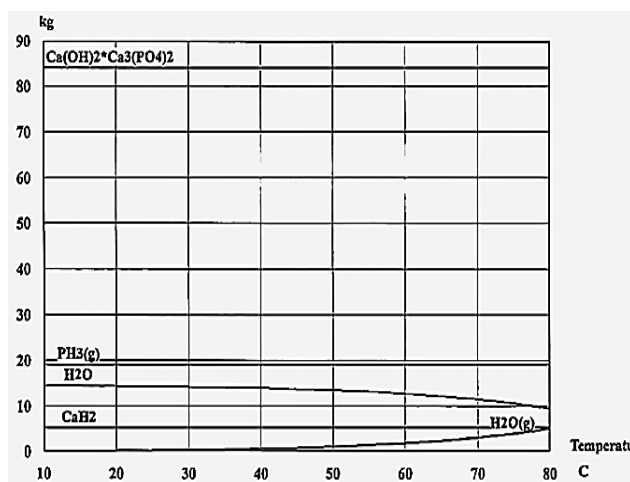
**$\text{P}_4\text{-CaO-nH}_2\text{O}$  жүйесі** -  $\text{H}_2\text{O}$  мөлшері 1,0 - 2,0 мольге дейін өзгерген кезде, сілтілік ортаға тән  $\text{P}_4\text{-CaO-nH}_2\text{O}$  жүйесінің термодинамикалық моделденуі жүзеге асырылады. 4.6 – 4.8 суреттерде  $\text{P}_4\text{-CaO-nH}_2\text{O}$  жүйесі бойынша  $n=1$ ,  $n=1,5$   $n=2$  0-ге тең болғанда элементтермен қосындылардың өзара тепе-теңдік бөлінуіне температураның әсері келтірілген (Д қосымшасы).



Сурет 4.6 -  $n=1$  кезіндегі  $\text{P}_4\text{-CaO-nH}_2\text{O}$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері



Сурет 4.7 -  $n=1,5$  кезіндегі  $\text{P}_4\text{-CaO-nH}_2\text{O}$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері



Сурет 4.8 -  $n=2$  кезіндегі  $\text{P}_4\text{-CaO-nH}_2\text{O}$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері

Көрсетілген деректер бойынша жүйеде 27 қосылыстың қатысқанын көрсетеді. Сонымен қатар, негізгі түзілуші қосылыстар  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{PH}_3(\text{g})$ ,  $\text{CaH}_2$  болып табылады. Осы қосылыстардың сандық есептік деректері 4.2 кестеде келтірілген.

Кесте 4.2 -  $\text{P}_4\text{-CaO-nH}_2\text{O}$  жүйесінің негізгі қосылыстарының сандық есептелген деректері.

n	Кіріс	кг	%	Шығыс	кг	%
	2	3	4	5	6	7
1,0	P <sub>4</sub>	124	62,62	P <sub>4</sub>	99,221	
	CaO	56	28,28	Ca(OH) <sub>2</sub> · Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	76,855	38,81
	H <sub>2</sub> O	18,015	9,09	PH <sub>3</sub> (г)	13,599	6,87
				CaH <sub>2</sub>	8,419	4,25
				P <sub>4</sub> (г)	0,033	0,03
				т.б.		
	<b>Барлығы</b>	<b>198,015</b>	<b>100</b>		<b>198,015</b>	<b>100</b>
T=283K						
1,5	P <sub>4</sub>	124	62,62	P <sub>4</sub>	90,417	43,67
	CaO	56	28,28	Ca(OH) <sub>2</sub> · Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	84,091	40,62
	H <sub>2</sub> O	27,022	13,05	PH <sub>3</sub> (г)	19,147	9,25
				CaH <sub>2</sub>	5,249	2,53
				H <sub>2</sub> O	5,519	2,66
				H <sub>2</sub> O(г)	2,599	1,25
	<b>Барлығы</b>	<b>207,022</b>	<b>100</b>		<b>207,022</b>	<b>100</b>
T=343K						
2,0	P <sub>4</sub>	124	57,40	P <sub>4</sub>	92,92	43,01
	CaO	56	25,92	Ca(OH) <sub>2</sub> · Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	84,091	38,93
	H <sub>2</sub> O	36,03	16,68	PH <sub>3</sub> (г)	19,147	8,86
				CaH <sub>2</sub>	5,51	4,40
				H <sub>2</sub> O	5,25	2,43
				H <sub>2</sub> O(г)	5,08	2,25
				т.б.		0,02
	<b>Барлығы</b>	<b>216</b>	<b>100</b>		<b>216</b>	<b>100</b>

283 К температура кезінде 198 кг жүйеде 1к/моль H<sub>2</sub>O болғанда ағымдағы қоспадан мынандай түзілімдер байқалады: Ca(OH)<sub>2</sub>·Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 76,855 кг, PH<sub>3</sub>(г) – 13,599 кг, CaH<sub>2</sub> – 8,419 кг. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>·Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> және PH<sub>3</sub>(г) қосылыстарының фосфорға өту деңгейі 283К температура n=1 кезінде H<sub>2</sub>O моль санының 1,0-ден 2,0-ге дейін өзгеруі кезінде анықталған (Ж қосымшасы).

$$\alpha_{P(H_3PO_4)} = 36,717 \cdot 0,255 = 9,36\%$$

$$\alpha_{P(PH_3)} = 0,179 \cdot 0,7352 = 0,12\%$$

$$\alpha_{P(Ca(OH)_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2)} = 0,13 \cdot 76,855 = 10,0\%$$

T=343K, n=1,5 кезінде

$$\alpha_{P(H_3PO_4)} = 36,717 \cdot 0,255 = 9,36\%$$

$$\alpha_{P(PH_3)} = 0,179 \cdot 0,7352 = 0,12\%$$

$$\alpha_{P(Ca(OH)_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2)} = 0,13 \cdot 84,091 = 11,0\%$$

T=343K, n=2,0 кезінде

$$\alpha_{P(H_3PO_4)} = 24,5 \cdot 0,255 = 6,2475\%$$

$$\alpha_{P(PH_3)} = 0,112 \cdot 0,7352 = 0,082\%$$

$$\alpha_{P(Ca(OH)_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2)} = 0,13 \cdot 84,091 = 11,0\%.$$

Зерттелген температура диапазонында H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> фосфорының өту дәрежесі талдау барысында өзгеріске ұшырамай, ол 9,36% құрайды. n=2,0 кезінде

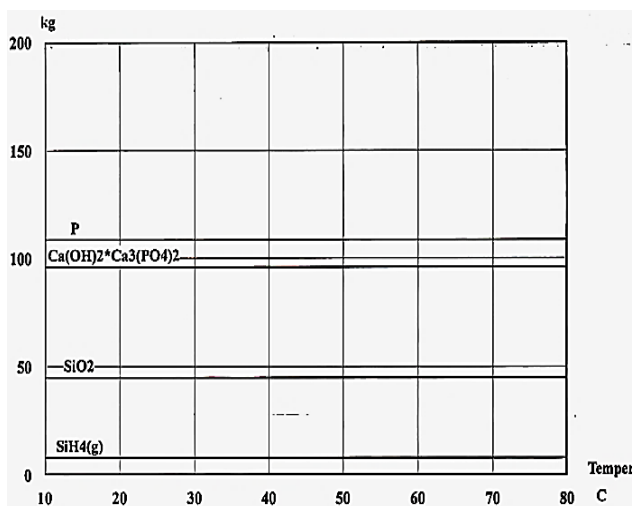
$\text{H}_3\text{PO}_4$ -тен 6,24% -ке дейін айтарлықтай төмендеу байқалады.  $n=1,5$  және 2,0 кезінде  $\text{PH}_3$ -дегі фосфордың шығу дәрежесі 0,12% -дан 0,082%-ға дейін төмендейді.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  үрдісінде фосфор үлестірімінің 1,0 пайызға тең мөлшердегі молекулаларының саны 10,0% -ды құрайды. Ал,  $n=1,5$  кезінде 11,0% -ға дейін артып,  $n=2,0$  кезінде осы пайыздық мөлшерде қалады.

**$\text{P}_4\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$  жүйесі** - зерттелген температура диапазонында 283-тен 343 К дейін 22 элемент пен қосылыстың өзара әрекеттесуімен сипатталады; яғни  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{SiH}_4(\text{г})$ ,  $\text{PH}_3(\text{г})$ ,  $\text{H}_2(\text{г})$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{г})$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3(\text{г})$  (F қосымшасы). 4.3 кестеде судың моль санын 0,5-тен 2,0-ге дейін өзгерткен кезде  $T=343$  К температуралық диапазондағы заттардың өзара әрекеттесуі туралы сандық деректері 4.3 кестеде келтірілген.

Кесте 4.3 -  $\text{P}_4\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$  жүйесінің негізгі қосылыстарының сандық есептелген деректері

	Кіріс	кг	%	Шығыс	кг	%
	2	3	4	5	6	7
1,0	$\text{P}_4$	124	48,03	$\text{P}_4$	95,619	37,03
	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	116, 164	44,99	$\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	109	42,22
	$\text{H}_2\text{O}$	18,015	6,98	$\text{SiO}_2$	45,017	14,44
				$\text{H}_2(\text{г})$	0,503	0,19
				$\text{SiH}_4(\text{г})$	8,009	3,10
				$\text{PH}_3(\text{г})$	0,031	0,01
	<b>Барлығы</b>	<b>202,099</b>	<b>100</b>		<b>258,179</b>	<b>100</b>
$T=283\text{K}$						
1,5	$\text{P}_4$	124	46,41	$\text{P}_4$	108,516	40,61
	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	116,164	43,48	$\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	95,935	35,91
	$\text{H}_2\text{O}$	27,022	10,11	$\text{SiO}_2$	60	22,46
				$\text{H}_2(\text{г})$	2,503	0,94
				$\text{SiH}_4(\text{г})$	0,232	0,09
				$\text{PH}_3(\text{г})$	0,021	0,007
	<b>Барлығы</b>	<b>267,186</b>	<b>100</b>		<b>267,186</b>	<b>100</b>
$T=343\text{K}$						
2,0	$\text{P}_4$	124	44,89	$\text{P}_4$	104,54	37,86
	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	116,164	42,06	$\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	95,935	34,73
	$\text{H}_2\text{O}$	36,03	13,04	$\text{SiO}_2$	60	21,72
				$\text{H}_2(\text{г})$	12,3	4,46
				$\text{SiH}_4(\text{г})$	3,131	1,13
				$\text{PH}_3(\text{г})$	0,29	0,10
	<b>Барлығы</b>	<b>276,194</b>	<b>100</b>		<b>276,194</b>	<b>100</b>

Негізгі қосылыстардың тепе-теңдік таралуы 4.9 суретте көрсетілген.



Сурет 4.9 –  $n=1$  кезіндегі  $P_4\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}n\text{H}_2\text{O}$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  және  $\text{PH}_3$  (г) қосылыстарына фосфордың өту дәрежесі  $n=1,0$  кезінде  $T=343\text{ K}$   $\text{H}_2\text{O}$  молекуласының 1,0-ден 2,0-ге дейін анықталған.

$$\alpha_{P(\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = 0,13 \cdot 0,109 = 14,17\%$$

$$\alpha_{P(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,031 = 0,02\%$$

$$\alpha_{P(\text{H}_2)\text{г}} = \frac{0,503 \frac{31}{2}}{124} 100\% = 6,28\%$$

$$\alpha_{P(\text{SiH}_4)\text{г}} = \frac{8,009 \frac{31}{32}}{124} 100\% = 6,25$$

$$\alpha_{P(\text{SiO}_2)\text{г}} = \frac{45,01 \frac{31}{60}}{124} 100\% = 0,6$$

$n=1,5$  кезінде

$$\alpha_{P(\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = 0,13 \cdot 95,935 = 12,47\%$$

$$\alpha_{P(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,232 = 0,17\%$$

$$\alpha_{P(\text{H}_2)\text{г}} = \frac{2,5 \frac{31}{2}}{124} 100\% = 32,25\%$$

$$\alpha_{P(\text{SiH}_4)\text{г}} = \frac{0,232 \frac{31}{32}}{124} 100\% = 0,18$$

$$\alpha_{P(\text{SiO}_2)\text{г}} = \frac{60 \frac{31}{60}}{124} 100\% = 2,5$$

$n=2,0$  кезінде

$$\alpha_{P(\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = 0,13 \cdot 95,935 = 12,47\%$$

$$\alpha_{P(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,29 = 0,21\%$$

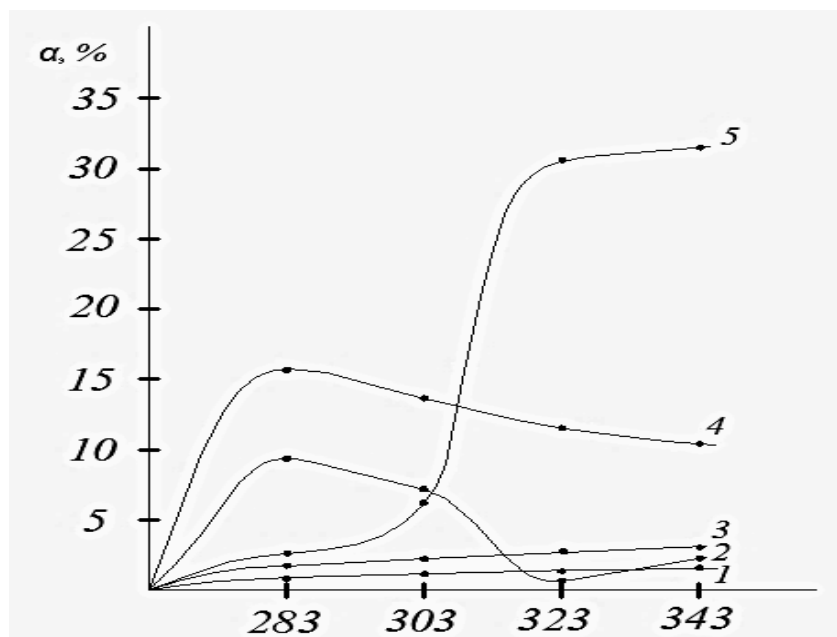
$$\alpha_{P(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 0,255 \cdot 12,3 = 3,14\%$$

$$\alpha_{P(\text{H}_2)\text{г}} = \frac{12,3 \frac{31}{2}}{124} 100\% = 33,37\%$$

$$\alpha_{P(\text{SiH}_4)\text{г}} = \frac{3,131}{124} 100\% = 2,44$$

$$\alpha_{P(\text{SiO}_2)\text{г}} = \frac{60 \frac{31}{60}}{124} 100\% = 2,5$$

4.10 суретте -  $P_4\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}n\text{H}_2\text{O}$  жүйесінде элементтер мен қосылыстардың бір-біріне өту дәрежесі берілген.

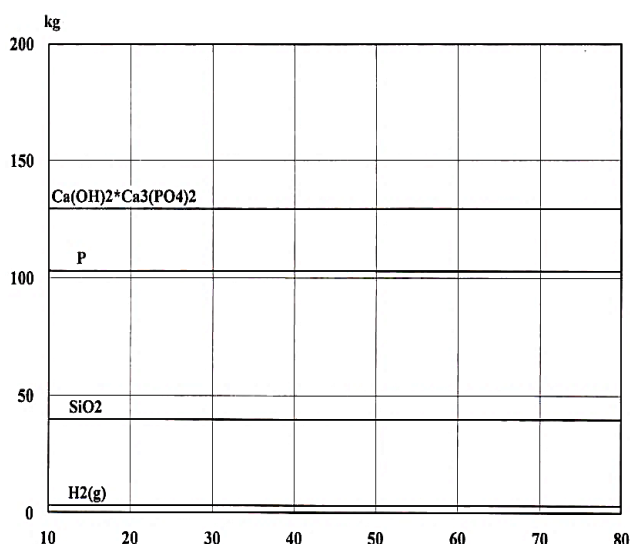


1-P→PH<sub>3</sub>; 2-P→ SiH<sub>4</sub>; 3-P→SiO<sub>2</sub>; 4-P→Ca(OH)<sub>2</sub>·Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 5-P→H<sub>2</sub>Г

Сурет 4.10 - P<sub>4</sub>-CaO·SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесіндегі негізгі қосылыстардың өту дәрежесінің (α) судың моль n(H<sub>2</sub>O) санына тәуелділігі

Ca(OH)<sub>2</sub>·Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> үрдісінде фосфордың өту дәрежесі n=1,0 кезінде максималды 14,17%-ға жетеді. Ал, су молекуласының санын 2,0 дейін жоғарылату кезінде Ca(OH)<sub>2</sub>·Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 12,47%-ға дейін фосфордың өту дәрежесінің айтарлықтай төмендеуі байқалады, бірақ осы мәндер үшін (n = 1,5 және n = 2,0) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-дегі фосфордың өту дәрежесінің 0,05% -дан 3,14% -ға дейін күрт артуы байқалады. Фосфордың фосфинге көшу дәрежесі 0,02% -дан 0,21%-ға дейін артады, себебі судың моль саны 1,0-ден 2,0-ге дейін артады [233].

**P<sub>4</sub>-2CaO·SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесі** - бұрынғы жүйеге және сипатқа ұқсас. Д қосымшасы ұсынылған негізгі кестелердің деректері өзара байланысқа 22 элементтің және байланыстың қатысқанын көрсетеді. Фосфор шламынан фосфордың бөлінуі жүйенің сандық сипаттамаларындағы өзгерістері мен графикалық тәуелділігіндегі температурасына байланысты, ондағы негізгі қосылыстар Ca(OH)<sub>2</sub>·Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>(г), P<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> болып табылады. 4.11 суретте P<sub>4</sub>-2CaO·SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесінің тепе-теңдік бөлінуіне температураның әсері берілген.



Сурет 4.11 -  $n = 1$  кезіндегі  $P_4-2CaO \cdot SiO_2-nH_2O$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.

$T = 343 \text{ K}$  температурасында негізгі молекулалардың тепе-теңдік сандық үлестірілуі және су молекуласының санының әр-түрлі көрсеткіштері 4.4 кестеде келтірілген.

Кесте 4.4 -  $P_4-2CaO \cdot SiO_2-nH_2O$  жүйесіндегі негізгі қосылыстардың тепе-теңдік сандық таралуы

n	Кіріс	кг	%	ШЫҒЫС	кг	%
1	2	3	4	5	6	7
1,0	$P_4$	124	39,46	$P_4$	97,68	31,06
	$2CaO \cdot SiO_2$	172,243	54,81	$Ca(OH)_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2$	129,398	41,17
	$H_2O$	18,015	5,73	$SiH_4$	10,651	3,39
				$SiP(г)$	10,547	3,36
				$SiO_2$	9,809	3,12
				Кальций силикат. және б. қ.	56,245	17,90
	<b>Барлығы</b>	<b>314,258</b>	<b>100</b>		<b>314,258</b>	<b>100</b>
1,5	$P_4$	124	38,36	$P_4$	103,078	31,89
	$2CaO \cdot SiO_2$	172,243	53,28	$Ca(OH)_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2$	129,398	40,03
	$H_2O$	27,022	8,37	$SiO_2$	24,826	7,68
				$SiH_4$	8,359	2,58
				$H_2(г)$	1,289	0,399
				$PH_3(г)$	0,009	0,003
				Кальций силикат. және б. қ.	56,305	17,43
<b>Барлығы</b>	<b>323,265</b>	<b>100</b>		<b>323,265</b>	<b>100</b>	
	$P_4$	124	37,32	$P_4$	102,951	30,98
	$2CaO \cdot SiO_2$	172,243	51,84	$Ca(OH)_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2$	129,398	38,94
2,0	$H_2O$	36,03	10,84	$SiO_2$	39,852	11,99
				$H_2(г)$	3,293	0,99
				$SiH_4$	0,328	0,09
				$PH_3(г)$	0,3	0,09

				Кальций силикат.және б.қос.	56,151	16,89
	<b>Барлығы</b>	<b>332,273</b>	<b>100</b>		<b>332,273</b>	<b>100</b>

Фосфордың  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  қосылыстарына  $T=343\text{K}$  кезінде есептелген және  $n=1$  кезінде судың моль саны құрайды:

$$\alpha_{\text{P}(\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = 0,13 \cdot 129,398 = 16,82\%$$

$n=1,5$  кезіндегі фосфордың  $\text{PH}_3(\text{г})$  өту дәрежесі

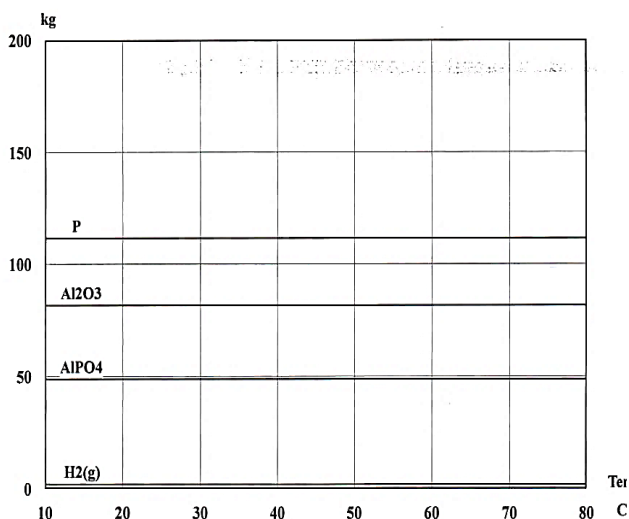
$$\alpha_{\text{P}(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,009 = 0,067\%$$

$n=2,0$  кезінде

$$\alpha_{\text{P}(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,009 = 0,22\%$$

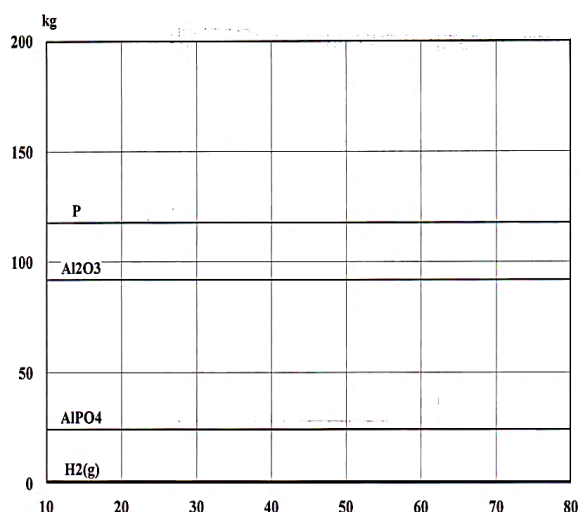
Су молекулаларының санын 1,0-ден 2,0-ге дейін ұлғайту кезінде кальций сутегі фосфаты  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  фосфордың өту дәрежесі іс жүзінде өзгермейді. Фосфордың фосфорға көшу дәрежесі 0,07% -дан 0,2% -ға дейін артады, бұл су молекуласының санын 1,5-тен 2,0-ге дейін көбейтеді.

**$\text{P}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nH}_2\text{O}$  жүйесі** - 283-343K зерттелген температура диапазонындағы жүйе өзара әрекеттесуде 17 қосылыстың қатысуымен сипатталады (Е қосымшасы). Саны бойынша негізгі қосылыстар P,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{H}_2(\text{г})$  болып табылады. 4.12 - 4.14 суреттерде  $\text{P}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nH}_2\text{O}$  жүйесі бойынша  $n=1$ ,  $n=1,5$   $n=2$  0-ге тең болғанда элементтермен қосындылардың өзара тепе-теңдік бөлінуіне температураның әсері келтірілген.

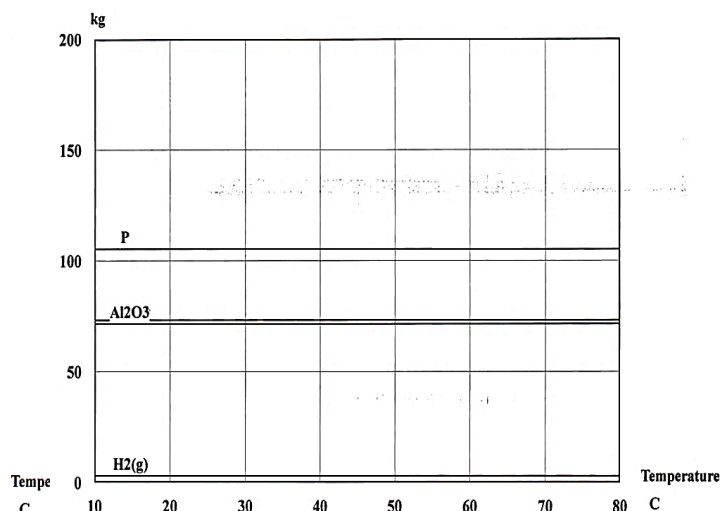


Сурет 4.12 -  $n=1$  кезіндегі  $\text{P}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nH}_2\text{O}$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.





Сурет 4.13 –  $n = 1,5$  кезіндегі  $P_4-Al_2O_3-nH_2O$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.



Сурет 4.14 –  $n = 2$  кезіндегі  $P_4-Al_2O_3-nH_2O$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.

Жүйедегі негізгі қатысушылардың сандық массалар санының өзгеруінен болатын сандық көрсеткіштерін талдау фосфор массасының өзгеруімен және алюминий фосфатын және фосфинді қалыптастырудың пропорционалды байланысын 4.5 - кесте көрсетеді.

Кесте 4.5 -  $P_4-Al_2O_3-nH_2O$  жүйесіндегі негізгі қосылыстардың тепе-теңдік сандық таралуы

	Кіріс	кг	%	Шығыс	кг	%
	2	3	4	5	6	7
1,0	$P_4$	124	50,86	$P_4$	111,496	45,70
	$Al_2O_3$	101,961	41,79	$AlPO_4$	48,781	20,0
	$H_2O$	18,015	7,38	$H_2(g)$	2,005	0,82
				$Al_2O_3$	81,569	33,43
				Басқа қосылыстар	0,125	0,05
	<b>Барлығы</b>	<b>243,976</b>	<b>100</b>		<b>243,976</b>	<b>100</b>
0,5	$P_4$	124	52,77	$P_4$	117,756	50,11
	$Al_2O_3$	101,961	43,39	$Al_2O_3$	91,752	39,05
	$H_2O$	9,007	3,84	$AlPO_4$	24,37	10,37
				$H_2(g)$	1,002	0,43
				$PH_3(g)$	0,088	0,04
	<b>Барлығы</b>	<b>234,968</b>	<b>100</b>		<b>234,968</b>	<b>100</b>
1,5	$P_4$	124	49,02	$P_4$	105,243	41,60
	$Al_2O_3$	101,961	40,30	$AlPO_4$	73,164	28,92
	$H_2O$	27,022	10,68	$Al_2O_3$	71,376	28,21
				$H_2(g)$	2,006	0,79
				$PH_3(g)$	0,28	0,11
			Басқа	0,914	0,37	

	Барлығы	252,983	100	қосылыстар	252,983	100
2,0	P <sub>4</sub>	124	47,33	P <sub>4</sub>	98,986	37,76
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,961	38,92	AlPO <sub>4</sub>	97,561	37,22
	H <sub>2</sub> O	36,03	13,75	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,177	23,34
				H <sub>2</sub> (г)	4,009	1,53
				PH <sub>3</sub> (г)	0,377	0,14
	<b>Барлығы</b>	<b>261,991</b>	<b>100</b>		<b>261,991</b>	<b>100</b>

AlPO<sub>4</sub> және PH<sub>3</sub>(г) фосфордың өту дәрежесі T = 343K және H<sub>2</sub>O моль саны 0,5 - тен 2,0 - ге дейін есептелді (И қосымшасы).

n=1 кезінде

$$\alpha_{P(AlPO_4)_2} = 0,223 \cdot 48,781 = 10,88\%$$

n=0,5 кезінде

$$\alpha_{P(AlPO_4)} = 0,223 \cdot 24,57 = 5,48\%$$

$$\alpha_{P(PH_3)} = 0,7352 \cdot 0,088 = 0,065\%$$

n=1,5 кезінде

$$\alpha_{P(AlPO_4)} = 0,223 \cdot 73,164 = 16,32\%$$

$$\alpha_{P(PH_3)} = 0,7352 \cdot 0,28 = 0,21\%$$

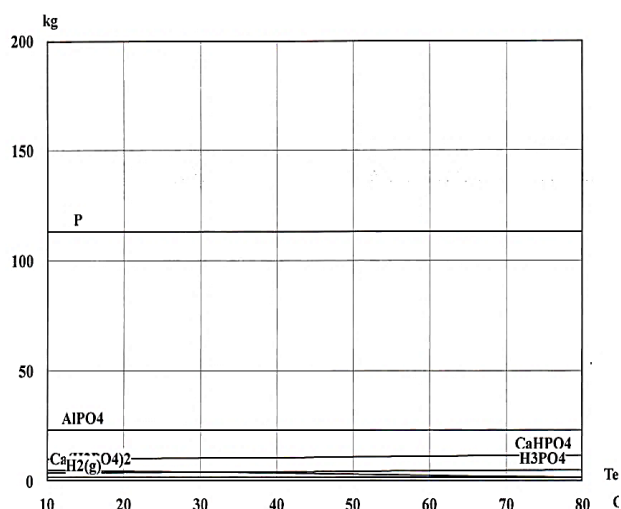
n=2,0 кезінде

$$\alpha_{P(AlPO_4)} = 0,223 \cdot 97,561 = 21,76\%$$

$$\alpha_{P(PH_3)} = 0,7352 \cdot 0,371 = 0,28\%$$

Су молекуласының санын 1,5-ден 2,0-ге дейін ұлғайту кезінде AlPO<sub>4</sub>-дегі фосфордың ауысуының 16,32-дан 21,76% - ға дейін айтарлықтай өсуі байқалады. Фосфордың фосфинге көшуі n=2,0 кезінде 0,28%-ға дейін артады.

**P<sub>4</sub>-CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесі** - 283-343K температура диапазонындағы зерттелетін жүйе 23 қосылыстың өзара әрекеттесуімен сипатталады (Ж қосымшасы). Саны бойынша негізгі қосылыстар AlPO<sub>4</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>(г), PH<sub>3</sub>(г), CaHPO<sub>4</sub> болып табылады. 4.15 суретте P<sub>4</sub>-2CaO·SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесінің тепе-теңдік бөлінуіне температураның әсері берілген.



Сурет 4.15 - n=1 кезіндегі P<sub>4</sub>-CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.

Негізгі қосылыстардың және өзара әрекеттесу өнімдерінің сандық көрсеткіштері 343 K температурада және су молекуласының санының 0,5-тен

2,0-ге дейін өзгеруі 4.6 кестеде келтірілген. Әрекеттесудің сапалық көрсеткіштері су молекуласының санына талдау барсында  $n = 0,5$ -тен 2,0 дейін өзгергенде алюминийдің, фосфор қышқылының және кальций фосфатының мөлшері артады [234].

Кесте 4.6 -  $P_4$ -CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nH<sub>2</sub>O жүйесіндегі негізгі қосылыстардың тепе-теңдік сандық таралуы

	<b>Кіріс</b>	<b>кг</b>	<b>%</b>	<b>ШЫҒЫС</b>	<b>кг</b>	<b>%</b>
	2	3	4	5	6	7
1,0	P <sub>4</sub>	124	41,32	P <sub>4</sub>	113,166	37,71
	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158,041	52,67	AlPO <sub>4</sub>	23,213	7,73
	H <sub>2</sub> O	18,015	6,00	CaHPO <sub>4</sub>	11,899	3,96
				H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5,09	1,72
				Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,075	1,69
				H <sub>2</sub> (г)	1,72	0,57
				PH <sub>3</sub> (г)	0,1	0,033
				CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	139,793	46,59
	<b>Барлығы</b>	<b>300,056</b>	<b>100</b>		<b>300,056</b>	<b>100</b>
0,5	P <sub>4</sub>	124	42,60	P <sub>4</sub>	117,756	40,24
	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158,041	54,31	AlPO <sub>4</sub>	16,632	5,50
	H <sub>2</sub> O	9,007	3,09	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9,84	3,81
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,751	0,95
				H <sub>2</sub> (г)	1,002	0,35
				CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	143,089	49,16
		<b>Барлығы</b>	<b>291,05</b>	<b>100</b>		<b>291,05</b>
1,5	P <sub>4</sub>	124	42,60	P <sub>4</sub>	109,303	35,37
	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158,041	54,31	AlPO <sub>4</sub>	23,313	7,51
	H <sub>2</sub> O	27,022	8,75	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	16,459	5,33
				Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10,682	3,46
				Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	10,119	3,27
				H <sub>2</sub> (г)	0,023	0,75
			PH <sub>3</sub> (г)	0,2	0,065	
			Басқа кальций силикаттары	139,064	44,99	
	<b>Барлығы</b>	<b>309,063</b>	<b>100</b>		<b>309,063</b>	<b>100</b>
2,0	P <sub>4</sub>	124	38,98	P <sub>4</sub>	105,311	33,11
	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158,041	49,69	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	28,259	8,88
	H <sub>2</sub> O	36,03	11,328	AlPO <sub>4</sub>	23,21	7,30
				Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	12,117	3,81
				CaHPO <sub>4</sub>	10,054	3,16
				H <sub>2</sub> (г)	0,1	0,032
				PH <sub>3</sub> (г)	0,2	0,064
				Басқа кальций силикаттары	138,82	43,84
		<b>Барлығы</b>	<b>318,071</b>	<b>100</b>		<b>318,071</b>

$$n=1 \text{ кезінде}$$

$$\alpha_{P(AlPO_4)} = 0,223 \cdot 23,213 = 5,18\%$$

$$\alpha_{P(H_3PO_4)} = 0,255 \cdot 5,09 = 1,30\%$$

$$\alpha_{P(PH_3)} = 0,7352 \cdot 0,1 = 0,073\%$$

$$\alpha_{P(CaHPO_4)} = 0,1838 \cdot 11,899 = 2,187\%$$

$$\alpha_{P(CaH_2(PO_4)_2)} = 0,2137 \cdot 5,075 = 1,08\%$$

$$n=0,5 \text{ кезінде}$$

$$\alpha_{P(AlPO_4)} = 0,223 \cdot 16,632 = 3,71\%$$

$$\alpha_{P(Ca_3(PO_4)_2)} = 0,2137 \cdot 9,84 = 2,10\%$$

$$n=1,5 \text{ кезінде}$$

$$\alpha_{P(AlPO_4)} = 0,223 \cdot 23,213 = 5,18\%$$

$$\alpha_{P(H_3PO_4)} = 0,255 \cdot 16,459 = 4,20\%$$

$$\alpha_{P(CaHPO_4)} = 0,1838 \cdot 10,682 = 1,96\%$$

$$\alpha_{P(CaH_2(PO_4)_2)} = 0,2137 \cdot 10,119 = 2,163\%$$

$$n=2,0 \text{ кезінде}$$

$$\alpha_{P(AlPO_4)} = 0,223 \cdot 23,213 = 5,18\%$$

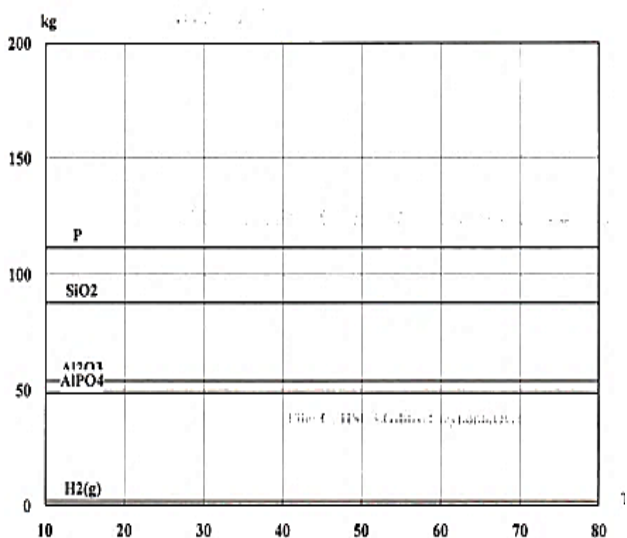
$$\alpha_{P(H_3PO_4)} = 0,255 \cdot 28,259 = 7,21\%$$

$$\alpha_{P(CaHPO_4)} = 0,1838 \cdot 10,054 = 1,85\%$$

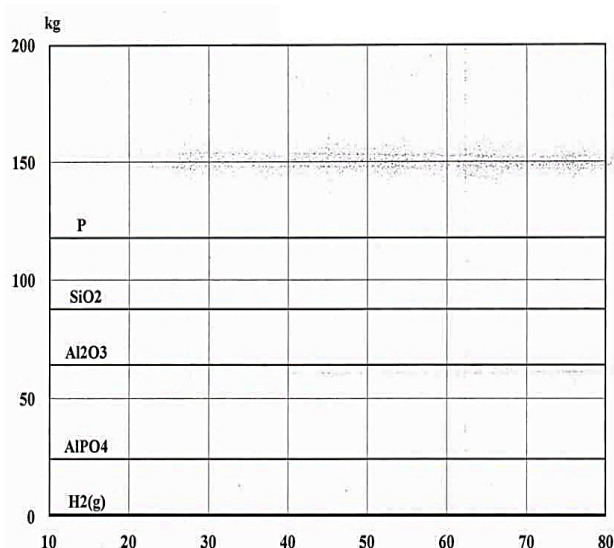
$$\alpha_{P(CaH_2(PO_4)_2)} = 0,2137 \cdot 12,117 = 2,167\%$$

Фосфордың фосфор қышқылына көшу дәрежесі 1,3% - дан 7,21% - ға дейін артады, себебі судың моль саны сәйкесінше 1,0-ден 2,0-ге дейін көтерілген.  $AlPO_4$ -те фосфордың тепе-теңдік деңгейін бөлу деңгейі молекулалардың санын 0,5-тен 1,0-ге дейін ұлғайтып, түзілімнің ұлғаюы 3,71-5,18%-ға дейін байқалды. Су молекулаларының санының артуы фосфордың алюминий фосфатына өтуіне әсер етпейді. Кальций фосфатына фосфорды беру дәрежесі  $n = 1,5$  үшін 3,46% - ды құрайды.  $CaH_2(PO_4)_2$ -ден 2,027% - ға фосфор өтуінің максималды дәрежесі  $n = 2,0$  кезінде байқалады.  $Ca = 1,0$  кезінде  $CaHPO_4$  - ге фосфордың өту дәрежесінің максималды мәні 2,187% - ке дейін, ал су молекуласының санын 2,0 - 1,85 - ке дейін кемиді.

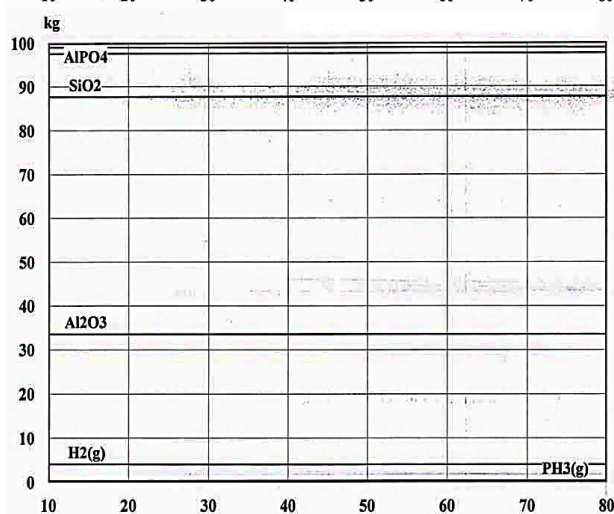
**$P_4-Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-nH_2O$  жүйесі** - 283-343К зерттелген температура диапазонында 24 қосылыс өзара әрекеттесуге қатысады. Негізгі тән қосылыстар P,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlPO_4$ ,  $H_2(g)$ . Бұл қосылыстардың температураның өзгеруінің сандық көрсеткіштеріндегі өзгерістердің тәуелділігі, температураның артуымен 283-тен 343-ке дейін шамалы өзгерістерді көрсетеді. 4.16 - 4.18 суреттерде  $P_4-Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-nH_2O$  жүйесі бойынша  $n=1$ ,  $n=1,5$   $n=2$  0-ге тең болғанда элементтермен қосындылардың өзара тепе-теңдік бөлінуіне температураның әсері келтірілген.



Сурет 4.16 -  $n=1$  кезіндегі  $P_4-Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-nH_2O$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.



Сурет 4.17 -  $n=1,5$  кезіндегі  $P_4-Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-nH_2O$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.



Сурет 4.18 -  $n=2$  кезіндегі  $P_4-Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-nH_2O$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.

Жүйедегі судың моль санын 0,5-тен 2,0-ге дейін құрайтын қосылыстардың сандық кестелік деректері 4.7 кестеде келтірілген. Есептік көрсеткіштердің жалпы заңдылықтары жүйеде фосфордың мөлшері азайған сайын судың молекуласының жүйесі 0,5 - тен 2,0 - ке дейін кезінде аммоний фосфатының қалыптасуының күрт ұлғаюы орын алады.

Кесте 4.7 -  $P_4-Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-nH_2O$  жүйеде негізгі қосылыстардың тепе-теңдік сандық таралуы.

	Кіріс	кг	%	Шығыс	кг	%
	2	3	4	5	6	7
1,0	$P_4$	124	34,05	$P_4$	111,506	30,62
	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	222,13	61,00	$SiO_2$	87,639	24,07
	$H_2O$	18,015	4,96	$Al_2O_3$	53,985	14,83
				$AlPO_4$	48,74	13,38
				$H_2(g)$	2,003	0,55
				$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	60,285	16,55
	<b>Барлығы</b>	<b>364,145</b>	<b>100</b>		<b>364,145</b>	<b>100</b>
	$P_4$	124	34,92	$P_4$	117,759	33,16

0,5	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	222,13	62,55	$\text{SiO}_2$	87,639	24,68
	$\text{H}_2\text{O}$	9,007	2,54	$\text{Al}_2\text{O}_3$	64,173	18,07
				$\text{AlPO}_4$	24,37	6,86
				$\text{H}_2(\text{r})$	0,99	0,28
				$\text{PH}_3(\text{r})$	0,08	0,023
				$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	60,129	16,93
	<b>Барлығы</b>	<b>355,137</b>	<b>100</b>		<b>355,137</b>	<b>100</b>
1,5	$\text{P}_4$	124	33,32	$\text{P}_4$	105,243	28,28
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	222,13	59,69	$\text{SiO}_2$	87,639	23,55
	$\text{H}_2\text{O}$	27,022	7,26	$\text{Al}_2\text{O}_3$	43,775	11,76
				$\text{AlPO}_4$	73,164	19,66
				$\text{H}_2(\text{r})$	3,006	0,81
				$\text{PH}_3(\text{r})$	0,20	0,054
				$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	59,125	15,89
<b>Барлығы</b>	<b>372,152</b>	<b>100</b>		<b>372,152</b>	<b>100</b>	
2,0	$\text{P}_4$	124	32,45	$\text{P}_4$	98,986	25,90
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	222,13	58,125	$\text{AlPO}_4$	97,561	25,53
	$\text{H}_2\text{O}$	36,03	9,43	$\text{SiO}_2$	87,639	22,93
				$\text{Al}_2\text{O}_3$	33,577	8,79
				$\text{H}_2(\text{r})$	4,009	1,05
				$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	60	15,80
	<b>Барлығы</b>	<b>382,16</b>	<b>100</b>		<b>382,16</b>	<b>100</b>

$\text{AlPO}_4$  және  $\text{PH}_3(\text{r})$  қосылыстарындағы фосфор үлестірімінің тепе-теңдік n дәрежесі 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 тең судың моль санымен есептелді.

n=1 кезінде

$$\alpha_{\text{P}(\text{AlPO}_4)} = 0,223 \cdot 48,74 = 10,87\%$$

n=0,5 кезінде

$$\alpha_{\text{P}(\text{AlPO}_4)} = 0,223 \cdot 24,37 = 5,43\%$$

$$\alpha_{\text{P}(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,08 = 0,06\%$$

n=1,5 кезінде

$$\alpha_{\text{P}(\text{AlPO}_4)} = 0,223 \cdot 73,164 = 16,32\%$$

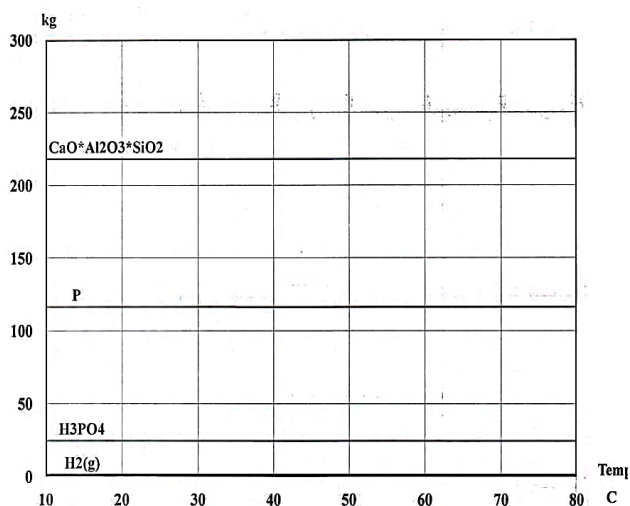
$$\alpha_{\text{P}(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,2 = 0,15\%$$

n=2,0 кезінде

$$\alpha_{\text{P}(\text{AlPO}_4)} = 0,223 \cdot 97,561 = 21,76\%$$

$\text{AlPO}_4$  және  $\text{PH}_3(\text{r})$  құрамындағы фосфордың бөлінуін есептеу барысында қышқыл ортадағы  $\text{AlPO}_4$  пішінін құрайтын судың моль санын көрсетеді.  $\text{AlPO}_4$  максималды құрамы n=2,0 кезінде 21,76%-ға, фосфордың фосфорға көшу дәрежесі 0,04%-дан 0,17%-ға дейін біршама артты, себебі мұнда моль саны 0,5-тен 2,0-ге дейін өседі [235].

**$\text{P}_4\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  жүйесі.** 383-343 К зерттелген температура диапазонында 24 қосылыс өзара әрекеттесуге катысады (3 қосымшасы). 283-343К температуралық диапазонында кальций алюмосиликаттарымен фосфор шламынан фосфорды бөлу үрдісінің негізгі қосылыстары  $\text{P}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{PH}_3(\text{r})$  болып табылатын негізгі қосылыстардың тепе-теңдік таралуы мен сандық құрамы 4.19 суретте және 4.8 кестеде көрсетілген.



Сурет 4.19 -  $n=1$  кезіндегі  $P_4$ - $CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3 - nH_2O$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.

Кесте 4.8 -  $P_4$ - $CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3 - nH_2O$  жүйесінде негізгі қосылыстардың тепе-теңдік сандық таралуы

	Кіріс	Кг	%	ШЫҒЫС	кг	%
	2	3	4	5	6	7
1,0	$P_4$	124	34,43	$P_4$	116,186	32,26
	$CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$	218,125	60,56	$CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$	218,125	60,57
	$H_2O$	18,015	5,0	$H_3PO_4$	24,4	6,78
				$H_2(g)$	1,25	0,35
				$PH_3(g)$	0,11	0,031
	<b>Барлығы</b>	<b>360,14</b>	<b>100</b>		<b>360,14</b>	<b>100</b>
0,5	$P_4$	124	35,31	$P_4$	120,098	31,21
	$CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$	218,125	62,12	$CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$	218,125	62,13
	$H_2O$	9,007	2,56	$H_3PO_4$	12,2	3,48
				$H_2(g)$	0,62	0,17
				$PH_3(g)$	0,05	0,015
				0,021	0,006	
	<b>Барлығы</b>	<b>351,132</b>	<b>100</b>		<b>351,132</b>	<b>100</b>
1,5	$P_4$	124	33,57	$P_4$	112,28	
	$CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$	218,125	59,05	$CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$	218,125	
	$H_2O$	27,22	7,36	$H_3PO_4$	36,7	
				$H_2(g)$	1,87	
				$PH_3(g)$	0,17	
	<b>Барлығы</b>	<b>369,345</b>	<b>100</b>		<b>369,345</b>	<b>100</b>
2,0	$P_4$	124	32,79	$P_4$	108,37	
	$CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$	218,125	57,68	$CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$	218,125	
	$H_2O$	36,03	9,52	$H_3PO_4$	48,9	
				$PH_3(g)$	0,23	
				$H_2(g)$	2,5	
	<b>Барлығы</b>	<b>378,155</b>	<b>100</b>		<b>378,155</b>	<b>100</b>

Судың молекуласының саны 0,5-2,0 шамасындағы үрдістің жалпы заңдылығы ортофосфор қышқылының бастапқы қоспаның массасынан 12,2-ден 48,9 кг-ға дейін артуы болып табылады. Фосфордың фосфор

қосылыстарына өтуінің тепе-теңдік дәрежесі  $n = 1$ ,  $T = 343\text{K}$  кезінде судың молекуласының санын 0,5, 1, 1,5, 2,0 санымен есептелді.

$n=0,5$  кезінде

$$\alpha_{P(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 0,255 \cdot 12,2 = 3,10\%$$

$$\alpha_{P(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,05 = 0,04\%$$

$$\alpha_{P(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)} = 26,99\%$$

$$\alpha_{P(\text{H}_2)} = \frac{0,62 \frac{31}{2}}{124} 100\% = 7,75\%$$

$n=1$  кезінде

$$\alpha_{P(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 0,255 \cdot 24,4 = 6,20\%$$

$$\alpha_{P(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,11 = 0,08\%$$

$$\alpha_{P(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{218,125 \frac{31}{202,04}}{124} 100\% = 26,99\%$$

$$\alpha_{P(\text{H}_2)} = \frac{0,11 \frac{31}{2}}{124} 100\% = 1,37\%$$

$n=1,5$  кезінде

$$\alpha_{P(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 0,255 \cdot 36,7 = 9,36\%$$

$$\alpha_{P(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,17 = 0,12\%$$

$$\alpha_{P(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)} = 26,99$$

$$\alpha_{P(\text{H}_2)} = \frac{0,87 \frac{31}{2}}{124} 100\% = 23,37\%$$

$n=2,0$  кезінде

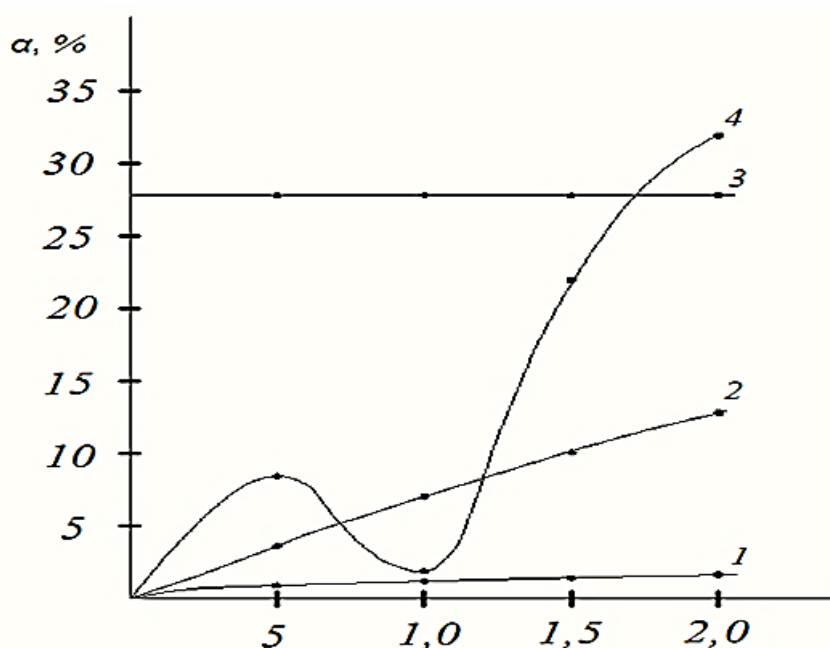
$$\alpha_{P(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 0,255 \cdot 48,9 = 12,47\%$$

$$\alpha_{P(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,23 = 0,17\%$$

$$\alpha_{P(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)} = 26,99\%$$

$$\alpha_{P(\text{H}_2)} = \frac{25 \frac{31}{2}}{124} 100\% = 31,25\%$$

4.20 суретте  $P_4\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  жүйесінде қосылыстардың судың моль санына ( $n$ ) тәуелділігі көрсетілген.



1-P→PH<sub>3</sub>; 2-P→H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 3-CaO·SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4-P→H<sub>2</sub>Г

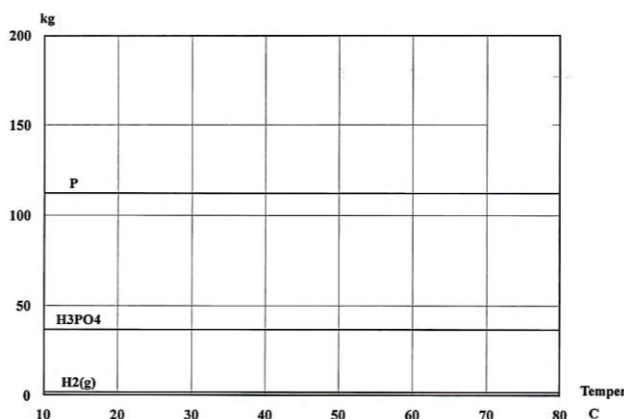
Сурет 4.20 -  $P_4\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  жүйесіндегі негізгі қосылыстардың өту дәрежесінің ( $\alpha$ ) судың моль  $n(\text{H}_2\text{O})$  санына тәуелділігі

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-дегі фосфор өтуінің тепе-теңдік дәрежесі үшін алынған есептік деректерді талдау судың моль саны 0,5-тен 2,0-ге дейін өсетіндіктен, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-



де 3,10%-дан 12,47%-ға дейін артады.  $\text{PH}_3$ -дегі фосфордың ауысу дәрежесі сәйкесінше 0,04%-дан 0,17%-ға дейін артып, судың молекулаларының саны  $n=0,5$ -тен  $n=2,0$ -ге дейін артады.

**$\text{P}_4\text{-nH}_2\text{O}$  жүйесі.** Бұл жүйе 283-343К зерттелген температура диапазонында өзара әрекеттесуде 10 қосылыстың қатысуымен сипатталады (И қосымшасы). Фосфор шламынан фосфор бөлінуін сипаттайтын негізгі қосылыстар  $\text{P}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{PH}_3(\text{г})$  болып табылады [236]. Жүйеде су молекуласының санының әр түрлі мәндері үшін есептелген сандық көрсеткіштер 4.21 суретте және 4.9 кестеде келтірілген.



Сурет 4.21 –  $n = 0,5$  кезіндегі  $\text{P}_4\text{-nH}_2\text{O}$  жүйесіндегі тепе-теңдіктің бөлінуіне температураның әсері.

Кесте 4.9 -  $\text{P}_4\text{-nH}_2\text{O}$  жүйесінде негізгі қосылыстардың тепе-теңдік сандық таралуы

	Кіріс	Кг	%	ШЫҒЫС	кг	%
	2	3	4	5	6	7
1,0	$\text{P}_4$	124	87,29	$\text{P}_4$	116,186	81,79
	$\text{H}_2\text{O}$	18,05	12,71	$\text{H}_3\text{PO}_4$	24,499	17,25
				$\text{H}_2(\text{г})$	1,253	0,9
				$\text{PH}_3(\text{г})$	0,112	0,08
	<b>Барлығы</b>	<b>142,05</b>	<b>100</b>		<b>142,05</b>	<b>100</b>
0,5	$\text{P}_4$	124	93,22	$\text{P}_4$	120,098	90,29
	$\text{H}_2\text{O}$	9,077	6,77	$\text{H}_3\text{PO}_4$	12,230	9,2
				$\text{H}_2(\text{г})$	0,626	0,47
				$\text{PH}_3(\text{г})$	0,052	0,04
				т.б	0,001	0,001
<b>Барлығы</b>	<b>133,007</b>	<b>100</b>		<b>133,007</b>	<b>100</b>	
1,5	$\text{P}_4$	124	82,12	$\text{P}_4$	112,28	74,70
	$\text{H}_2\text{O}$	27,022	17,88	$\text{H}_3\text{PO}_4$	36,444	24,03
				$\text{H}_2(\text{г})$	1,824	0,21
				$\text{PH}_3(\text{г})$	0,172	0,11
				т.б	0,02	0,01
<b>Барлығы</b>	<b>151,092</b>	<b>100</b>		<b>151,092</b>	<b>100</b>	

Алдыңғы жүйелерге ұқсас су молекуласының саны 0,5-тен 1,5-ке дейін өссе, фосфор шламының мөлшері 12,23-тен 36,444 кг-ға дейін және 0,03-0,172 кг-нан  $\text{PH}_3$  (г) дейін өсті.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  және  $\text{PH}_3$ (г) қосылыстарындағы фосфор үлестірімінің тепе-теңдік дәрежесі судың молекуласының саны  $n=0,5-1,5$  аралығында соңғы температурасы  $T = 343 \text{ K}$  құрады.

$n=1$  кезінде

$$\alpha_{\text{P}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 0,255 \cdot 24,499 = 6,25\%$$

$$\alpha_{\text{P}(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,112 = 0,08\%$$

$n=0,5$  кезінде

$$\alpha_{\text{P}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 0,255 \cdot 12,230 = 3,12\%$$

$$\alpha_{\text{P}(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,052 = 0,04\%$$

$n=1,5$  кезінде

$$\alpha_{\text{P}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 0,255 \cdot 36,449 = 9,30\%$$

$$\alpha_{\text{P}(\text{PH}_3)} = 0,7352 \cdot 0,72 = 0,53\%$$

283-343K температура диапазонында зерттелінген  $\text{P}_4\text{-nH}_2\text{O}$  жүйесіндегі талдау, фосфордың фосфор қышқылына ауысу дәрежесін 3,12% -дан 9,30% - ға дейін жоғарылатуымен сипатталады, себебі судың моль саны 0,5-тен 1,5-ке дейін артады.

#### 4 - бөлім бойынша тұжырым

Термодинамикалық заңдылықтар заманауи Outkumpu бағдарламалық жасақтамасының HSC – 5.1 бағдарламалық пакетін қолдану арқылы жүзеге асырылды.

Термодинамикалық жүйелеу бойынша бентонит, вермикулит және қиын балқитын саздарға сәйкес келетін силикатты, алюмосиликат және алюмосиликокальций қосылыстары арқылы фосфор шламдарынан фосфорды бөлуге тән жүйелердің термодинамикалық модельденуі келесі заңдылықтарды көрсетті:

-  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -нің молекулаларының саны  $\text{H}_2\text{O}$  молекулаларының саны 0,5-тен 2,0-ге дейін, сондай-ақ  $\text{PH}_3$  (г) 0,23-1,0,  $\text{H}_2$  (г) 0,5-3, 13 кг артуына орай барлық зерттеуші жүйелер үшін ортақ заңдылық;

-  $\text{P}_4\text{-SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_4\text{-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nH}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_4\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nH}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_4\text{-nH}_2\text{O}$  жүйелерінің жалпы үлгісі фосфор қышқылының және фосфиннің пайда болу мүмкіндігі. Осы жүйедегі су молекулаларының санын 0,5-тен 2,0-ге дейін ұлғайту кезінде,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -ге фосфордың өту дәрежесі 6,78% -дан 29,70% -ға дейін айтарлықтай артады;

- фосфордың фосфорға ең жоғарғы өту дәрежесі  $\text{P}_4\text{-CaO-nH}_2\text{O}$  жүйесінде байқалады, онда судың молекулаларының саны  $n = 1$  және  $n = 1.5$ -ден 6,87% -дан 9,25% -ға дейін артады;

-  $\text{P}_4\text{-CaO-nH}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_4\text{-CaO SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_4\text{-2CaO SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_4\text{-CaO Al}_2\text{O}_3\text{-nH}_2\text{O}$  жүйелерінде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaH}_2$ , Ca-нің кальций фосфаты ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) 2,  $\text{CaHPO}_4$ .  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -дегі фосфор өтуінің максималды дәрежесі  $\text{P}_4\text{-CaO-nH}_2\text{O}$  жүйесінде ең көп мәнге ие 40,62% судың молекуласы бар сулар саны бойынша байқалады.

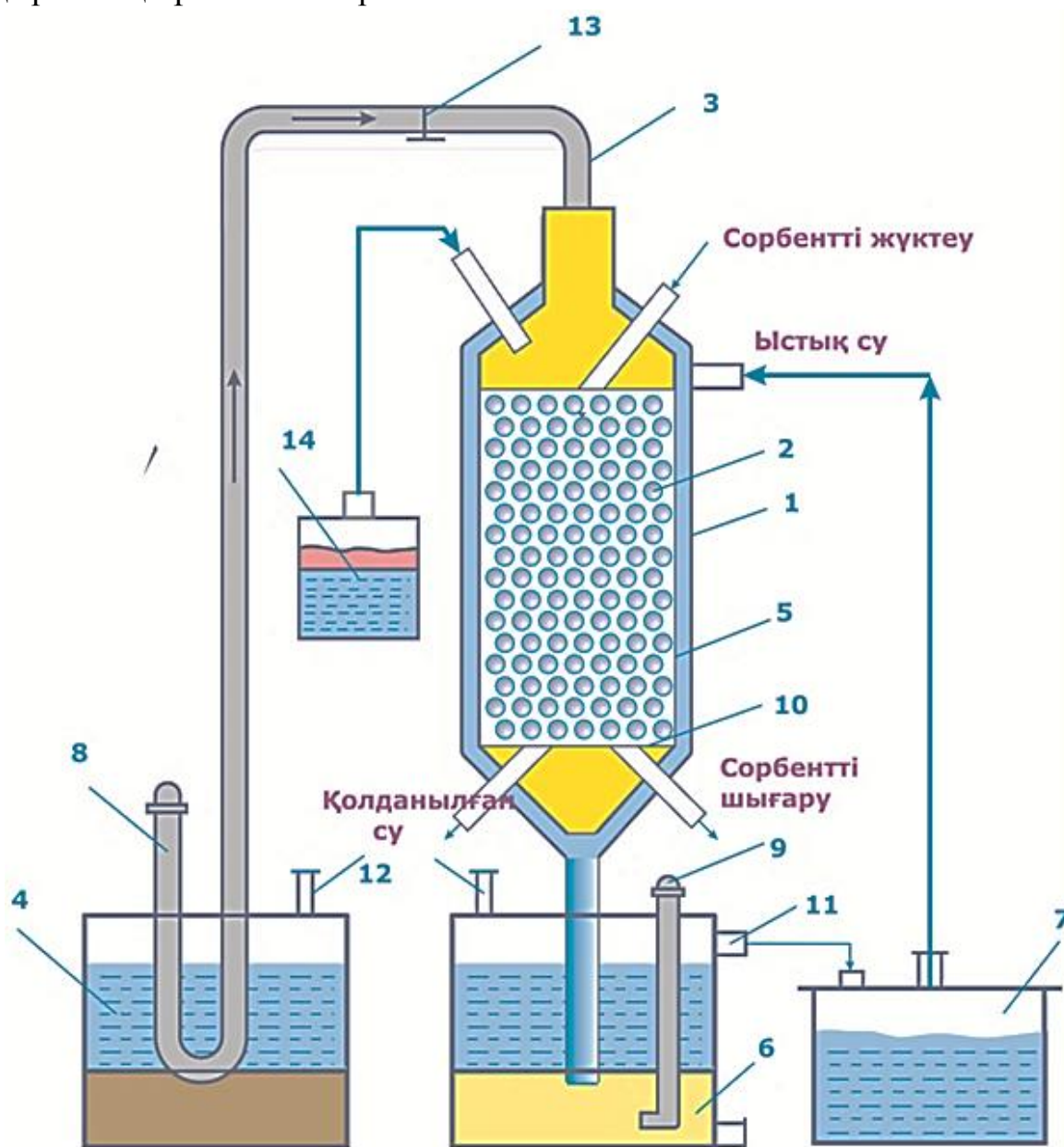
-  $P_4$ -CaO  $Al_2O_3$ - $nH_2O$  жүйесінде  $CaHPO_4$ -дегі 3,96% -дық фосфордың өтуінің максималды дәрежесі судың молекуласының саны  $n = 1,0$ , ал Ca ( $H_2PO_4$ )<sub>2</sub>-ден 3,8% фосфордың өту дәрежесі  $n = 2, 0$  кезінде қол жеткізіледі;

-  $P_4$ - $Al_2O_3$ - $nH_2O$ ,  $P_4$ -CaO· $Al_2O_3$ - $nH_2O$  және  $P_4$ - $Al_2O_3$ · $2SiO_2$ - $nH_2O$  жүйелері  $AlPO_4$  қалыптасуының жалпы сипатына ие.  $AlPO_4$ -дегі фосфордың өтуінің максималды дәрежесі  $P_4$ - $Al_2O_3$ - $nH_2O$  жүйесінде судың молекуласы  $n = 0,5$  мәнге ие кезінде максималды мәнге ие болады - 29,8% .

## 5 СОРБЕНТТЕРДІ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ФОСФОР ШЛАМЫНАН ФОСФОРДЫ БӨЛІП АЛУ ҮРДІСІНІҢ КИНЕТИКАЛЫҚ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ ЖӘНЕ МЕХАНИЗМІ

### 5.1 Тәжірибені жүргізуге ұсынылған әдістемелік қондырғының сипаттамасы.

Сіңірілу технологиясы - негізінен әртүрлі функционалдық қасиеттері бар бейорганикалық және органикалық сипаттағы белсенді заттардың сіңірілуін анықтау барысында қолданылатын әдіс. Кеуектелген алюмосиликаттардың сіңіру қасиетін анықтау үшін арнайы зертханалық құрылғы құрастырылды. Ол үшін арнайы зертханалық құралдар қолданылды. 5.1 - суретте зертханалық қондырғының сұлбасы келтірілген.



Сурет 5.1 - Алюмосиликаттардан алынған кеуектелген сорбенттердің сіңіру қасиетін зерттеуге арналған құрылғы

Фосфор шламының құрылымын сорбциялық бұзуға арналған қондырғы негізгі келесі аппараттардан құралған: 1 - бөлу бағанасы, 2 – сорбент, 3 – шүмек, 4 – фосфор шламы салынған ыдыс, 5 - су құтысы, 6 – таза фосфор, 7 – ыстық су толтырылған ыдыс, 8 - сорғыш, 9 - су асты сорғысы, 10 - сүзгі шүберегі, 11 - суды толтыратын құбыр, 12 – инертті газды жіберетін құбыр, 13 – бекітпе, 14 – қоспалар жинағышы.

### **Жергілікті минералды алюмосиликатты сорбенттер арқылы фосфор шламынан таза фосфорды бөліп алуға арналған құрылғының технологиялық сызбасы және әдістемесі.**

Фосфор шламы фосфор сақтау орнынан қабылдағышқа 4 жеткізіледі. Шлам қабылдағыштан ыстық сумен батпалы сорап көмегімен 2 сорбентпен толтырылған 1 сорбциялық құрылғыға сорылып алынады. Сорбент ретінде алюмосиликатты минералдар (бентонит, вермикулит, қиын балқитын саз) қолданылады. Бөлу бағанасы 5 бүріккішпен жабдықталған, онда 7 резервуарынан ыстық су жеткізіледі. 4 резервуардан 13 шұра арқылы фосфор шламы сорбент қабатынан жоғары 1 бөлгіш бағанға беріледі. Шламның құрылымын бұзу кезінде бөлінген фосфор 6 арнайы қабылдағышқа сүзгілер арқылы өтеді. Сырттан келетін фосформен ығыстырылған су, 7 суға арналған ыдыстан сорбциялық аппараттың терісін қыздыру үшін беріледі. Өткізілген сорбент 10 құбыр арқылы шығарылады. Минералды бөлшектер 15 контейнердегі ыстық сумен жуылғаннан кейін, сорбенттер фосфор шламының құрылымын бұзу үрдісінде қайта қолданыла алады. 6 құрылғыдан бөлінген фосфор 9 жүктемелі сорғымен фосфор сақтау орнында сорылады. Фосфорды шламдардан бентонит, вермикулит және отқа төзімді саздарға негізделген сорбенттермен бөлетін теориялық және тәжірибелік зерттеулердің негізінде (суретте көрсетілген), қалдықтарды толық кәдеге жаратудың технологиялық сызбасын ұсынамыз. Осы сызбаға сәйкес шикізат бастапқыда <0,16 мм-ге тең үлесте ұсақталып, су және технологиялық қоспалармен араластырылады. Содан кейін, алынған қоспа түйіршіктелінеді. Беріктілігі жоғары, кеуекті, суға төзімді сорбенттерді алу үшін түйіршіктелген сорбенттер термоөңдеуге жіберіледі. Қоймадан фосфорқұрамдас шлам мен ыстық су ( $T=338K$ ) түйіршіктелген сорбент толтырылған бөлу бағанына беріледі. Фосфордың минералды және органикалық бөліктерінің бөлінуі  $60-90^{\circ}C$  температурада 150 минут ішінде жүреді. Фосфорды шламнан бөлгеннен кейін, фосфор бөлу бағанынан қабылдағыш ыдысқа өзінің ауырлық күшімен төмен қарай түседі. Үрдістің жылдамдығын арттыру мақсатында сорбенттерді ыстық сумен жуып, құрамындағы минералды қоспалардан тазартылады. Тазартылған сорбенттер шламды өңдеу үшін қайтадан пайдаланылады. Өңделген сорбент тотықтандырғыш ерітінділерімен ( $CuSO_4-KMnO_4-5\%$ ) залалсыздандырылады, сондай-ақ, түзілген, ағын сулар қалдықтары бейтараптандыру станциясына бағытталады. Сорбенттерден фосфорды толығымен алу үшін, қалдық фосфорды су буымен айдау жүзеге асырылады. Айдау кезінде түзілген фосфор мен су булары конденсацияланады және бөлінген фосфор сақтау орнына сорылады.

## **5.2 Фосфорқұрамдас шламдардан фосфордың бөліну кинетикасы және механизмі**

Шламдардан фосфорды бөліп алу бойынша тиімділігі жоғары технологиялық тәсілдер мен қондырғыларды ұсыну мен таңдауда негізгі анықтау фактор ретінде шламды бумен өңдеу кезінде жүретін фосфорды айдау үрдісінің кинетикалық заңнамаларын зерттеу болып табылады.

Фосфорқұрамдас шламнан фосфорды айдау үрдісі гетерогенді үрдіске жатады, яғни әсерлесу фазалардың бөліну аймағында жүзеге асады, және кез-келген топохимиялық әсерлесу секілді, әрекет етуші компоненттердің орналасу кеңістігі мен өзгертілген құрамдағы жаңа фазалардың пайда болуымен байланысты және жалпы жағдайларда бірқатар қарапайым үрдістерден тұрады. Үрдістің кинетикалық сипаттамалары тәжірибенің әртүрлі жағдайлары кезіндегі құрамдастардың өзгеру деңгейі мен жылдамдығын, реакция механизмін анықтауға мүмкіндік береді. Табылған параметрлердің әрекет етуші заттардың қасиеті мен үрдістің табиғаты арасындағы байланыс бағаланады. Әдебиеттерде фосфорқұрамдас шламдарды бумен айдаудың түрлері жіктеліп көрсетілген, алайда осы саладағы жұмыстардың көптігіне қарамастан, фосфор бойынша «кедей» шламдарды өңдеудің кинетикасы [237-239], механизмі келтірілмеген.

Кинетикалық зерттеудің негізгі мақсаты – реакция жылдамдығының (немесе өзгертілген заттың мөлшері) тәжірибе жағдайларына тәуелділігін анықтау, соның ішінде ағымдағы және соңғы өнімдегі фосфордың шоғыры, үрдісті жүргізу уақыты мен температурасы. Кедей шламдардан фосфорды бөліп алу үрдісінің кинетикасын зерттеу мен шламдағы қалдық фосфордың мөлшерін анықтау тәжірибелік тұрғыдан да, теориялық тұрғыдан да аса күрделі сипатқа ие. Айта кетерлігі, кинетикалық зерттеулер шламдардан фосфорды бөліп алу үрдісіне қатысты зерттеулер аз жүргізілген салалардың бірі. Шламнан фосфордың бөлініп алу үрдісінің кинетикалық параметрлері мен механизмін анықтаумен бірге химиялық үрдістің сандық заңдылықтарын зерттеу орын алу үрдістердің табиғатын бағалау мен кинетикалық параметрлерін анықтаумен тікелей байланысты. Гетерогенді жүйені кинетикалық талдау кезінде ұсынылған модель негізінде жүйені зерттеу немесе химиялық жүйенің эволюциясының сипаттамасы берілетін бір мақсатты шешу арқылы орын алушы реакциялардың механизмі тасымалдау үрдісінің қарапайым сатылары мен заңдылықтары кинетикасы негізделеді.

Фосфордың бөліну кинетикасы зертханалық жағдайларда және өндірістік қондырғылардың модельдеріне ұқсайтын ірі қондырғыларда (макрокинетика) жүргізіледі [240-242]. Шламдардан фосфордың бөлініп алуының кинетикалық заңдылықтарын зерттеу, химиялық үрдістердің аса маңызды ұғымдарын түсінуге, шламның минералдық бөлігінен фосфорды бөліну механизмін терең ұғынуға мүмкіндік береді. Третьяколовтың пікірі бойынша, кинетикалық зерттеулер екі сатыдан тұрады:

- реакцияның орын алуына байланысты өзгерістің жылдамдығы мен деңгейін тәжірибе түрінде анықтау және алынған тәуелділіктері математикалық тұрғыдан сипаттау;

- реакцияның кинетикалық параметрлерін бағалау және олардың орын алушы үрдістердің табиғатына сай талдау.

### 5.3 Сорбенттердің сіңірілу дәрежесін анықтап, «болжамды» белсендіру энергиясын есептеу

Шламдардың фосфорды бөліну үрдісінің кинетикасын зерттеудің бірқатар белгілі әдістері бар. Шламдардан фосфордың бөліну деңгейін тәжірибе түрінде анықтау үшін үздіксіз және периодтық әдістер қолданылды. Термогравиметриялық, дифференциалды-термиялық талдаулар үздіксіз әдістерге жатады. Периодты түріне: химиялық фазалық талдау жатады.

Фосфорды анықтау фотоколориметриялық әдіспен жүргізілді. Талдаудың заманауи физика-химиялық әдістерін біріге қолдану арқылы соңғы өнімнің нақты идентификациясын және оның фазалық, элементтік құрамын, олардың морфологиялық ерекшеліктері туралы толық ақпаратты алуға мүмкіндік берді. Шламдардан фосфордың бөлініп алу үрдісін толық зерттеу үшін зерттеулер басымдыққа ие үш бағытта жүргізіледі: құрылымдық, термодинамикалық және кинетикалық. Төмен температуралы аймақтағы жергілікті алюмосиликатты саздардың негізіндегі сорбенттерді қолданумен фосфордың сіңірілуі мен бөліп шығуын кинетикалық зерттеулер сіңіру және айдау үрдістерімен шектеледі.

Тәжірибелік жағдайларда үрдістің кинетикасы ұрықтың түзілуі немесе ішкі диффузияның химиялық реакциясы жылдамдығымен ғана емес, сондай-ақ басқа да құбылыстармен анықталуы мүмкін. Қатты-сұйық-газ қоспасындағы химиялық әрекеттесудің ең баяу сатысы ретінде қайта кристалдану және сіңіру болып табылады, және бұл біздің зерттеулерге қатысты болған кезде сәйкесінше сіңіру жылдамдығының өзгеруі жүйенің әрекеттесу кинетикасын анықтайды [243-245].

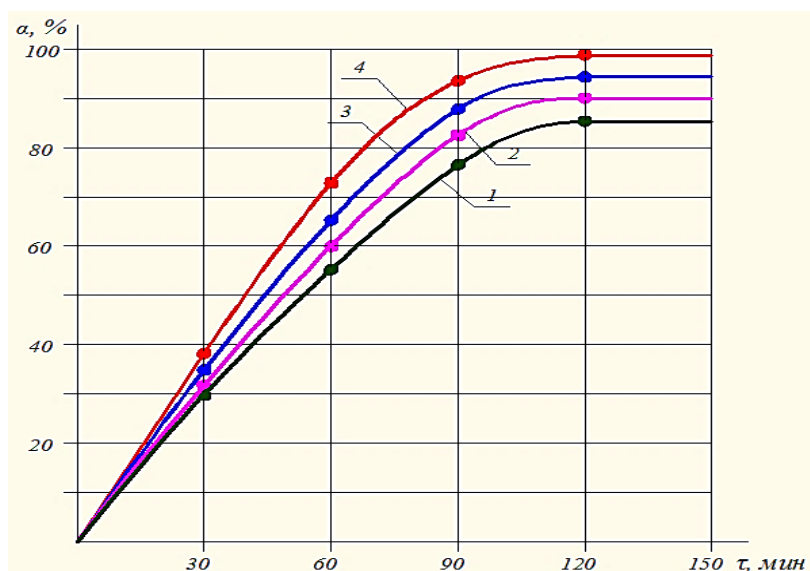
Осы ғылыми жұмыс барысында, жергілікті алюмосиликатты саздардың негізіндегі сорбенттерді қолданумен шламдардан таза фосфорды бөліп алудың химиялық үрдісін анықтау үшін, тәжірибелік мәліметтер Ротинян – Дроздов теңдеуімен өңделеді.

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha} - \beta \frac{\alpha}{\tau} = M \quad (5.1)$$

мұндағы –  $M$  – үрдіс жылдамдығының тиімді константасы;  
 $\beta$  – тежелу коэффициенті.

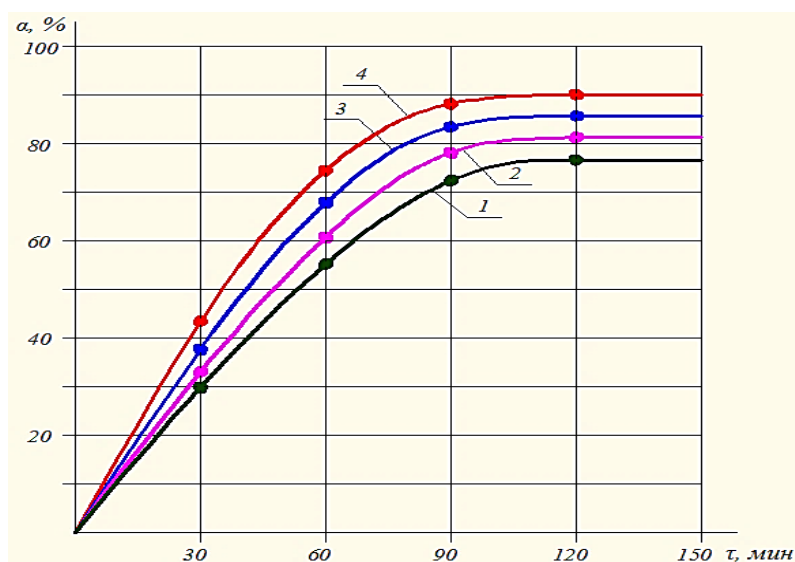
Ротинян – Дроздов теңдеуі гетерогенді үрдістерді [246-248] зерттегенде қолданылады, ал үрдіс жылдамдығының тиімді константасы гетерогенді жүйенің барлық беттерінде басталатын үрдістерді сипаттайды. Осы орайда тежелу коэффициентін табу әрекеттесу үрдістерінің жылдамдығына реакция өнімдерінің әсерін анықтайды. Сіңіру химиялық үрдісінің кинетикасы изотермиялық ұсталымы 30, 60, 90, 120, 150 минут құрайтын 60, 70, 80, 90<sup>0</sup>С температураларда Дарбаза және Ленгір саздары, сондай-ақ Құлантау кен орнының вермикулиті негізіндегі сорбенттерді қолдану арқылы зерттелді.

Жергілікті алюмосиликатты саздар мен вермикулит негізіндегі сорбенттерді қолдану арқылы шламдардан фосфорды бөліп алуда зертханалық зерттеулер бойынша [249] алынған фосфор шламын сіңірудің тәжірибелік мәліметтері 5.2–5.4 суретте келтірілген, мұнда температура мен уақытқа қатысты фосфордың бөлініп шығуының тәуелділік дәрежесі соңғы адсорбциондық өнімдегі фосфордың мөлшері бойынша анықталды.



1 - 60 °C; 2-70 °C; 3-80 °C; 4-90 °C

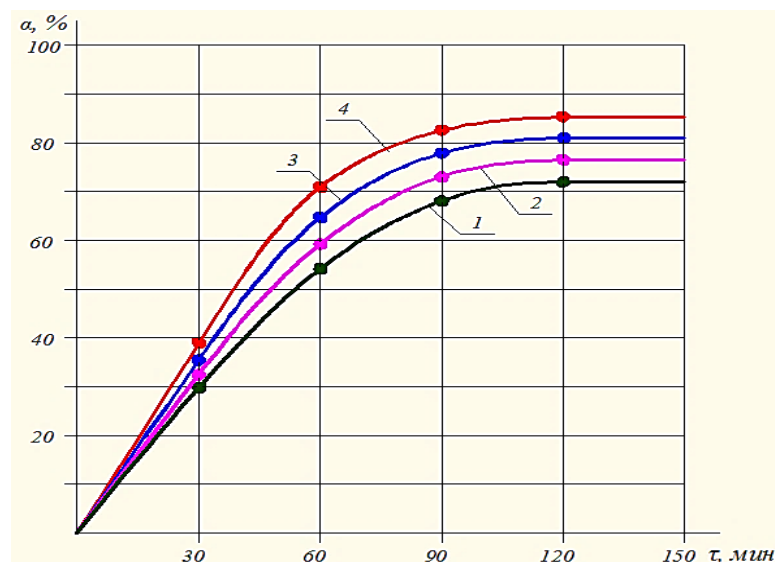
Сурет 5.2 - Бентонитті сорбенттерді қолдану арқылы фосфордың бөліп алу дәрежесінің температураға және уақытқа тәуелділігі.



1 - 60 °C; 2-70 °C; 3-80 °C; 4-90 °C

Сурет 5.3 - Құлантау вермикулитін қолдану арқылы фосфордың бөліп алу дәрежесінің температураға және уақытқа тәуелділігі.





1 - 60 °C; 2-70 °C; 3-80 °C; 4-90 °C

Сурет 5.4 - Ленгiрдiң қиын балқитын саз - балшығын қолдану арқылы фосфордың бөліп алу дәрежесінің температураға және уақытқа тәуелділігі.

Графикалық мәліметтердің талдамасы фосфордың бөліну дәрежесінің үрдістің температурасы мен изотермиялық ұсталымына тікелей тәуелді екендігін көрсетеді. Фосфордың 98% - ға дейін максималды бөлініп шығу дәрежесі 0,25М күкірт қышқылымен түрлендірілген Дарбаза саздарының негізіндегі сорбенттерде қол жеткізіледі. Зерттеу температурасы 80-90°C және ұзақтылығы 30 – 150 минут кезіндегі әртүрлі сорбенттермен фосфорлық шлам құрамынан фосфорды бөліп алу дәрежесі тәуелділіктерінің тәжірибелік мәліметтері Ротинян – Дроздов теңдеуімен өңделген және 5.1 – 5.3 кестелерде келтірілген:

Кесте 5.1 - Дарбаза бентонитті саздары негізіндегі сорбенттермен фосфорлық шламды сіңірудің тәжірибелік мәліметтерін Ротинян – Дроздов теңдеуімен математикалық өңдеу

T, °C	$\alpha$	$\frac{1}{1-\alpha}$	$\ln \frac{1}{1-\alpha}$	$\tau$	$\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha}$	$\frac{\alpha}{\tau}$
60	0,30	1,43	0,36	30	0,012	0,010
	0,55	2,2	0,81	60	0,016	0,009
	0,76	4,7	1,52	90	0,015	0,008
	0,85	6,7	1,92	120	0,016	0,007
	0,86	7,1	1,96	150	0,013	0,005
70	0,32	1,47	0,38	30	0,011	0,010
	0,60	2,5	0,92	60	0,018	0,010
	0,83	5,8	1,77	90	0,017	0,009
	0,90	10,1	2,33	120	0,018	0,007
	0,91	11,1	2,44	150	0,014	0,006
	0,35	1,54	0,43	30	0,014	0,012
	0,65	2,85	1,04	60	0,020	0,010

80	0,88	8,33	2,12	90	0,021	0,009
	0,95	20	2,99	120	0,024	0,008
	0,96	25	3,22	150	0,019	0,006
90	0,38	1,61	0,47	30	0,014	0,013
	0,73	3,70	1,31	60	0,026	0,012
	0,94	16,6	2,77	90	0,028	0,010
	0,98	50	4	120	0,032	0,008
	0,99	100	4,6	150	0,030	0,006

Кесте 5.2 - Құлантау вермикулиті негізіндегі сорбенттермен фосфорлық шламды сіңірудің тәжірибелік мәліметтерін Ротинян – Дроздов теңдеуімен математикалық өңдеу

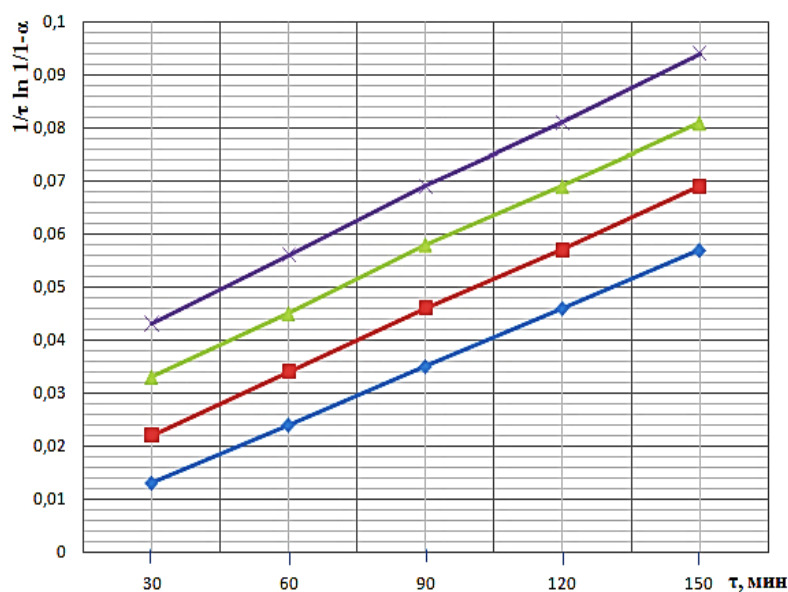
T, °C	$\alpha$	$\frac{1}{1-\alpha}$	$\ln \frac{1}{1-\alpha}$	$\tau$	$\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha}$	$\frac{\alpha}{\tau}$
60	0,29	1,4	0,33	30	0,010	0,010
	0,56	2,3	0,83	60	0,016	0,009
	0,72	3,6	1,10	90	0,013	0,008
	0,77	4,3	1,41	120	0,011	0,006
	0,78	4,5	1,55	150	0,009	0,005
0	0,33	1,5	0,40	30	0,012	0,011
	0,61	2,6	0,91	60	0,018	0,010
	0,78	4,5	1,50	90	0,015	0,008
	0,81	5,3	1,66	120	0,012	0,007
	0,82	5,5	1,71	150	0,010	0,005
0	0,38	1,6	0,50	30	0,015	0,013
	0,68	3,1	1,13	60	0,022	0,011
	0,82	5,5	1,70	90	0,017	0,010
	0,86	7,1	1,91	120	0,015	0,007
	0,87	7,7	2,00	150	0,012	0,006
0	0,43	1,7	0,55	30	0,015	0,014
	0,85	6,7	1,90	60	0,038	0,013
	0,88	8,3	2,12	90	0,023	0,010
	0,90	0,1	2,33	120	0,018	0,007
	0,91	11,1	2,40	150	0,014	0,006

Кесте 5.3 - Ленгір (қиын балқитын) саз - балшығы негізіндегі сорбенттермен фосфорлық шламды сіңірудің тәжірибелік мәліметтерін Ротинян – Дроздов теңдеуімен математикалық өңдеу

T, °C	$\alpha$	$\frac{1}{1-\alpha}$	$\ln \frac{1}{1-\alpha}$	$\tau$	$\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha}$	$\frac{\alpha}{\tau}$
60	0,30	1,43	0,36	30	0,012	0,010
	0,54	2,2	0,88	60	0,016	0,009
	0,68	3,1	1,12	90	0,011	0,007
	0,72	3,6	1,22	120	0,009	0,006
	0,73	3,7	1,34	150	0,007	0,004
	0,32	1,4	0,38	30	0,011	0,010

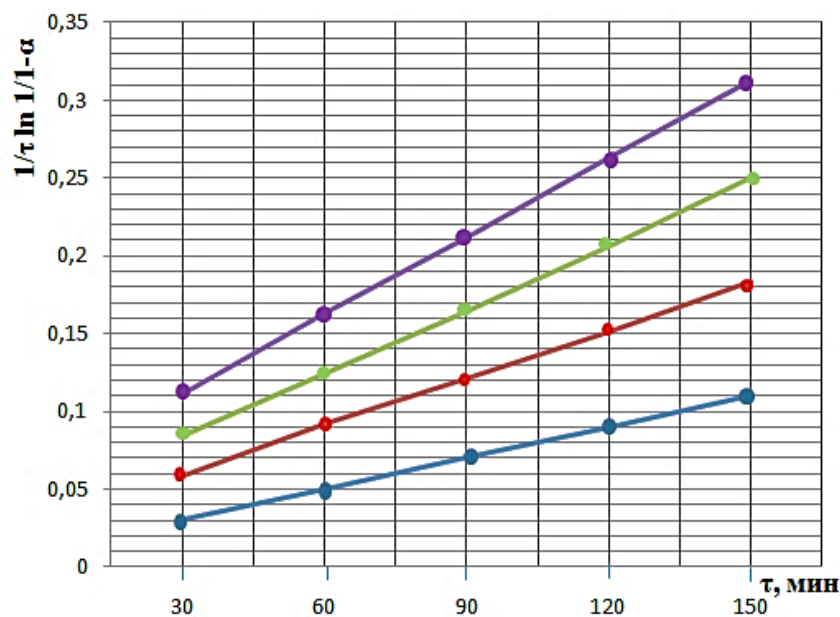
70	0,59	2,4	0,87	60	0,017	0,009
	0,73	3,7	1,30	90	0,013	0,008
	0,86	7,1	1,90	120	0,015	0,009
	0,87	7,7	2,00	150	0,012	0,005
80	0,36	1,5	0,44	30	0,012	0,012
	0,65	2,8	1,02	60	0,020	0,010
	0,78	4,5	1,55	90	0,015	0,008
	0,81	5,3	1,65	120	0,013	0,006
	0,82	5,5	1,77	150	0,009	0,005
90	0,39	1,6	0,47	30	0,014	0,013
	0,71	3,4	1,22	60	0,024	0,011
	0,82	5,5	1,71	90	0,017	0,009
	0,86	7,1	1,90	120	0,015	0,007
	0,87	7,7	2,01	150	0,013	0,005

Ротинян – Дроздов теңдеуі құрамдастарының математикалық есептік мәліметтері негізінде 5.4–5.6 суреттерде келтірілген  $\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha} = f(\tau)$  графикалық тәуелділіктері тұрғызылған.



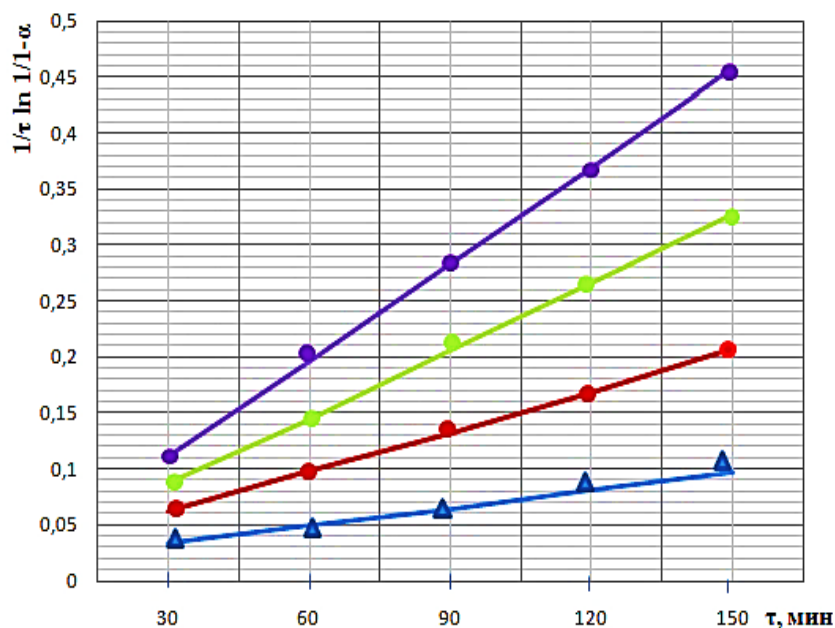
1-60<sup>0</sup>С, 2-70<sup>0</sup>С, 3-80<sup>0</sup>С, 4-90<sup>0</sup>С.

Сурет 5.5 - Дарбаза бентониті үшін  $\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha}$  -ның уақытқа ( $\tau$ ) тәуелділігі



1-60 0С, 2-700С, 3-800С, 4-900С.

Сурет 5.6 - Құлантау вермикулиті үшін  $\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha}$  -ның уақытқы ( $\tau$ ) тәуелділігі



1-60 0С, 2-700С, 3-800С, 4-900С.

Сурет 5.7 - Ленгір саз - балшығы үшін  $\frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha}$  -ның уақытқа ( $\tau$ ) тәуелділігі.

Графиктерде көрсетілген түзу сызықтардың құралуы қолданып отырған Ротинян – Дроздов теңдеуінің арналған үрдіске жарамдылығын көрсетеді.

tg φ бұрышы бойынша әрбір түзумен β<sub>1</sub> β<sub>2</sub> β<sub>3</sub> тежелу коэффициенті есептеледі. Әрбір температура үшін реакция жылдамдығының тиімді константасы  $\frac{\alpha}{\tau} = 0$  кезіндегі графиктен анықталды. Белсенділік энергиясы үрдістің жылдамдығына температураның әсерін анықтайды. Тәжірибеде Аррениуса теңдеуі бойынша «болжамды» белсенділік энергиясын есептеу кең таралған:

$$K = A_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (5.2)$$

мұндағы E – белсенділік энергиясы, кДж/моль. Әрекеттесуші заттардың шоғыры температураға тәуелді болмағандықтан [250-252], дәл осындай қатынас үрдістің жылдамдығы (V) үшін де алынады.

$$V = V_0 e^{-E/RT} \quad (5.3)$$

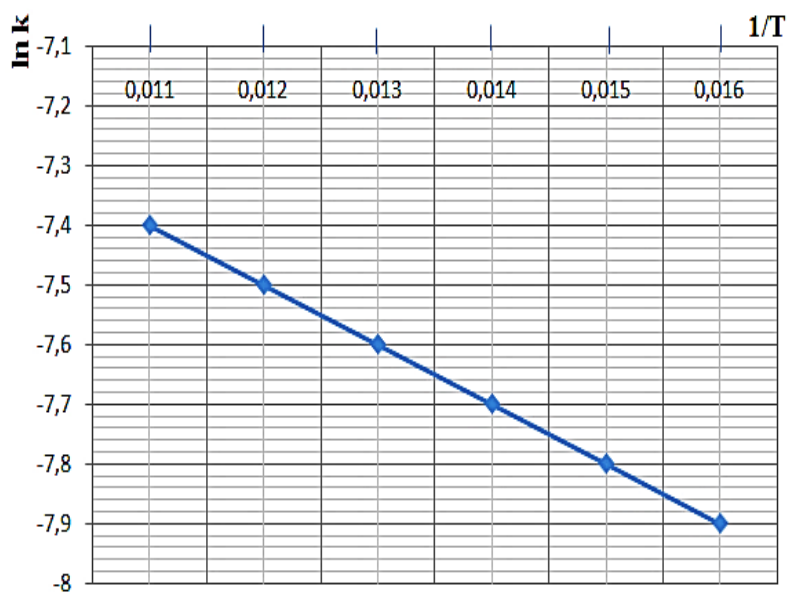
Яғни, E көп болған сайын температураның артуымен реакция жылдамдығы да ұлғаяды. E мынадай өрнектен анықталады:

$$E = R \frac{\ln K_1 - \ln K_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 4,575 \frac{\lg K_1 - \lg K_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (5.4)$$

Сорбенттердің әрбір түрлері үшін келтірілген  $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  графикалық тәуелділіктерден «болжамды» белсенді энергиясы [253-255] есептелінді және олардың нәтижелері 5.8 – 5.10 суреттерде  $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  графикалық тәуелділігі арқылы келтіріліп, негізгі мәндік көрсеткіштері 5.4 кестеде сипатталған:

Кесте 5.4 - Сорбенттердің әрбір түрлері үшін E болж. мәндері

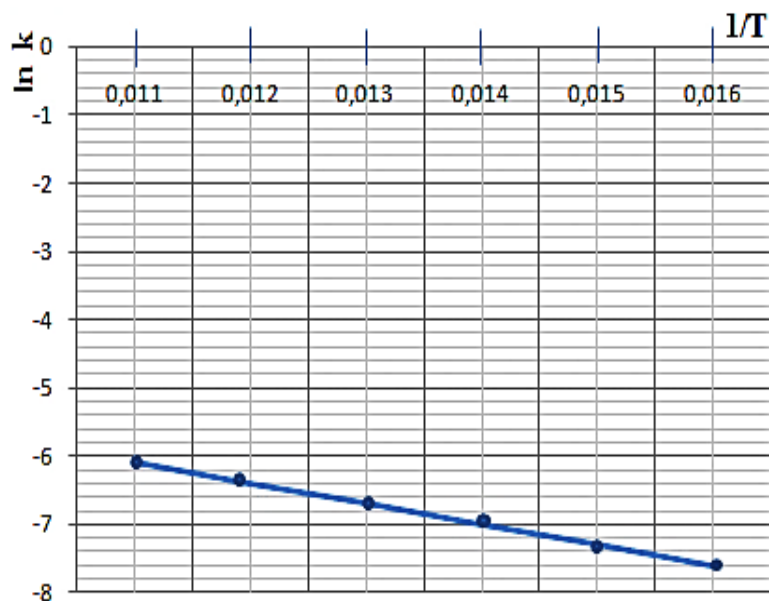
№	Сорбенттер атауы	Температура T және тежеу коэффициенті β		E, кДж/моль
		°C	β	
	Дарбаза бентониті	60	0,007	83,14
		70	0,015	
		80	0,028	
		90	0,039	
	Құлантау вермикулиті	60	0,02	2,078
		70	0,04	
		80	0,06	
		90	0,08	
	Ленгірдің қиын балқитын саз - балшығы	60	0,03	0,29
		70	0,05	
		80	0,07	
		90	0,08	



Сурет 5.8 - Бентонитті сорбенттерді қолдану арқылы фосфор шламын сіңірудің

$$\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ тәуелділігі}$$

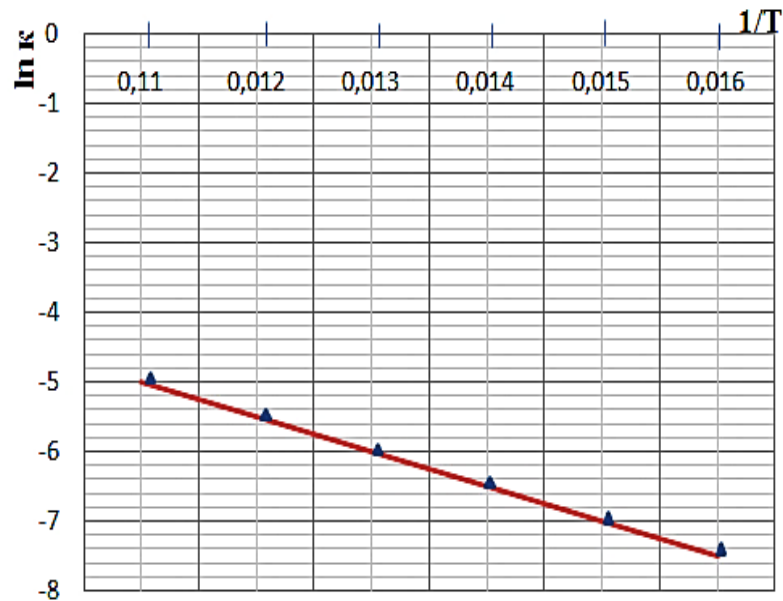
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-7,82 - 7,77}{0,016 - 0,011} = \frac{0,05}{0,005} = 10 \cdot 8,314 = 83,14 \frac{\text{Кдж}}{\text{моль}}$$



Сурет 5.9 - Құлантау вермикулиттері негізіндегі сорбенттерді қолдану арқылы

$$\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ тәуелділігі}$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-7,41 - 6,16}{0,016 - 0,011} = \frac{1,25}{0,005} = 250 \cdot 8,314 = 2078,5 = 2 \frac{\text{Кдж}}{\text{моль}}$$



Сурет 5.10 - Ленгір саз-балшығы негізіндегі сорбенттерді қолдану арқылы фосфор шламын сіңірудің  $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  тәуелділігі

$$5.10$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-7,6 - 5,84}{0,016 - 0,011} = \frac{1,76}{0,05} = 35,2 \cdot 8,314 = 292,6 = 0,29 \frac{\text{Кдж}}{\text{моль}}$$

Сорбенттердің түріне байланысты фосфордың бөліну дәрежесінің «болжамды» Е мәндерін талдау нәтижелері Дарбаза саздары негізіндегі сорбенттерді қолдану кезінде фосфордың максималды шығымы қол жеткізілгенін көрсетеді. «Болжамды» белсенді энергиясының максималды мәні 83,14 Кдж/моль тең, тежелу коэффициенті  $\beta$  0,07 - 0,039 жетеді, бұл өз кезегінде шламдардан фосфордың сіңіру үрдісінің диффузиялық факторлардың елеулі әсері қатысында өтпелі режимде өтетіндігін көрсетеді. Ленгір сазы мен Құлантау вермикулитін қолдану кезіндегі сіңіру үрдісі 0,29-дан 2,078 Кдж/моль дейінгі Е болжауы сипатталады және бұл үрдістің диффузиялы аймақта жүретіндігін дәлелдейді.

### 5-бөлім бойынша тұжырым

- Сорбенттердің алюмосиликатты минералдар негізінде фосфор шламынан фосфордың шығарылу дәрежесіне температураның 60-90°C және 30-дан 150 минутқа дейін әсерін зерттеу, осы факторлардың мәндерінің жоғарылауы фосфордың шығарылу деңгейінің жоғарылауына алып келетінін көрсетті. Сонымен қатар,  $\alpha$ -ның оқшаулануының максималды дәрежесі іс жүзінде 120 мин аяқталады. Сондықтан, температураны одан әрі жоғарылату тиімсіз. Сондай-ақ, ең жақсы көрсеткіш - бентонит саздары, вермикулит, ал қиын балқитын саз-балшық бірнеше төмен көрсеткішке ие.

- Белсенді 0,25 М күкірт қышқылын пайдалану, бентонит балшыққа негізделген сорбент үлгілерінің 98% - дық фосфордың ең жоғары дәрежесіне жетуіне мүмкіндік берді.

- Алынған тәжірибелік деректердің нәтижелері Ротинян-Дроздов теңдеуі арқылы өңделді. Кинетикалық қисықтардың түзуленуі бұл теңдеудің үрдісті қанағаттанарлық түрде сипаттайтыны туралы пайымдауға мүмкіндік беретінін көрсетті.

- «Болжамды» белсендіру энергиясы  $E$  есептік мәндері бентонит балшықтары үшін  $E = 83,14$  КДж/моль диффузиялық факторлардың елеулі әсерімен өтетін өтпелі аймақта пайда болатын үрдістерге тән екенін көрсетті.  $E = 0,29$  КДж/моль және  $E = 2,078$  КДж/моль болатын балқытылған саздар мен вермикулиттер үшін диффузиялық факторлардың орналасуымен диффузиялық аймақта мұндай үрдістер орын алады деп болжауға болады.

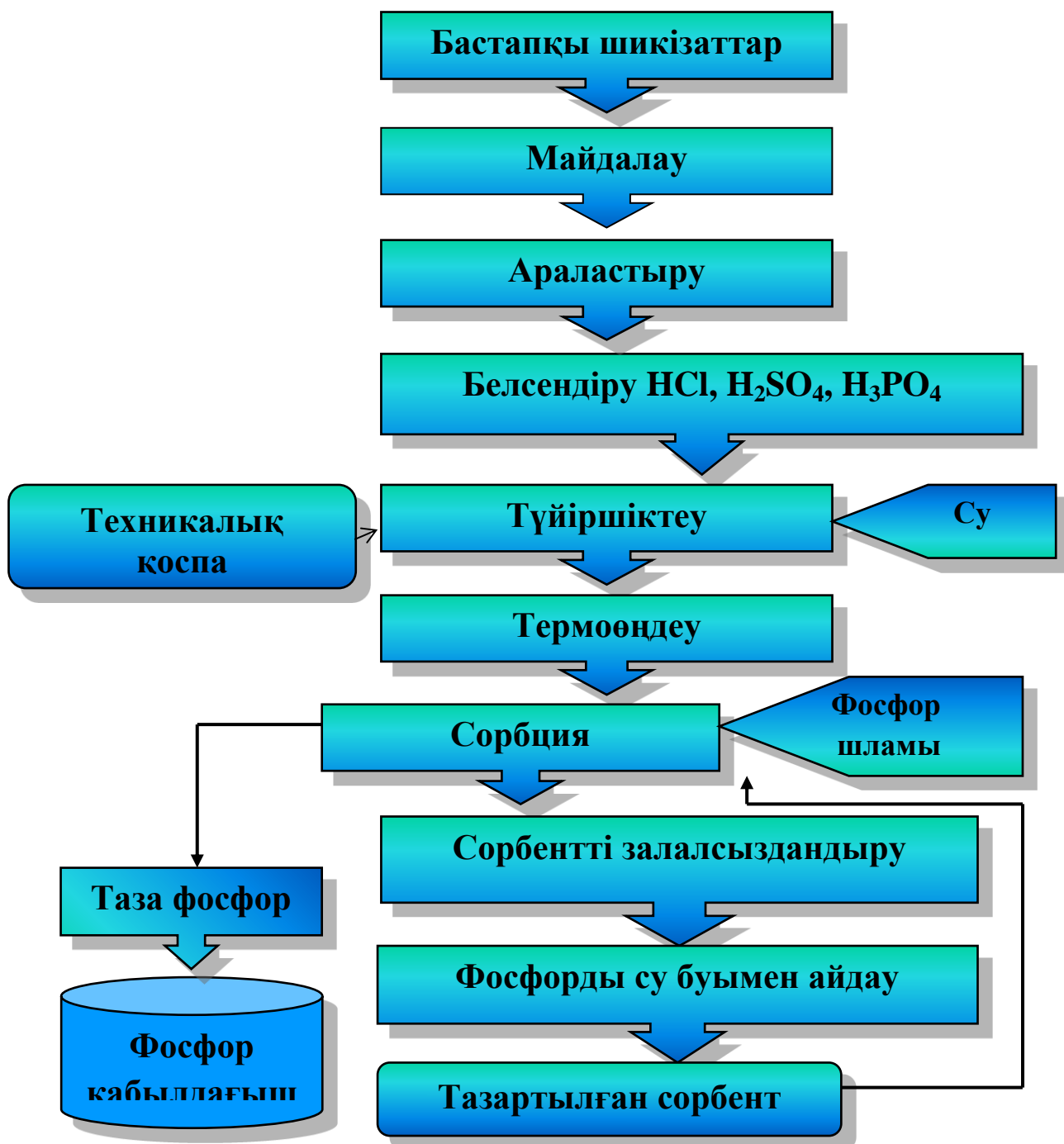
- Орындалған зерттеулер негізінде, үрдістің шектеулі сатысы сорбент бетіндегі және кеуектеріндегі фосфор шламының минералды бөлігінің бөлшектерінің диффузиясы деп болжауға болады. Диффузиялық үрдістер фосфор шламының құрылымын бұзуға әкеліп, одан таза фосфордың бөлінуіне ықпал етеді.



## 6. ФОСФОР ШЛАМЫНАН ФОСФОРДЫ БӨЛІП АЛУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ СЫЗБАСЫ ЖӘНЕ ЭКОНОМИКАЛЫҚ ТИІМДІЛІГІ

### 6.1 Сорбенттерді арқылы фосфор шламынан фосфорды бөліп алу үрдісінің принципіалды технологиялық сызбасы

Төмендегі сорбенттерді қолдану арқылы фосфор шламы қалдықтарынан таза фосфорды бөліп алу үрдісінің принципіалды технологиялық сызбасы нұсқасы төмендегі 6.1 суретте көрсетілген.



Сурет 6.1 - Алюмосиликатты сорбенттерді қолдану арқылы фосфор шламынан таза фосфорды бөліп алу үрдісінің принципіалды технологиялық сызбасы.

## 6.2 Шламдардан фосфорды бөліп алу үрдісінің технологиясын техникалық - экономикалық бағалау

Жылына 5 мың тонна фосфор өндіретін фосфор шламдарын тазарту үшін техникалық және экономикалық есептер негізінде келесі мәліметтер қарастырылады:

Фосфордың 1 тоннасына арналған тұтыну коэффициенттері:

- фосфор шламы - 1,325;
- вермикулит - сорбент - 0,073 тонна;
- тор – 0,0006т;
- сүзгі шүберегі - 0,00001 тонна;
- қайта өңделген су - 0,21 м<sup>3</sup>;
- жылу - 354500 кДж (0,085 Гкал).

- Фосфор шламдары - фосфор өндірісінде негізгі өнімнің санын яғни, сары фосфорды қамтитын техногендік қалдықтар болып табылады.

Шламдарды қабылдап, орнықтыру үшін арнайы сақтау орнына жіберіледі. Фосфор шламының жылдық сұранысы 13,25 мың тоннаны құрайды. Көмекші бастапқы материал ретінде, Құлантау кен орнынның вермикулит шикізатынан алынған кеуектелген сорбенттер қолданылады. Вермикулит шикізатының жылдық сұранысы 7,3 тоннаны құрайды. Энергетикалық ресурстардан кішігірім мөлшерде қайта өңделген су мен жылуды пайдалану көзделеді. Қайта өңделген судың жылдық сұранысы 1050 м<sup>3</sup>, жылу - 425 Гкал құрайды. Энергия ресурстарын қазіргі қолданыстағы жалпы өндірістік желілерден алу жоспарланған. Құрылғыны орнатуды қамтамасыз етудегі жұмысшылар саны - 5 адам. Сандармен қамтамасыз ету, сары фосфор өндірісінде қызметкерлерді қайта бөлу есебінен қамтамасыз етіледі. Төмендегі 6.1 кестеде өндіріс қызметкерлерінің жұмыс ауысымы көрсетілген.

### Хабарландырудың саны

№	Мамандықтары мен қызмет атаулары	Ауысымдар саны	Саны (адам)	
			Бір ауысымда	Барлығы
1	Сары фосфор өндіретін аппарат (фосфор тазартқыш қондырғы)	3	1	4
2	Ауыстыру			1
	Барлығы			5

### Фосфор шламын тазалау құны

1т. фосфор шламдарын тазалау құны, химия өндірісінде өнімдерді жоспарлау, есепке алу және өнімдерді есептеу бойынша салалық нұсқаулыққа сәйкестендіріліп есептеледі. Шикізаттар, материалдар және энергетикалық ресурстар нормативті шығындарға арналған «Қазфосфат» ЖЖФЗ ЖШС деректері бойынша қабылданады. Фосфор шламын бағалау бастапқы өнімдегі фосфордың пайызын ескере отырып, 2017 жылға арналған есепке сәйкес сары

фосфордың жалпы құны бойынша жүргізілді. Вермикулит жоспарланған және сатып алу бағасына сәйкес қабылданады. Вермикулит М-200 сату бағасы 1 м<sup>3</sup> үшін 35 мың теңгені құрайды. Энергия ресурстарының құны - су мен жылу 2017 жылға Қазфосфаттың ЖЖФЗ ЖШС есебімен анықталады. Жалақы қоры мен күрделі салымдар есептелінді. Есептеулердің нәтижесінде тазартылған сары фосфордың 1 тоннасы 224141 теңгені құрайды.

### Есептеу (Калькуляция)

#### Фосфор шламынан таза фосфорды бөліп алудың өндірістік калькуляциясы

Фосфор шламынан алынған сары фосфор өндірістің құндылығы болып саналады. Өндіріс қуаты жылына 5 мың тоннаны құрайды. Ғимараттар мен құрылыстардың құны 6720 теңге (2017 жылға дейінгі құны) 600 теңге жабдықтар және қондырғы 315 теңге. 6.2 кестеде фосфор алудың өндірістік есептеулер барысында алынған техникалық және экономикалық көрсеткіштері көрсетілген.

Кесте 6.2 Техникалық және экономикалық есептік (калькуляция) көрсеткіштер

№	Шығарылатын заттар	Өлшем дер	Саны	Бағасы	Теңге
1	2	3	4	5	6
1	Шикізат пен материалдар:				
	Фосфор шламдары	т	1,325	14940	20542,5
	Вермикулит	т	0,0730	35000	2555
	Көмекші материалдар	теңге			23097,5
	Барлығы:				
2	Отын:				
3	Энергия шығыны:				
	Электр энергиясы	Квт,ч	915	6,55	5993,25
	Су қорғаныс өндірісін қайта пайдалану	м <sup>3</sup>	1050	4823	48231
	Бу	Гкал	1,085	7,76	14,356
	Сығылған ауа	нм <sup>3</sup>	5,5	2820	15510
	Азот				69748,16
	Жалпы энергетикалық ресурстар:				
4	Негізгі технологиялық қызметкерлердің жалақысы	теңге	5	26218	131092
	Барлығы:				
5	Сатып алу бағасы:				
	Техникалық қызмет көрсету				57,3
	Ғимараттар мен құрылыстардың тозуы				37,4
	Ғимараттар мен ғимараттарға қызмет көрсету				19,0
	Ғимараттар мен құрылыстарды				0,16

	ағымдағы жөндеу Сынақтар, тәжірибелер, зерттеулер, рационализациялау және өнертабыс (0-16) Еңбекті қорғау (20%) Барлығы:				36 149,7
6	Өндіріс құны				224081
7	Жалпы зауыт шығыны				60,2
8	Зауыт құны				224141,2
9	Басқа өндірістік шығындар (Өзіндік бағасының 0,5%)				
10	Шығындар				
11	Өндіріс құны, оның ішінде шығыстарды қоса алғанда 1 - 13				
12	Жалпы құны				224141

6.2 кестеде фосфор өндірісінің техникалық және экономикалық тиімділігі есептелінген. Сары фосфорды сатудан түскен пайдасы (2017 жылға дейін) көтерме бағамен 6720 теңгені құрайды. Фосфор алудың өндірістік есептеулердің барысында алынған кіріс-шығыс көрсеткіштері 6.3 кестеде ұсынылған.

№	Өнімнің атауы	Өнімдердің жыл сайынғы шығарылымы	Құны 1 т.	Сату бағасы, 1т.	Жылдық шығарылым - миллион теңге.		Пайда, млн. теңге
					Құны	Сату бағасы	
1	Сары фосфор	5000	224141,2	6720	2,241	6,720	3,20
2	Белсенді сары фосфор өндірісі	5000	564104	6720	5,641	6,720	1,079
3	Қосымша пайда						+2,2

Техникалық-экономикалық негіздемелерінің нәтижелері жылына 5 тонна сары фосфор сыйымдылығы бар «Қазфосфат» ЖЖФЗ ЖШС фосфор шламдарын тазарту қондырғысын құру және зерттеудің келешектегі ғылыми дамуын көрсетеді.

### 6 бөлім бойынша тұжырым

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде ұсынылып отырған сорбенттер көмегімен фосфор шламынан таза фосфорды бөліп алудың технологиялық сызбасы жасалынды.

Ұсынылған технологияның техника-экономикалық көрсеткіштерін есептеу арқылы үрдістің тиімділігі анықталды. Қазіргі кезде жұмыс істеп тұрған кәсіпорынға фосфор шламдарынан фосфорды бөліп алу технологиясы бойынша қосымша 2,2 млн. пайда табуға болатындығы анықталды.

## ҚОРЫТЫНДЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 ҚР Президенті Н.Ә.Назарбаевтың «Қазақстан–2050» Стратегиясы: Қалыптасқан мемлекеттің жаңа саяси бағыты Жолдауы, Астана, 2012.

2 Қазақстан Республикасының индустриялық-инновациялық дамытудың 2015-2019 жылдарға арналған мемлекеттік бағдарламасы: Қазақстан Республикасы Үкіметінің 2014 жылғы 9 маусымдағы № 627 Қаулысымен бекітілген.

3 Исабеков Б.Н. Индустриалды-инновациялық даму басымдықтары: монография. – Астана: Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің баспасы, 2012. – 91 б.

4 Постоянный технологический регламент №4 производства желтого фосфора цеха № 5. ЖФ ТОО «Казфосфат», 2010. – 181 с.

5 Искандиров М. Перед ТОО «Казфосфат» стоят огромные задачи по развитию отечественной фосфорной отрасли - взгляд из региона. Международное информационное агентство «КазИнформ». [www.inform.kz](http://www.inform.kz). 01.11.2016.

6 Глеуова С., Жулдызбаева С., Назарбек У., Райымбеков Е. Ресурсосберегающие технологии переработки техногенных отходов. – Шымкент: Алем, 2016. – 72 с.

7 Ляпков А.А., Ионова И.Е. Техника защиты окружающей среды. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2008. – 317 с.

8 Жантасов К.Т., Бажирова К.Н., Толтебаева З.Д. Современное состояние, проблемы и перспективы развития фосфорной отрасли Казахстана // Химическая промышленность сегодня. – 2013. - №5. – С. 4 - 6.

9 Алдашов Б.А., Лисица В.И. Утилизация отходов фосфоритов Каратау – путь к конкурентоспособной экономике и оздоровлению экологии. - Алматы: Ғылым, 2007. – 428 с.

10 Глеуов А.С. Утилизация отходов предприятий фосфорной промышленности. – Шымкент: ЮКГУ, 2015. – 176 с.

11 Ершова В.А., Пименова С.Д. Электротермия фосфора. - СПб.: Химия. 1996. - 246 с.

12 Бишимбаев В.К., Жекеев М.К., Дмитриевский В.А., Жекеев Р.М. Экологические аспекты электротермической переработки фосфатов. Химическая технология. – Москва: Наука и технологии. - 2011. №5. С. 307 - 313.

13 Ершова В.А., Белова В.Н. Технология фосфора. - Ленинград : Химия, 1979. - 336 с

14 Низамов И.С., Батыева Э.С., Никитин Е.Н., Ходырев Ю.П., Габдуллина Г.Т. Эфиры дитиоокислот фосфора на основе красного фосфора и серы // Современные проблемы химической науки и фармации: Сб. матер. III Всеросс. конф. с междунар. участием. - Чебоксары. 2014. – С. 51 - 56.

15 Кабдрахманова С. Развитие научно-исследовательских работ по переработке фосфоритов Каратау // Поиск. – 2003. - № 4. – С. 31 - 37.

16 Пат. 2248937 С2. РФ. Способ извлечения элементного фосфора из шлама (варианты) / Брукс Д.Р., Поттс Д.К., Сэран М.С.; опубл. 27.03.2005, Бюл. № 9. - 8 с: ил.

17 Казова Р. А., Курбанова Л.С., Жаксыбаева Г.С., Кадирбекова А. А., Искакова Р.А., Канабекова А.М. Технологические основы переработки отходов техносферы промышленных предприятий // Вестник КазНТУ. – 2015. - № 3. – С. 443 – 449.

18 Пат. 2632 РК. Способ извлечения фосфора из шлама / Шевко В.М., Умирбаева Р.С., Маймаков К.К.; опубл. 15.12.1995, Бюл. № 11 - 3 с: ил.

19 Пат. 21852 РК. Способ извлечения фосфора из шламов фосфорного производства Шевченко В.А., Нугманов А.А., Горбунова Т.А., Батькаев И.И., Кенжебаев Н.А., Батькаев Р.И.; опубл. 16.11.2009, Бюл. № 21852. - 3 с: ил.

20 Погодин М.А., Леонен Б.М., Страшко Б.К. Очистка сточных вод и переработка шлама фосфорных заводов. – Ленинград: Химия, 1973. - 51 с.

21 Пат. 21853 РК. Способ извлечения фосфора из шлама фосфорного производства/ Добрынин Д.В.; опубл. 17.10.2011, Бюл. № 10. - 3 с: ил.

22 Пат. 20078 РК. Способ извлечения фосфора из шлама фосфорного производства / Жекеев М.К., Жекеев Р.М., Шакиров Б.С; опубл. 15.09.08, Бюл. № 9. - 2 с: ил.

23 Пат. 28692 РК. Способ получения желтого фосфора / Чернякова Р.М., Алибаев Н. Н., Джусипбеков У. Ж., Бержанов Д. С., Тусупкалиев Е.А.; опубл. 15.07.14, Бюл. № 7. - 3 с: ил.

24 Пат. 31226 РК. Способ измельчения фосфорсодержащих материалов / Бишимбаев В.К., Налибаев М.И., Бажиров Н.С., Бажирова К.Н., Жантасов К.Т., Бажиров Т.С., Жантасов М.К., Омаров Б.Т; опубл. 15.06.16, Бюл. № 6. - 3 с: ил.

25 Пат. 22034 РК. Способ получения фосфора / Жантасов К.Т. /; опубл. 15.12.09, Бюл. № 12. - 4 с: ил.

26 Пат. 26777 РК. Способ получения желтого фосфора / Джусипбеков У. Ж., Тусупкалиев Е.А., Бержанов Д. С., Маханов Н. З.; опубл. 24.07.12, Бюл. № 11. - 3 с: ил.

27 Пат. 13892 РК. Способ получения фосфора /Томашевский Р.С., Юнусбеков А. Б., Маков Е.П., Сузев Н. А.; опубл. 15.08.07, Бюл. № 8. -3 с: ил.

28 Пат. 26160 РК. Способ переработки отходов фосфорного производства/ Юрченко Н. Б., Жантасов К. Т., Франгулиди Л.Х., Беркутова Л. В., Жантасов М.К., Бишимбаев В.К. опубл. 14.09.12, Бюл. № 9. -3 с: ил.

29 Полезной модель Способ получения для извлечения сорбента фосфора из фосфорсодержащих шламов /Арыстанова С.Д., Тлеуов.А.С., Тлеуова С.Т., Сатаев М.И., Алтыбаев Ж.М., Исаева Д.А.; опубл. 16.06.16, Бюл. № 11. - 3 с: ил.

30 Богатырев А.Ф., Скуратова Н.А. Регрессионное обобщение теплофизических свойств фосфоритов для моделирования технологических процессов получения фосфора. –М.: Электротермия,–2006. –С. 61-65. US 9845241 USA. Method of purifying yellow phosphorus / Han S.H., Chang W., Lee Y.H.; publ. 19.12.17, Bul. № B2. - 12 p.



31 CN 8741226 USA. Reduction-oxidation furnace for making phosphorus by thermal process / Feng X., Li J., Li D., Li G., Zhang Zh., Wang J., Zou J., Ma Y., Hou J.; publ. 03.06.14, Bul. № 2. - 9 p.

32 US 6620396 USA. Method of removing phosphorus from sludge /Mohan S., Saran J.R.; publ. 16.09.03, Bul. № B2. - 4 p.

33 US 6451276 USA. Recovery of elemental phosphorus from phosphorus sludge /Mohan S., Saran J.R., Brooks D., Potts C.; publ. 17.09.02, Bul. № B1. - 4 p.

34 US 8784744 USA. Device making phosphorus by thermal process / Feng X., Li J., Li D., Li G., Zhang Zh., Wang J., Zou J., Ma Y., Hou J.; publ. 22.07.14, Bul. № B1. - 4 p.

35 US 4889702 USA. Process for removing metallic constituents from dust obtained during the electrothermal production of yellow phosphorus / Kolkmann F., Jodden K., Hoechst A.G.; publ. 26.12.89, Bul. № A. - 3 p.

36US 8747792 USA. Method for preparing high-purity elemental phosphorus and method for preparing high-purity phosphoric acid /Kinose Y., Hata T., Aikawa M.; publ. 10.06.14, Bul. № B2. - 1 p.

37 Ершов В.А., Белов В.Н. Технология фосфора. –Л.: Химия, 1979. –365 с.

38 Нугманов А.А., Батъкаев Р.И., Кенжебаев Н.А. Предлагаемые разработки по комплексной технологии утилизации техногенных отходов, образованных при производстве фосфора. – Алматы: Поиск, 2006. - С.13 - 16.

39 Pat. US4717558A USA. Phosphorus recovery from phosphorus-containing pond sludge / S.M. Beck E. H. Cook, Jr.; publ. 05.01.88, Bul. № A. - 8 p.

40 Hong KJ, Tarutani N, Shinya Y, Kajiuchi T. Study on the recovery of phosphorus from waste-activated sludge incinerator ash. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng. 2005;40(3):617-31.

41 Pat. 20090238746 USA. Phosphorus recovery method and phosphorus recovery system /Shiire H., Ashikaga N., Naraguchi S., Hayami T., Kono T., Suzuki A., Fujieda Sh., Yamamoto K.; publ. 08.03.11, Bul. № B2. - 6p.

42 Аманта Ә.Н., Джанмулдаева Ж.К. Фосфор шламдарын НРК-тыңайтқыштарына өңдеу мүмкіндігі туралы // М.Әуезов атындағы ОҚМУ ғылыми еңбектері. – Шымкент, 2016. - №1(36). – Б. 55 - 55.

43 Пат. 21852 РК. Способ извлечения фосфора из шламов фосфорного производства / Шевченко В.А., Кенжебаев Н., Горбунова Т.А., Нугманов А. А., Батъкаев И. И., Батъкаев Р. И. ; опубл. 16.11.09, Бюл. № 11. - 3 с: ил.

44 Пат. 15815 РК. Способ извлечения маломышьяковистого фосфора из газов печей производства фосфора /Викторов С.В. ; опубл. 15.09.09, Бюл. № 9. - 8 с: ил.

45 Патент 21790 РК. Способ извлечения фосфора из шламов /Батъкаев Р. И., Нугманов А. А., Батъкаев И. И., Шевченко В.А.; опубл. 15.10.09, Бюл. № 10. - 3 с: ил.

46 Пат. 12243 РК. Способ удаления фосфора из шлама (варианты) / САРАН, Мохан, С.; опубл. 17.05.10, Бюл. № 7. - 5 с: ил.

47 Pat. 4777029 USA. Method of extracting phosphorus from slime /Bugenov A E. S., Atabaev M.D., Selitsky E.A., Kim K.A., Klestov V.V., Gaifullina A.K., Sataev

I.K., Shulga V.F., Murzagaliev E.S., Shkarupa J.V., Barlybaev M.R.; publ. 11.10.88, Bul. № А. - 4 p.

48 Pat. 5002745 USA. Method of separating and recovering phosphorus from phosphorus sludge /Michaels A.S., Lee W.H., Munday Th.F.; publ. 26.03.91, Bul. № А. - 5 p.

49 Pat. 4780296 USA. Process for producing phosphorus / Bugenov E.S., Moldabekov Sh., Volozhin L.M., Prikhodko V.G., Ashkinazi L.A., Puchkov V.P., Temirbekov T., Kim K.A., Gaifullina A.K.; publ. 25.10.89, Bul. № А. - 2 p.

50 Батъкаев Р.И. Исследование путей утилизации печного газа для технологических целей в производстве фосфора // Поиск. – 2003. - № 2 – С. 20-23.

51 Свойства фосфорсодержащих шламов и методы их переработки. Сжигание фосфорного шлама. <http://rgssykytyvkar.ru/> 12.05.18

52 Современное состояние утилизации техногенных отходов в производстве фосфора. <https://studwood.ru/>. 12.05.18

53 Nazarbek U.B., Besterekov U., Nazarbekova S.P., Bolysbek A.A. The Results of Physico - chemical and Microscopic Investigations of Phosphorus Sludge // Oriental journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 31(1). - P. 215 - 221.

54 Ногоев Ю.Я., Казангапова Н.Б., Нурмуханбетова Н.Н. Анализ исследования в области термической подготовки и окускования фосфоритов // Уалихановские чтения-19: сб. матер. 17-ой междунар. науч.- практ. конф. – Кокшетау, 2015. – С. 54–58.

55 Жантасов К.Т., Бажирова К.Н., Толтебаева З.Д., Жантасова Д.М., Петропавловский И.А., Почиталкина И.А. Современное состояние, проблемы и перспективы развития фосфорной отрасли Казахстана // Химическая промышленность сегодня. – 2013. - № 5. - С. 4-6.

56 Умирбаева Р.С. Разработка технологии извлечения фосфора из фосфорсодержащего шлама сорбентами на основе бентонитовых глин и вермикулитов: дисс-я канд. техн. наук: 05.17.01 –Технология неорганических веществ /Жамбылский технологический институт легкой и пищевой промышленности - Жамбыл, 1997. – 205 с. – Инв. № 0509РК00125.

57 Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж. Физико-химические основы производства фосфора из низкосортных фосфоритов. – Алматы: КНТУ, 2005. – 384 с.

58 Афанасьев Н.Д., Трофимов Ю.М., Баков В.И. Загрязнение воздушного бассейна предприятиями фосфорной промышленности и перспективы его снижения: обзор. инф. «Фосфор и его соединения».-М.: НИИТЭХИМ, 1980.-20 с.

59 Тлеуов А.С., Арыстанова С.Д., Тлеуов С.Т., Алтыбаев Ж.М., Кулахмет А.М., Сагиндикова Н.Г., Шапалов Ш.К., Исаева Д.А. Исследование процесса комплексной кислотнo-термической переработки отходов фосфорного производства // Известия Национальной Академии наук РК. - 2017. - № 421 - С. 101-108

60 Патрушев Д.А., Полубоярцев А.Г. К вопросу о механизме шламообразования при конденсации фосфора из газов электропечей // ЖВХО им. Менделеева. – 1964. - Т. 9, № 2. - С. 232.

61 Батькаев Р.И., Нугманов А.А., Батькаев И.И., Кенжебаев Н.А., Шевченко В.А. Разработка комплексных технологий извлечения фосфора из техногенных отходов производства фосфора // Наука и образование Южного Казахстана. - 2007. - №1(60). - С 62 - 65.

62 Жантасов К.Т., Айбалаева К.Д., Франгулиди Л.Х., Барлыбаев М.Р., Бержанов Д.С., Юрченко Б.Н., Жантасов М.К. Технологическое оснащение производства желтого фосфора. – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзов, 2014. – 201 с.

63 Смирнова Н.А., Николаева И.А. Стабилизация шламовых эмульсий в производстве желтого фосфора / НИИТЭХим. - Черкассы. Рукопись представлена ЛенНИИГипрохимом. Дело в НИИТЭХим 11.02.82.

64 Berg, U., Donnert, D., Weidler, P.G., Kaschka, E., Knoll, G. and Nüesch, R. Phosphorus removal and recovery from wastewater by tobermorite-seeded crystallisation of calcium phosphate // Water Science and Technology. – 2006. – Vol. 53(3). - P. 131 - 138.

65 Использование алюмосиликатных сорбентов для извлечения фосфора из фосфорсодержащих шламов: отчет о НИР (заключительный) / НЦ НТИ: рук. Шевко В.; исполн.: Тлеуов А.С – Алматы, 2015. – 170 с. – № ГР 68 - 31.

66 Kvasyuk A. V., Koltsova E. M., Sandu R. A., Bessarabov A. M. Calc-technology of flexible production for phosphoric sludge utilization // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. – 2012. - Vol. 55, Iss. 8. – P. 57 - 62.

67 Жантасов К.Т. Разработка по совершенствованию технологии и оборудования для получения желтого фосфора сообщение 1. Вестник НАН РК 2009, № 6, с.33 - 36.

68 Назарбек У.Б. Разработка технологий переработки фосфорного шлама на целевые продукты удобрительного назначения: дис. докт. фил. (PhD) РК: 0720000 - ХТНВ. - Шымкент, 2016. – 149 с.

69 Смирнова Н.А. Стабилизация эмульсии фосфора в воде при производстве желтого фосфора // Журнал прикладной химии. - 1985. - № 3. – С. 28.

70 Назарбек У.Б. Бестереков У., Петропавловский И.А., Назарбекова С.П. Результаты комплексных исследований свойств и состава фосфорного шлама./«Химический журнал Казахстана» Алматы, 2014г., №2(46). С.164 - 171.

71 M. M.Senante, F.H.Sancho, R. S.Garrido, M.G.Baserba Economic Feasibility Study for Phosphorus Recovery Processes //AMBIO. 2011, Vol. 40, Iss. 4, pp 408–416.

72 Cornel P., Schaum C. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs // IWA Publishing. – 2009, 59 (6) 1069-1076; DOI: 10.2166/wst. 2009.045

73 Cordellab D., Rosemarinb A., Schröderc J.J., Smitc A.L. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options // Chemosphere. – 2011. – Vol. 84, Iss. 6. - P. 747 - 758.

74 Викторов С.В. Переработка фосфорсодержащих шламов с извлечением фосфора // Гидрометеорология и экология. - 2005. - № 3. – С. 139 - 146

75 Батькаев Р.И. Комплексная очистка и утилизация печного газа в производстве фосфора // Узбекский химический журнал. - 2001. - № 6. - С. 73-74.

76 Разрушение и переработка фосфорсодержащих шламов (операционных и исторических). Интеграция центробежного оборудования в аппаратно-технологическую схему НДФЗ обоснование выбора центробежных машин: пояснительная записка. - Усть-Каменогорск, 2015. – 16 с.

77 Бахов Ж.К. Оценка токсичности отходов промышленного предприятия по термодинамическим показателям. - Минск: Изд. центр БГУ, 2014. – 141 с.

78 Альперович И.Г. Основы создания замкнутых электротермических ХТС для производства фосфора: автореф. док. тех. наук: 05.13.07 – Автоматизация технологических процессов и производств (промышленность) - Л.: СПбГТИ, 1990. –37 с.

79 Nieminen J. Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge // Aalto University School of Science and Technology Department of Civil and Environmental Engineering. A Master of Science thesis. - 2010. - P. 96.

80 Adam C. Techniques for P-recovery from wastewater, sewage sludge and sewage sludge ashes - an overview // Presentation in Baltic 21 - Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice. – Berlin, 2009. – p. 53

81 Шевко В.М. Переработка шламов из пыли черной металлургии хлоридным методом // Комплексное использование минерального сырья. - 1991. - № 2. - С. 76 - 79.

82 Бишимбаев В.К., Батькаев Р.И. Исследование разложения фосфорсодержащего шлама различными добавками // Вестник Академии Наук. – 2010. - №1. - С. 25 - 29.

83 Белов В.Н. О влиянии солевого состава конденсационной воды на образование шлама при конденсации фосфора //Тр. ЛенНИИГипрохима. – Л., 1984. - С. 68 - 73.

84 Soni V.K., Sharma P. R., Choudhary G., Pandey S., Sharma R.K. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2017. – Vol. 5(6). – P. 5351 – 5359.

85 Balmér P. Phosphorus recovery - an overview of potentials and possibilities // Water Science and Technology. – 2004. – Vol. 49(10). - P. 185 – 190.

86 BMBF/BMU. Recycling management of plant nutrients, especially phosphorus, 2010. p.29 Available: <http://www.phosphorrecycling.com>. 4.11.2010.

87 Мурзагалиев Е.Ш., Бишимбаев В.К. Викторов С.В. Сорбционная гипотеза механизма шламообразования и процесса шламоподавления в электротермическом производстве маломышьяковистого фосфора // Доклады НАН РК. - 2008. - №1. - С. 41 - 48.

88 Батькаев Р.И. Комплексное использование шламоотвалов производства фосфора // Наука и образование Южного Казахстана. - 2005. - №4(44) - С 22 - 25.

89 Арлиевский М.П., Немировский И.Р., Шкарупа Ю.В. Переработка низкосортных фосфоритов с получением термической фосфорной кислоты

одностадийным методом по энергосберегающей технологии // Вестник КазНУ. Серия Химическая. – 2018. - №3. - С. 23-26.

90 Тлеуов А.С., Тлеуова С.Т., Алтыбаев Ж.М., Якубова Р.Р., Васильева С.А. Подготовка отходов фосфорного производства к их комплексной переработке // Ауэзовские чтения–13: тр. междунар. науч.-практ. конф. - Шымкент, 2015. – Т. 1. – С. 200 - 203.

91 Жекеев М.К. Разработка технологий получения чистых и особо чистых фосфорсодержащих веществ: дис. докт. техн. наук: 05.17.01. - Шымкент: ЮКГУ им.М.Ауэзова, КазНИИХимпроект, 2004. – 289 с.

92 Borangaziyeva A.K., Abdreimova R.R., Ibraimova Zh.U., Akbayeva D.N., Bugubayeva G.O., Polimbetova G.S. The absorption of phosphorous hydrogen by solutions of copper (I, II) salts. Message 1 // News of the national academy of sciences of the republic of kazakhstan series chemistry and technology. – 2016. - Vol.4, № 418. - P. 36 – 41.

93 Жантасов К.Т., Шалатаев С.Ш., Кадирбаева А.А, Бержанов Д.С., Жантасова Д.М., Алтеев Т., Мирзаев А.А. Исследования по получению глифосфата из отходов фосфорного производства и органических соединений // Знание, Serenity-group. – Киев, 2018. - С.31 - 48.

94 Giesen A. Presentation: P-recovery with the Crystalactor® process // Presentation in Baltic 21 - Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice. - Berlin, 2009. - P. 28 - 30.

95 Güney K., Weideler A., Krampe J. Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation // Water research. – 2008. – Vol. 42(18). – P. 4692 - 4698.

96 Heinzmann B. P-Recovery in Berlin - from Pilot Scale Experiments to large Scale Application // Presentation in Baltic 21 - Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice. - Berlin, 2009. - P. 28 -3 0.

97 Hermann L. P-recovery from sewage sludge ashes by thermochemical treatment // Presentation in Baltic 21 - Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice. - Berlin, 2009. - P. 28 - 30.

98 Назарбек У.Б., Бестереков У., Петропавловский И.А., Почиталкина И.А. Исследование структурных характеристик химического и фазового составов фосфорного шлама./ Научно-технический журнал «Химическая промышленность сегодня». Москва, 2014г., №8. С. 33-37.

99 Nazarbek U.B., Besterekov U., Petropavlovskij I.A., Nazarbekova S.P., Bejsenbaev O.K. Bases of Technology and Optimal Regime Indicators of Acid Decomposition Process of Phosphorus Sludge // Oriental journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 31(3). - P. 1409-1416.

100 F.J. de Ruijter W. van Dijk J.C. van Middelkoop. Phosphorus recycling from the waste sector Wageningen, December 2016. PRI report 641. 30 pp.

101 Семина Л. Исследования- адсорбционных и электропо - поверхностных свойств и минеральной части фосфорсодержащих шламов//Тр. ЛенНИИГипрохима. – Л., 1980. – С. 51 - 55.

102 Нугманов А.А., Батькаев Р.И., Данабек С.С., Шевченко В.А., Кенжебаев Н.А. Технология переработки бедных шламов на предприятиях по производству желтого фосфора // Поиск. – 2006. - №2. - С. 9 - 13.

103 Кипчакбаев А.Д. Исследования дисперсности частиц фосфора и дисперсных свойств фосфор. шламов. - Черкассы: НИИТЭХИМ, 1982. – 16 с.

104 Белов В.Н. О влиянии солевого состава конденсационной воды на образование шлама при конденсации фосфора // Тр ЛенНИИГипрохим. - Л., 1984. – С. 68 - 73.

105 Тлеуова С.Т., Тлеуов А.С., Назарбек У.Б., Назарбекова С.П. Ресурсосберегающие технологии переработки техногенных отходов: электронное учебное пособие: свидетельство о государственной регистрации прав на объект авторского права, № 1191. 14.06.2016.

106 Акынбеков Е.К., Колесников А. С., Кутжанова А. Н. Физико-химические основы шламообразования в производстве фосфора: учеб.пособие – Алматы: LAP Lambert Academic Publishing, 2014. – 138 с.

107 Константинопольская М.Б., Берестнева Э.Я., Каргин В.А. Об образовании кристаллических алюмосиликатов. Коллоидн.журн., 1957, т.19, Л 2, с.138 - 141.

108 Свойства фосфорсодержащих шламов и методы их переработки <http://rgssykyvkar.ru/>. 12.05.2018.

109 Николаева Л.А., Бородай Е.Н. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама водоподготовки на ТЭС: монография. – Казань.: КГЭУ, 2012. – 110 с.

110 Назарбек У.Б., Тлеуова С.Т., Бестереков У., Назарбекова С.П. Исследование состава и особенностей микроструктуры фосфорных шламов./ Научный журнал «Наука и мир». Волгоград 2014г., №3(7). С. 71 - 74

111 Әмірбай Р.С., Жарлыканов Ж.Ш. Исследование процесса выделения желтого фосфора из фосфорсодержащих шламов на высокопористых поверхностях: тез. докл. XXX науч.-техн. конф. - Жамбыл, 1994. – С. 51.

112 Шабалина В.П., Шиманский К.А. Исследование механизма пыле- и шламообразования при электротермическом производстве фосфора // Тр. ЛенНИИГипрохима. – Л., 1980. - С. 56 - 60.

113 Назарбек У.Б., Бестереков У., Ким В. Состав и структура фосфорного шлама // Ауезовские чтения-12: Роль регионального университета в развитии инновационных направлений науки, образования и культуры: тр. междунар. науч.-практ. конф. - Шымкент, 2014. - Т. 1. - С. 61 - 62.

114 Тлеуов А.С., Назарбек У.Б. Утилизация отходов предприятий химической промышленности: электронное учебное пособие. Свидетельство о государственной регистрации прав на объект авторского права № 1536. 30.07.2015г.

115 Wu H., Castro M., Jensen P.A., Frandsen F.J., Glarborg, P., Dam-Johansen K., Rokke M., Lundtorp K. Release and transformation of inorganic elements in combustion of a high-phosphorus fuel // Energy Fuels. – 2011. – Vol. 25(7). - P. 2874 – 2886.

116 Grimm A., Skoglund N., Boström D., hman M. Bed agglomeration characteristics in fluidized quartz bed combustion of phosphorus-rich biomass fuels // *Energy Fuels*. – 2011. – Vol. 25(3). - P.937 – 947.

117 Elled A.-L., Åmand L.-E., Leckner B., Andersson B.-Å. Influence of phosphorus on sulphur capture during co-firing of sewage sludge with wood or bark in a fluidised bed // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85(12–13). - P.1671 – 1678.

118 Миндубаев А.З., Яхваров Д.Г. Фосфор: свойства и применение // *Бутлеровские сообщения*. - 2014. - Т.39, №7. - С.1 - 24.

119 Ceppatelli M., Bini R., Caporali M., Peruzzini M. High-Pressure Chemistry of Red Phosphorus and Water under Near-UV Irradiation // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013. - Vol.52, № 8. - P.2313 - 2317.

120 Жантасов К.Т., Айбалаева К.Д., Франгулиди Л.Х., Барлыбаев М.Р., Бержанов Д.С., Юрченко Б.Н., Жантасов М.К. Технологическое оснащение производства желтого фосфора. - Алматы: Издат. «Эверо», 2014. – 444 с.

121 Кипермана Ю.А. Фосфаты в XXI веке: монография. - Алматы-Тараз-Жанатас: 2006. – 208 с.

122 Пути решений экологических проблем фосфорного производства <https://studwood.ru/>.

123 Республика Казахстан ТОО «Казфосфат» Фосфорный путь Под редакцией Н.Н.Перфильевой 2005. – 182 с.

124 Батькаев Р.И. Разработка технологии получения товарной продукции из техногенных отходов производства фосфора: автореф. док. тех. наук: 05.07.11. - Л.: Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, 2010. – 41 с.

125 Бишімбаев У.Қ., Жантасов Қ.Т., Молдабеков Ш., Сахы М.С., Шолақ А., Жантасова Д.М. Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы. Минералды тыңайтқыштар және тұздар. – Шымкент: «Әлем» баспасы, 2015. – Т. 5. - 484 б.

126 Молдабеков Ш. М., Шевко В. М., Батькаев Р. И. Теоретическое обоснование процесса очистки печных газов при электровозгонке фосфора // *Наука и образование Южного Казахстана*. – Шымкент, 2003. - № 23.– С. 89 - 83.

127 Фосфорный шлам. <http://www.ngpedia.ru/index>.

128 Методы анализа: рентгеновская спектроскопия: <http://www.eurolab.ru/rentgenspektrometriya>.

129 Н.Р. Красовской. Вопросы современной науки: коллект. науч. монография / М.: Изд. Интернаука, 2016. - Т. 15. – 198 с.

130 Алехина М. Б., Конькова Т.В., Либерман Е. Ю., Кошкин А.Г. Экспериментальные методы исследования адсорбции. - М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2012. - 88 с.

131 Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы. - М.: Наука, 2003. – 305 с.

132 Брыкалов А.В., Головкина Е.М., Бостанова Ф.А., Белик Е.В. Разработка и исследование композиционных сорбентов для аналитической хроматографии //

Аналитика России: матер. II Всерос. конф. по аналитической химии. – Краснодар, 2007. – С. 23.

133 Tleuov A.S., Shevko V.M., Arystanova S.D., Altybayev Zh.M., Lavrov B.A. The technology of sorbent preparation on a basis of aluminosilicate materials for phosphoric sludge cleaning // Industrial technology and engineering. - 2015. – Vol. 4 (17) – P. 68 - 75.

134 Турсбекова Г.Ж. Исследование процесса обжига фосфорсодержащего сырья // Вестник КРСУ. - 2012. - Т. 12. - № 6. - С. 133 - 137.

135 Постников Н.Н., Ми ни кс М.В. Электрические свойства фосфорных шихт// Хим. промышленность, 1967.- № 3.- С. 13 - 16.

136 Пат. 25413 РК. Способ извлечения фосфора из шламов. Батькаев Р.И., Батькаева Л. Р., Батькаева Н.Р.; опубл. 30.03.12, Бюл. № 12. - 2 с: ил.

137 Батталова Ш. Каталитические и осветляющие свойства некоторых бентонитов Казахстана. Автореф. докт. дисс., Ташкент, ТашГУ, 1968, - 42 с.

138 Тлеуов А.С., Тлеуова С.Т., Исаева Д.А., Кадынцева Т.А. Особенности вещественного состава бентонитовой глины Дарбазинского месторождения //КИМС. – 2016. - №3. - С. 97 - 101.

139 Тлеуов А.С., Арыстанова С.Д., Тлеуова С.Т., Усербаева Б.А. Жергілікті бентонит саздарынан көп функционалды сорбенттер алу // Әуезов оқулары-16: Төртінші өнеркәсіптік революция: Қазақстанның ғылым, білім және мәдениет саласындағы жаңғырудың жаңа мүмкіндіктері: халықар. ғыл. -тәжір. конф. - Шымкент, 2018. - Б. 358 - 361.

140 Кирюхин С.В., Велин Н.В., Эдемский В.М. Динамические характеристики и передаточные функции фосфорной печи/ Минск, 1975,- 10 е.- Деп. в ВИНТИ № 772.

141 Әмірбай Р.С., Шевко В.М., Маймаков К.К. Применение бентонитов глин в качестве сорбента при извлечении фосфора из шлама // Механика и моделирование процессов технологии. - 1995. - № 2. - С.195 - 198.

142 Обзор рынка бентонитов глин в СНГ: сб. статей. – М., 2006. - 76 с.

143 Кердиваренко М.А., Романов А.М., Сорокина В.Н., Кренис Г.А. Влияние длительности электрохимической обработки на адсорбционно-структурные свойства бентонитовых суспензий // ЭОМ. - 1987. - № 6. - С.20.

144 Tleuov A.S., Tleuova S.T., Arystanova S.D., Userbayeva B.A, Kenzhibayeva G.S. The acid activation the bentonite clays in sorbents preparation for purification of phosphorus-containing slimes // Scientific journal of the modern education&research institute. - Brussels, 2017. – P. 54 - 59.

145 Сорокина В.Н., Кердиваренко М.А., Романов А.М., Жеру М.И., Болотин О.А., Гилан З.И. Влияние электрохимической обработки бентонита на его химический состав и структуру // Электронная обработка материалов. 1984. - № 1. - С. 44.

146 Алиев Ш.А., Дышко В.Н., Сушеница Б.А. Использование местных фосфоритов и природных сорбентов для повышения продуктивности земледелия. - М.: ВНИИА, 2004. - 248 с.



- 147 Батталова Ш., Пак Н.Д. Влияние кислотной активации на физико-химические свойства бентонитов Казахстана. В кн.: Глины, их минералогия, свойства и практическое значение. М., "Наука", 1970, с.135 - 138.
- 148 Наседкин В.В., Кваша Ф.С., Стаханов В.В. Бентониты в промышленности России. – М.: ГЕОС, 2001. - С.42 - 63.
- 149 Naseem R., Tahir S.S. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as adsorbent // Wat. Res. – 2001. – Vol. 35, № 16. – P. 3982–3986.
- 150 Villar M. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite // Applied Clay Science. - 2008. - Vol. 39, Iss. 1/2. - P. 38 - 49.
- 151 Kau P.M., Smith D.W., Binning P. Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite // Geoderma. - 1998. - Vol. 84. - № 1/3. - P. 89108.
- 152 Doula M., Ioannou A., Dimirkou A., Mitsios J. Potassium sorption by calcium-bentonite (Ca-b) // Communications in Soil science and plant analysis. - 1994. - Vol.25, Iss. 9/10. - P. 1387 - 1400.
- 153 Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.
- 154 Комаров В.С. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей железа // Коллоид. журн.- 1995. - Т.57, № 1. - С. 51 - 54.
- 155 Өмірбай Р.С., Шевко В.М., Маймаков К.К. Технология получения гранулированных сорбентов на основе бентонитовых глин // Наука, техника, технология: сб. тр. – Алматы, 1996. – С. 81-88.
- 156 Вакалова Т.В. Глины. Особенности структуры и методы исследования - Томск: Изд-во ТПУ, 2001, с.121
- 157 Ivanova L.A., Kotel'nikov V.V., Bykova A.E. Fiziko-himicheskaia transformacija minerala vermikulita v substrat dlja vyrashhivaniya rastenij // Vestnik MurGTU. 2006. N 5. P. 885 - 889.
- 158 Тлеуов А.С., Тлеуова С.Т., Арыстанова С.Д., Баймаханова А.К., Алтыбаев Ж.М. Физико-химические исследования вермикулитов для использования в сорбционной очистке фосфорсодержащих шламов // Ауэзовские чтения 14: Инновационный потенциал науки и образования Казахстана в новой глобальной реальности: тр. междунар. науч.-практ. конф. - 2016. - С 241 - 245.
- 159 Тихонов Ю.М., Коломиец И.В., Макбузов А.С., Вермикулит Каратас-Алтынтасского месторождения и технология получения обожженной породы на его основе // Строймат. - 2007. – №10. - С 10 - 12.
- 160 Өмірбай Р.С., Маймаков К.К. Утилизация фосфорных шламов на сорбентах из природных вермикулитов // Актуальные проблемы науки, технологии, производства и образования: тр. междунар. науч.-техн. и учебно-метод. конф. - Шымкент, 1993. - Т.2. – С. 282 - 286.
- 161 Иванова Л.А., Котельников В.В., Быкова А.Е. Физико-химическая трансформация минерала вермикулита в субстрат для выращивания растений // Вестник МурГТУ. - 2006. - № 5. - С.885 - 889.

162 Баталова Т.Б. Физико-химические и каталитические свойства вермикулита. - Алма-Ата: Наука, КазССР, 1982. – 159 с.

163 Shapalov Sh.K., Arystanova S.D., Tleuov A.S., Bitemirova A.E., Kerimbayeva K.Z., Adyrbekova G.M., Kuspangaliyeva Kh.H., Makhambetov M.Zh., Kenzhalieva G.D., Altybaev Zh.M. Possibilities to use vermiculites for sorption cleaning of phosphorus – containing sludge // News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. – 2017. - Vol. 3, Iss. 423. - P. 241 – 244.

164 Tleuov A. S., Arystanova S.D., Lavrov B.A., Tleuova S.T., Userbayeva B. The adsorptive characteristics of Lenger refractory clays for sorbent preparation // Industrial Technologies and Engineering» ICITE–2017: IV International Conference. - Shymkent, 2017. - P. 230 - 235.

165 Sadek O.M., Makhamer W.K. Ca-montmorillonite clay as thermal energy storage material // Thermohim. Acta. – 2000. – Vol. 363, Iss. 1–2. – P. 47 – 54

166 Narayanan C. Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of oluene benzylolation and anilineethylation // Appl. Catalysis A: Genegal. - 2000. - Vol. 193, Iss. 1-2. - P.17 - 27.

167 Temuujin J., Jadambaa Ts., Burmaa J. Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia) // Ceramics International. – 2004. – Vol. 30, Iss. 2. – P. 251 – 255.

168 Tleuov A.S., Arystanova S.D., Nazarbek U.B., Ulbekova M.M., Kurbanbayeva S.N. The usage of the aluminosilicate sorbents for structure destruction of phosphoric slimes // Auezov readings – 16: forth industrial revolution: new opportunities of Kazakhstan modernization in the sphere of science, education and culture: of international scientific–practical conference. - Shymkent, 2018. - P.350 - 354.

169 Бриндли Г.В. Каолиновые, серпентиновые и родственные им минералы // Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. - М.: Мир, 1995. – 164 с.

170 Тлеуов А.С., Сагат М.С., Исаева Д.А. Исследование физико-химических свойств тугоплавких глин для использования в качестве сорбентов при очистке фосфорных шламов // Сб. статей междунар. науч.-практ. конф. - Самара, 2015. - С. 100 - 103.

171 Баталова Ш.Б., Пак Н.Д., Табанова Х.Г., Галиева М.С. в кн.: Исследование и использование глин и глинистых материалов. Алма-Ата: Изд. Казахского Университете. 1970. с. 262.

172 Байбатша А.Б. Геология месторождений полезных ископаемых. – Алматы: КазНТУ, 2008. – 368 с.

173 Тлеуов А.С., Арыстанова С.Д., Тлеуова С.Т., Усербаева Б.А. Фосфорқұрамдас шламдардан фосфорды бөліп алу үшін табиғи алюмосиликаттардан сорбенттерді дайындау // Әуезов оқулары-15: Қазақстанның үшінші жаңғыруы - жаңа концепциялар және заманауи шешімдер: М.О.Әуезовтің 120 жылдығына арналған халықар. ғыл.-тәжір. конф. - Шымкент, 2017. – Б. 267 - 273.

174 Пат 23972 РК. Способ переработки глины / Сарсенбай Г., Мылтыкбаева Л.А., Ковзаленко В.А., Бейсембекова К.О., Сатылганова С.Б.; опубл. 16.05.2011, Бюл. № 5. - 2 с.

175 Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. - М.: Недра, 1989. - 211 с.

176 Тлеуов А.С., Арыстанова С.Д., Алтыбаев Ж.М., Тлеуова С.Т., Сагат М., Шапалов Ш. Исследование физико-химических характеристик и возможности использования алюмосиликатов для очистки фосфорсодержащих шламов // Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан. - 2016. - № 02. – С. 89 - 95.

177 Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. Алюмосиликатные сорбенты в технологиях очистки воды // Экология и промышленность России. - 2009. - №11. - С.28-30.

178 Tleuova A.S., Lavrov B.A., Arystanova S.D., Shapalov Sh. K., Baiysbay O.P., Dosbayeva A.M The physico-chemical composition of the natural aluminosilicate sorbents used for the phosphorus extraction from phosphoric slime // News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology. – 2018. – Vol. 72, № 428. – P. 44 – 51.

179 Умирбаева Р., Шевко В. М., Тон О. Исследование выделения фосфора из шламов на природных высокотвердофазных сорбентах. Ч. II. Статья из сериального издания. С. 15 - 19

180 А. В. Кружалов, С. Б. Ромаденкина, В. А. Решетов, М. В. Щипанова. Способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов. Изв. Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 39 - 42.

181 Пат. 16584 РК. Способ получения сорбента на основе бентонита в виде порошка / Жуков О.А.; опубл. 20.12.2011, Бюл. № 12. - 3 с.

182 Пат. 2316392 РФ. Способ получения сорбента / Брыкалов А.В., Белик Е.В., Бостанова Ф.А.; опубл. 10.02.08, Бюл. 11. – 3 с.

183 Брыкалов А.В, Ф.А. Бостанова, Е.В. Белик. Синтез и физико-химические исследования биосовместимых модифицированных сорбентов на основе природных алюмосиликатов // Современные достижения в химии и биотехнологии: сб. науч. тр. – Ставрополь, 2006, - С. 18 - 20.

184 Tleuov A.S., Tleuova S.T., Arystanova S.D., Lavrov B.A., Altybaev Zh.M., Tleuov E.A. Research of physicochemical characteristics of natural aluminosilicates for use as sorbents in the production of phosphorus // International conference of industrial technology and engineering: Sat. tr. Intern. scientific-practical. Conf. - Shymkent, 2015. – С. 136 - 142.

185 Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц. Методы регулирования физико-химических и каталитических свойств слоистых алюмосиликатов // Кинетика и катализ. - 2009. - Т. 50, № 1. - С. 63 - 71.

186 Черепов А.Г., Ворожбитова Л.Н. Методы исследования пористой структуры высокодисперсных пористых. - Л.: ЛТИ им.ЛенСовета, 1984. – 72 с.

187 Ханходжаев Ш.Х., Тлеуов А.С., Кулахмет А.М., Улбекова М.М., Исаева Д.А. Сорбционный метод очистки фосфорсодержащих отходов //

Педагогика и психология века: теория, методология и практика: сб. тр. междунар. науч.-практ. конгресса, посв. 25-летию Независимости РК. - 2016. - С. 247 - 249.

188 Евтюхов С.А., Березгон В.Г. Изучение сорбционных свойств природных алюмосиликатов (глина, суглинок, супесь, цеолит) / Журн. прикл. химии. - 2003. - Т. 76, № 9. - С. 1454 - 1457.

189 Комиссаренков А.А., Федорова О.В. Сорбционные технологии определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие для выполнения курсовой работы. – СПб.: ГТУРП, 2015. - 44 с.

190 Мельдешов А.А. Адсорбционные характеристики активированной Келесской глины // Вестник КазАТК № 2 (101), 2017 с. 48 - 52.

191 Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов. - Иваново: ИГХТУ, 2004. - 316 с.

192 S. M. Kramer, M.V. Terekhova, I. V. Artamonova. Adsorption of phosphate ions on red sludge // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. – 2017. - Vol. 60, Iss. 8. - P. 80 - 83.

193 Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. - М.: Изд-во МГУ, 1983. - 344 с.

194 Шилина А.С., Милинчук В.К. Исследование сорбционных свойств термостойкого алюмосиликатного сорбента // Известия вузов. Ядерная энергетика. - 2009. - № 3. – С. 58 – 65.

195 Путилина В.С., Галицкая И. В., Юганова Т. И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции. - Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. - 155 с.

196 Лыгина Т.З., Михайлова О.А. Физико-химические и адсорбционные методы исследования неорганических природных минеральных сорбентов. - Казань: КГТУ, 2009. - 80 с.

197 Герникова Е.П., Лутцева А.И., Боковикова Т.Н., Мамашина Е.А., Биглова Ю.Р. Определение адсорбционной активности энтеросорбентов // Ведомости НЦЭСМП. - 2013. – № 4. – С. 47 - 50.

198 Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. - Минск: Наука и техника, 1977. - 248 с.

199 Евтюхов С.А., Березнюк В.Г. Изучение сорбционных свойств природных алюмосиликатов (глина, суглинок, супесь, цеолит) // ЖПХ. - 2003. - Т. 76, Вып. 9. - С. 1454 - 1457.

200 Бондаренко А. В. Адсорбционные свойства активированного монтмориллонита: дис. канд. хим. наук: 02.00. 04 Липецкий ГТХ., – Липецк: 2002. - 174 с.

201 Бельчинская Л.И., Козлов К.А., Читечан С.С. Адсорбционные характеристики нанопористого монтмориллонита, активированного фосфорной кислотой // Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 295–299.

202 Сорокина В.Н., Кердиваренко М.А., Романов А.М., Юрасова В.А. Исследование механизма электрохимической активации бентонитов // ЭОМ. 1983. - № 4. - С. 77.

203 Юрченко В.В., Свиридов А.В., Свиридов В.В., Никифоров А.Ф., Пряничников С.В. Адсорбция стронция на модифицированных слоистых алюмосиликатах. Юрченко / Сорбционные и хроматографические процессы. - 2017. - Т. 17, № 3. - С.506 - 512.

204 Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // Вестник ЮУрГУ. Физическая химия, Серия Химия. – 2012. - Вып. 9, № 24. - С. 57 - 61.

205 Ma J., Qi J., Yao C., Cui B., Zhang T., Li D. A novel bentonite – based adsorbent for anionic pollutant removal from water // Chemical Engineering Journal. - 2012. - Vol. 200. - P. 97 - 103.

206 Alver E., Metin A.U. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies // Chemical Engineering Journal. - 2012. - Vol. 200. - P. 59 - 67.

207 Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Дудолоадов А.О., Конькова Т.В. Модифицирование монтмориллонитовой глины для адсорбционного разделения воздуха // Успехи в химии и хим. технол.: сб. науч. тр. - М., 2014. - Т. XXVIII, № 6. - С. 18 - 21.

208 Брызгалова Л.В. Получение алюмосиликатных сорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов и тестирование их свойств: дис. канд. техн. наук: 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Томском политехническом университете, - Томск: 2009. - 137 с.

209 Конькова Т.В., Алехина М.Б., Рысев А.П. Получение Со-содержащих алюмосиликатов со слоисто-столбчатой микропористой структурой из монтмориллонитовых глин // Журнал физической химии. - 2013. - Т. 87, № 10. - С. 1785 - 1790.

210 Centi G., Perathoner S. Catalysis by layered materials: A review // Microporous and Mesoporous Materials. - 2008. – Vol. 107. - P. 3 - 15.

211 Zuo S., Zhou R., Qi C. Synthesis and characterization of aluminum and Al/REE pillared clays and supported palladium catalysts for benzene oxidation // Journal of Rare Earths. - 2011. - Vol. 29, № 1. - P. 52 - 57.

212 Алехина М.Б. Промышленные адсорбенты. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. - 110 с.

213 Eloussaief M., Benzina M. Eloussaief M. Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions // J. of Hazard. Mat. – 2010. – Vol. 178, № 1–3. – P. 753 – 757.

214 Eren E., Afsin B. Removal of basic dyes using raw and acid-activated bentonite samples // J. of Hazard. Mat. – 2009. – Vol. 166, № 2. – P. 830 – 835.

215 Salem A., Karimi L. Physicochemical variation in bentonite by sulfuric acid activation // Korean J. Chem. Eng. – 2009. – Vol. 26, № 4. – P. 980 – 984.

216 Асанов А.А. Математические методы определения экономической, экологической эффективности высокомолекулярных соединений стурктуруобразователей почв // Математическая наука и ее вклад в развитие прикладных научных исследований: матер. респ. науч.-практ. конф. – Тараз, 2010. – 76 с.

217 Тлеуов А.С., Арыстанова С.Д., Тлеуова С.Т., Назарбек У.Б., Улбекова М.М. Математическое моделирование процесса получения сорбентов для выделения фосфора из шламов // Вестник КазННТУ. – 2018. - № 1 (125). – с. 387 - 393.

218 Фуртат И.Б. Математическая модель процесса адсорбции // Вестник Астраханского ГТУ. – 2007. – № 2 (37). – С. 24 – 30.

219 Ибраев А.Х., Хайруллина П.С., Дюсембин Е.Е.. Построение математической модели процесса электроплавки фосфорного сырья // Вестник КазНТУ - № 4. - 2013. - С.277 - 282

220 Никашина В.А /Об особенностях ионного обмена и математическом моделировании и расчете динамических ионообменных процессов на природных клиноптилолитах // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. - Т. 8, Вып.2. – С. 227-240.

221 Барабанов Н.Н. Математическое моделирование процессов химической технологии : учеб. пособие [для вузов] / Н. Н. Барабанов, Ю. В. Шариков; Владимир. политехн. ин-т. - Владимир, 1987. - 94 с.

222 Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. - М.: Химия, 1982. - 288 с.

223 Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. - М.: Юрайт, 2014. - 479 с.

224 Горлач Б.А. Теория вероятностей и математическая статистика. - СПб.: Лань, 2013. - 320 с.

225 Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. - 816 с.

226 Шевко В.М. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов при абсорбции печных газов в производстве фосфора. Обработка результатов кинетических исследований.- Чимкент.: КазХТИ, 1990. - 26 с.

227 Chaiko D.J., Fredrickson D.R., Reichley-yinger L., Vandegrift G.F. Thermodynamic Modeling of Chemical Equilibria in Metal Extraction // Journal Separation Science and Technology. – 2006. – Vol. 23, Iss. 12-13. - P. 1435 - 1451.

228 Wang Zh., Jiang M., Ning P., Xie G. Thermodynamic Modeling and Gaseous Pollution Prediction of the Yellow Phosphorus Production // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – Vol. 50(21). – P. 12194 – 12202.

229 Arystanova S.D., Tleuov A.S., Tleuova S.T., Altybayev Zh.M., Suigenbayeva A.Zh. Studies of Acid Activation and Thermodynamic Characteristics of Aluminosilicates in Sorption Process of Phosphorus Release from Sludges // Oriental Journal Of Chemistry. – 2016. - Vol. 32, Iss. 5. - P. 2577 - 2584.

230 Базаров И.П. Термодинамика. – СПб.: Издат.«Лань», 2010. – 384 с.

231 Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ. - СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2012. – 187 с.

232 Баймаханова А.К., Арыстанова С.Д., Тлеуова С.Т., Исаева Д.А., Алтыбаев Ж.М. Исследования термодинамических закономерностей сорбции фосфорсодержащих отходов с использованием вермикулита // Вестник КВТУ. – 2016. – Vol. 1366, Iss. 2, 3. - С.48-55.

233 К.С. Ибишев, А.С. Тукибаева, А.К. Баешова. Определение элементного фосфора из водной суспензии фосфорного шлама // VII конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»: Тезисы доклады. – Новосибирск, 2004.- Т.1. – с. 295.

234 Рощина Т.М. Термодинамика адсорбции и закономерности удерживания в газовой хроматографии на химически модифицированных кремнеземах: автореф. докт. хим. наук: 02.00.04. -М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 2001. - 445 с.

235 Лысюк Л.С., Синельник А.П., Богомаз В.И., Чуйко А.А. Термодинамическая оценка водородных связей при адсорбции на поверхности модифицированных кремнеземов // Укр. хим. журн. - 1989. Т.55. №2. - С. 146-150.

236 Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: Высшая школа, 1982. - 320 с.

237 Бишимбаев В.К., Батькаев Р.И. Исследование некоторых кинетических закономерностей процесса извлечения фосфора из фосфорсодержащих шламов // Наука и образование Южного Казахстана. – 2009. - № 2 (75). - С.115-119.

238 Павлов С.В., Гольдберг Е.Л. Кинетика диспергации / Сиб. хим. журн. - 1993. - Вып. 1. - С. 126 - 130.

239 Tleuov A.S., Arystanova S.D., Tleuova S.T., Bolysbek A.A., Baiysbay O.P., Abzhanova A.S. Kinetic studies of sorption separation of phosphorus with usage of sorbents on the basis of natural clays // Oriental journal of chemistry. – 2018. - Vol. 34, Iss. 5. - P. 2577 - 2584.

240 Rege S.U., Yang R.T. Kinetic separation of oxygen and argon using molecular sieve carbon // Adsorption. - 2000. - № 6. - P. 15 - 22.

241 Тлеуов А.С., Тургынбеков Е.С., Жумабаева Н.Д., Арыстанова С.Д. Исследование процесса получения сухого P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с утилизацией тепла сгорания фосфора. Сб.научных статей межд.науч.-прак.конфер. «Десять шагов к четвертой промышленной революции: возможности развития человеческого капитала» ЮКГПИУ, Шымкент 2018, с.24 - 29.

242 Hart M.P., Brown D.D. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays// J. Mol. Catal. A. – 2004. - Vol. 212. No.1 - 2, pp. 315 - 321.

243 Moranta A., Luengo J., Ramirez Y., Quinonez J., Gonzalez E., Sanchez Isomerization of cis-2-butene and trans-2-butene catalyzed by acid- and ion-exchanged smectite-type clays // J. Appl. Clay Sci. – 2005. - Vol. 29. - pp. 117 - 123.

244 V. P. Finevich N. A. Allert T. R. Karpova V. K. Duplyakin Composite nanomaterials on the basis of acid - activated montmorillonites // published in *Russkii Khimicheskii Zhurnal*, 2007, Vol. 51, No. 4, pp. 69 – 74.

245 Kumar P., Jasra R.V., Bhat T.S.G. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation // *Ind Eng. Chem. Res.* -1995. – Vol. 34. - P. 1440 - 1448.

246 Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И., Дуплякин В.К. Текстурно-прочностные свойства композиции оксид алюминия-монтмориллонит // *Кинетика и катализ.* – 2001. - Т.42, № 1. - С. 129 - 138.

247 Лавров Б.А., Ершов В.А., Оссовская Н.С. Кинетические особенности восстановления фосфора из фосфатного сырья в твердофазном режиме // *Фосфаты-84: тез. докл. VI все союз. конф. по фосфатам.* - Алма-Ата, 1984. - С. 37.

248 Умирбаева Р.С., Шевко В.М., Маймаков К.К. Изучение кинетики извлечения фосфора из фосфорсодержащих шламов на основе твердофазных сорбентов // *Наука, техника, технология.* - Алматы, 1996. - С.51 - 58.

249 Багреев А.А., Ледовских А.В., Тарасенко Ю.А. Влияния пористости на кинетику активации углеродных адсорбентов // *Журнал прикладной химии.* – 1999. – Т. 72, №1. - С. 55 - 62.

250 А.С. Кутергин, Н.Д. Бетенеков. Метод экструзии в технологии получения гранулированных алюмосиликатных сорбентов // *Научные труды I отчетной конф. молодых ученых ГОУ УГТУ-УПИ.* Екатеринбург: 2001. С. 333 - 335.

251 Гольдберг Е.Л., Павлов С.В. Кинетическая модель механической активации-разрушения. 3. Кинетика активации // *Сиб. Хим. журнал (Изв. СО РАН).* - 1993. - Вып. 1. – С. 131-135.

252 Zhu S., Hou H., Xue Y. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite // *Applied Clay Science.* - 2008. - Vol. 40., Iss. 1-4. - P. 171-178.

253 Н.Д. Бетенеков, А.В. Воронина, А.С. Кутергин, Кутергина И.Н. Природные алюмосиликаты и тонкослойные сорбенты на их основе / *IV Российская конференция по радиохимии «Радиохимия - 2003»: Тезисы докладов.* Озерск: ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк». 2003. С. 230 - 231.

254 Багреев А.А., Ледовик А.В., Тарасенко Ю.А. Влияние пористости на кинетику активации углеродных сорбентов // *Журн. прикл. хим.* – 1998. – Т. 71. – № 6. – С. 915 - 920.

255 Бишимбаев В.К., Батькаев Р.И. Исследование кинетики и механизма разложения фосфорсодержащего шлама различными кислотами // *Вестник Инженерной Академии.* – 2010. - № 1. – С. 8 - 12.



## ҚОСЫМША А

Программа расчета эмпирических коэффициентов по методу наименьших квадратов

```
Program MNK; /Арыстанова Салтанат/const n=4;
var s10,s1,s11,s20,s30,s40,s01,s21,Sost2,Sost1,Sysr1,
ysr,Sysr2,d,d0,d1,d2, a0,a1,a2,b0,b1,f1,f2,s2, Sostpar,Sypar,Sostlin,Sylin:real;
i:integer;
x,y:array[1..n] of real; begin
writeln('vvod exp dannyh poparno probelami');
for i:=1 to n do begin readln(x[i],y[i]);
s10:=s10+x[i];
s01:=s01+y[i];
s11:=s11+x[i]*y[i];
s21:=s21+sqr(x[i])*y[i];
s20:=s20+sqr(x[i]);
s30:=s30+sqr(x[i])*x[i];
s40:=s30+sqr(x[i])*sqr(x[i]); end;
d:=s40*s20*n+s30*s10*s20+s30*s10*s20-
s20*s20*s20-s10*s10*s40-s30*s30*n;
d0:=s21*s20*n+s30*s10*s01+s11*s10*s20-
s01*s20*s20-s10*s10*s21-s11*s30*n;
d1:=s40*s11*n+s30*s01*s20+s21*s10*s20-
s20*s11*s20-s01*s10*s40-s30*s21*n;
d2:=s40*s20*s01+s30*s10*s21+s30*s11*s20-
s20*s20*s21-s10*s11*s40-s30*s30*s01;
a0:=d0/d; a1:=d1/d; a2:=d2/d; writeln('a0=',a0:8:4,' a1=',a1:8:4,' a2=',a2:8:4);
d0:=s20*n-s10*s10; d1:=s11*n-s01*s10; d2:=s20*s01-s11*s10;
b0:=d1/d0; b1:=d2/d0;
writeln('b0=',b0:8:4,' b1=', b1:8:4);
f2:=n-2; f1:=n-1; for i:=1 to n do
begin s2:=s2+sqr(a0*x[i]*x[i]+a1*x[i]+a2-y[i]);
ysr:=ysr+y[i]; s1:=s1+sqr(b0*x[i]+b1-y[i]);end;
ysr:=ysr/n; Sost2:=s2/f2;
Sost1:=s1/f1; for i:=1 to n do begin
Sysr2:=Sysr2+sqr(a0*x[i]*x[i]+a1*x[i]+a2-ysr);
Sysr1:=Sysr1+sqr(b0*x[i]+b1-ysr); end;
writeln('Sost2=', Sost2:8:4,' Sysr2=',Sysr2:8:4,
'Sost1=', Sost1:8:4,' Sysr1=', Sysr1:8:4,
' Pogr parabola=', s2:8:4,' Pogr pryamogo=', s1:8:4); end.
```

## ҚОСЫМША Б

**1. Таблица значений F-критерия Фишера при уровне значимости  $\alpha = 0,05$**

$k_1 \backslash k_2$	1	2	3	4	5	6	8	12	24	$\infty$
1	161,45	199,50	215,72	224,57	230,17	233,97	238,89	243,91	249,04	234,52
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,41	19,45	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,74	8,64	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,77	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,53	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00	3,84	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,57	3,41	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,12	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,90	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,74	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,79	2,61	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,50	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,60	2,42	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,53	2,35	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,48	2,29	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,24	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,38	2,19	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,15	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,31	2,11	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,08	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,42	2,25	2,05	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,23	2,03	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,38	2,20	2,00	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	1,98	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,34	2,16	1,96	1,71
26	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,15	1,95	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,30	2,13	1,93	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,29	2,12	1,91	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43	2,28	2,10	1,90	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,09	1,89	1,62
35	4,12	3,26	2,87	2,64	2,48	2,37	2,22	2,04	1,83	1,57
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,00	1,79	1,51
45	4,06	3,21	2,81	2,58	2,42	2,31	2,15	1,97	1,76	1,48
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,13	1,95	1,74	1,44
60	4,00	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25	2,10	1,92	1,70	1,39
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,07	1,89	1,67	1,35
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,06	1,88	1,65	1,31
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,04	1,86	1,65	1,31
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,30	2,19	2,03	1,85	1,63	1,26
125	3,92	3,07	2,68	2,44	2,29	2,17	2,01	1,83	1,60	1,21
150	3,90	3,06	2,66	2,43	2,27	2,16	2,00	1,82	1,59	1,18
200	3,89	3,04	2,65	2,42	2,26	2,14	1,98	1,80	1,57	1,14
300	3,87	3,03	2,64	2,41	2,25	2,13	1,97	1,79	1,55	1,10
400	3,86	3,02	2,63	2,40	2,24	2,12	1,96	1,78	1,54	1,07
500	3,86	3,01	2,62	2,39	2,23	2,11	1,96	1,77	1,54	1,06
1000	3,85	3,00	2,61	2,38	2,22	2,10	1,95	1,76	1,53	1,03
$\infty$	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,94	1,75	1,52	1,00

## ҚОСЫМША В



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІ

№ 98255

### АВТОРДЫҢ КУӘЛІГІ

Арыстанова Салтанат Дауытбековна (KZ)

және Тлеуов Алибек Спабекович (KZ); Сатаев Марат Исакович (KZ);  
Тлеуова Салтанат Талиповна (KZ); Алтыбаев Жақсылық Мамырбекович  
(KZ); Исаева Диана Ашинтаевна (KZ)

*пайдалы модельге авторы(лары) болып табылатындығы осымен  
куәландырылады*

(11) 2204

(54) Фосфор құрамдас шламдардан фосфорды бөліп алу үшін  
сорбенттерді алу тәсілі

(73) *Патент иеленушісі:* Қазақстан Республикасы Білім және  
ғылым министрлігінің "М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан  
мемлекеттік университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы  
республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)

(21) 2016/0329.2

(22) 13.06.2016

Қазақстан Республикасы  
Әділет министрінің орынбасары

Э. Әзімова

## ҚОСЫМША Ғ

P<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-nH<sub>2</sub>O n=1 жүйесіндегі элементтер мен қосылыстарының салмақ үлестілігінің тәуелділігі

C:\HSC\Gibbs\Trey900.0GI		Data:																						
Phase	Units	MMW	gmo	Min	Max																			
						0	200	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
Temperat	0 C	0	10	80	1.00E+01	1.50E+01	2.00E+01	2.50E+01	3.00E+01	3.50E+01	4.00E+01	4.50E+01	5.00E+01	5.50E+01	6.00E+01	6.50E+01	7.00E+01	7.50E+01	8.00E+01	8.00E+01	8.00E+01	8.00E+01	8.00E+01	
P	3 kg	30.974	116.161	116.195	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02	1.16E+02
SiO2	2 kg	60.084	60	60	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01
H3PO4	2 kg	97.995	24.478	24.478	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01	2.45E+01
H2(g)	1 kg	2.016	1.25	1.25	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00	1.25E+00
P(H3(g))	1 kg	33.997	0.076	0.112	7.62E-02	7.96E-02	8.28E-02	8.60E-02	8.91E-02	9.21E-02	9.50E-02	9.78E-02	1.00E-01	1.02E-01	1.05E-01	1.07E-01	1.08E-01	1.08E-01	1.08E-01	1.08E-01	1.08E-01	1.08E-01	1.08E-01	1.08E-01
H2O	2 kg	18.015	0	1	2.30E-07	2.95E-07	3.74E-07	4.73E-07	5.93E-07	7.38E-07	9.15E-07	1.11E-06	1.34E-06	1.63E-06	1.91E-06	2.26E-06	2.67E-06	3.14E-06	3.68E-06	3.68E-06	3.68E-06	3.68E-06	3.68E-06	3.68E-06
H2O(g)	1 kg	18.015	0	1	1.64E-09	2.91E-09	5.07E-09	8.67E-09	1.46E-08	2.40E-08	3.90E-08	6.17E-08	9.55E-08	1.46E-07	2.19E-07	3.26E-07	4.79E-07	6.96E-07	9.99E-07	9.99E-07	9.99E-07	9.99E-07	9.99E-07	9.99E-07
P4O10(g)	1 kg	283.889	0	1	1.07E-24	9.20E-24	7.32E-23	5.43E-22	3.77E-21	2.46E-20	1.51E-19	7.89E-19	3.53E-18	1.51E-17	6.13E-17	2.38E-16	8.89E-16	3.18E-15	1.10E-14	1.10E-14	1.10E-14	1.10E-14	1.10E-14	1.10E-14
P2O3(g)	1 kg	109.946	0	1	6.16E-33	4.66E-32	3.30E-31	2.18E-30	1.36E-29	7.94E-29	4.39E-28	2.23E-27	1.04E-26	4.64E-26	1.97E-25	8.02E-25	3.13E-24	1.17E-23	4.23E-23	4.23E-23	4.23E-23	4.23E-23	4.23E-23	4.23E-23
P2O5(g)	1 kg	141.945	0	0	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	
SP(g)	1 kg	59.059	0	0	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	
SO(g)	1 kg	44.085	0	0	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	
SiH4(g)	1 kg	32.117	0	0	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	
SiH6(g)	1 kg	29.093	0	0	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	



## ҚОСЫМША Е

**P<sub>4</sub>-CaO-nH<sub>2</sub>O n=1,5 жүйесіндегі элементтер мен қосылыстарының салмақ үлестілігінің тәуелділігі**

C:\HSC5\Gibbs\0e9a0a3\15H2O\0GI	Phase	Units	MW/g/mo		Data:														
			Min	Max	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperat	0 C	0	200	1	150E+01	150E+01	200E+01	250E+01	300E+01	350E+01	400E+01	450E+01	500E+01	550E+01	600E+01	650E+01	700E+01	750E+01	800E+01
P	3 kg	30.974	108.338	108.338	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02	1.08E+02
Ca(OH)2*	2 kg	384.277	95.935	95.935	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01	9.59E+01
SiO2	2 kg	60.084	60	60	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01	6.00E+01
H2(g)	1 kg	2.016	2.497	2.503	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00	2.50E+00
PH3(g)	1 kg	33.997	0.158	0.232	1.58E-01	1.65E-01	1.72E-01	1.78E-01	1.85E-01	1.91E-01	1.97E-01	2.03E-01	2.08E-01	2.12E-01	2.17E-01	2.21E-01	2.25E-01	2.28E-01	2.32E-01
H3PO4	2 kg	97.995	0.021	1	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02	2.08E-02
H2O	2 kg	18.015	0	1	4.11E-08	5.26E-08	6.68E-08	8.44E-08	1.06E-07	1.32E-07	1.63E-07	1.99E-07	2.39E-07	2.86E-07	3.41E-07	4.04E-07	4.77E-07	5.61E-07	6.56E-07
H2O(g)	1 kg	18.015	0	1	5.44E-10	9.67E-10	1.68E-09	2.88E-09	4.83E-09	7.98E-09	1.30E-08	2.05E-08	3.17E-08	4.84E-08	7.29E-08	1.08E-07	1.59E-07	2.31E-07	3.32E-07
P4O10(g)	1 kg	283.889	0	1	3.21E-32	2.75E-31	2.19E-30	1.62E-29	1.13E-28	7.36E-28	4.52E-27	2.36E-26	1.06E-25	4.50E-25	1.83E-24	7.13E-24	2.66E-23	9.52E-23	3.28E-22
P2O3(g)	1 kg	109.946	0	0	1.10E-34	3.98E-34	2.82E-33	1.86E-32	1.16E-31	6.78E-31	3.75E-30	1.91E-29	8.90E-29	3.96E-28	1.68E-27	6.85E-27	2.67E-26	1.00E-25	3.61E-25
P4O6(g)	1 kg	219.891	0	0	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34	2.20E-34
*3CaO*2S	2 kg	342.452	0	0	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34	3.42E-34
Ca(H2PO4	2 kg	234.054	0	0	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34	2.34E-34
CaO*2SiO	2 kg	212.278	0	0	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34	2.12E-34
*2CaO*5I	2 kg	172.243	0	0	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34	1.72E-34
P2O5(g)	1 kg	141.945	0	0	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34	1.42E-34
CaSiO3	2 kg	116.164	0	0	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34	1.16E-34
Ca(OH)2	2 kg	74.095	0	0	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35	7.41E-35
SiP(g)	1 kg	59.059	0	0	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35	5.91E-35
CaO	2 kg	56.079	0	0	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35	5.61E-35
SiO(g)	1 kg	44.085	0	0	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35	4.41E-35
SiH4(g)	1 kg	32.117	0	0	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35	3.21E-35
SiH(g)	1 kg	29.093	0	0	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35	2.91E-35



## ҚОСЫМША И

C:\HSC5\Gibbs\Тлейвов705(H2O).OGI				Data:																
	Phase	Units	MW g/mol	Min	Max															
				0	300	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperature	0	C	0	10	80	1.00 E+01	1.50 E+01	2.00 E+01	2.50 E+01	3.00 E+01	3.50 E+01	4.00 E+01	4.50 E+01	5.00 E+01	5.50 E+01	6.00 E+01	6.50 E+01	7.00 E+01	7.50 E+01	8.00 E+01
CaO*Al2O3*SiO2	2	kg	218.125	218.125	218.125	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02	2.18 E+02
P	3	kg	30.974	120.082	120.098	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02	1.20 E+02
H3PO4	2	kg	97.995	12.239	12.239	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01	1.22 E+01
H2(g)	1	kg	2.016	0.625	0.626	6.26 E-01	6.26 E-01	6.26 E-01	6.26 E-01	6.26 E-01	6.26 E-01	6.25 E-01	6.25 E-01	6.25 E-01	6.25 E-01	6.25 E-01	6.25 E-01	6.25 E-01	6.25 E-01	6.25 E-01
PH3(g)	1	kg	33.997	0.036	0.053	3.58 E-02	3.73 E-02	3.88 E-02	4.03 E-02	4.18 E-02	4.32 E-02	4.46 E-02	4.59 E-02	4.70 E-02	4.80 E-02	4.90 E-02	5.00 E-02	5.09 E-02	5.17 E-02	5.25 E-02
H2O	2	kg	18.015	0	1	1.65 E-07	2.11 E-07	2.69 E-07	3.39 E-07	4.25 E-07	5.30 E-07	6.56 E-07	8.00 E-07	9.61 E-07	1.15 E-06	1.37 E-06	1.62 E-06	1.92 E-06	2.25 E-06	2.64 E-06
H2O(g)	1	kg	18.015	0	1	7.43 E-10	1.32 E-09	2.30 E-09	3.93 E-09	6.59 E-09	1.09 E-08	1.77 E-08	2.80 E-08	4.33 E-08	6.60 E-08	9.94 E-08	1.48 E-07	2.17 E-07	3.15 E-07	4.56 E-07
CaAl2Si2O7(OH)2*H2O	2	kg	314.24	0	1	2.20 E-11	1.01 E-10	5.79 E-11	4.20 E-11	9.64 E-11	2.72 E-11	2.68 E-11	4.52 E-11	1.14 E-10	8.55 E-11	5.71 E-11	5.61 E-11	6.27 E-11	4.34 E-11	2.50 E-11
CaHPO4	2	kg	136.059	0	0	1.17 E-11	3.01 E-15	9.09 E-16	1.34 E-16	2.06 E-19	2.02 E-19	1.02 E-20	6.17 E-20	1.60 E-19	3.65 E-22	2.64 E-11	1.54 E-11	2.46 E-14	1.07 E-14	2.82 E-12
Ca(H2PO4)2	2	kg	234.054	0	0	5.64 E-12	1.32 E-15	3.68 E-16	5.00 E-17	7.16 E-20	6.53 E-20	3.10 E-21	1.68 E-20	3.78 E-20	7.52 E-23	4.75 E-12	2.44 E-12	3.43 E-15	1.32 E-15	3.09 E-13
P4O10(g)	1	kg	283.889	0	0	2.28 E-25	1.95 E-24	1.55 E-23	1.15 E-22	8.00 E-22	5.22 E-21	3.21 E-20	1.67 E-19	7.48 E-19	3.19 E-18	1.30 E-17	5.05 E-17	1.89 E-16	6.75 E-16	2.32 E-15
P2O3(g)	1	kg	109.946	0	0	2.61 E-33	1.97 E-32	1.39 E-31	9.23 E-31	5.74 E-30	3.36 E-29	1.86 E-28	9.44 E-28	4.41 E-27	1.96 E-26	8.34 E-26	3.39 E-25	1.32 E-24	4.96 E-24	1.79 E-23
CaAl2Si4O12*2H2O	2	kg	434.408	0	0	3.00 E-27	3.30 E-25	9.46 E-26	6.56 E-26	1.06 E-24	3.70 E-26	5.04 E-26	3.59 E-25	2.23 E-24	5.39 E-24	2.49 E-24	3.53 E-24	7.27 E-24	3.54 E-24	3.08 E-25
P4O6(g)	1	kg	219.891	0	0	2.20 E-34	2.20 E-34	2.20 E-34	2.20 E-34	8.03 E-34	6.01 E-33	4.21 E-32	2.60 E-31	1.42 E-30	7.36 E-30	3.62 E-29	1.69 E-28	7.57 E-28	3.24 E-27	1.32 E-26
Ca2Al2Si3O10(OH)2	2	kg	412.388	0	0	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34	4.12 E-34
*3CaO*2SiO2*3H2O	2	kg	342.452	0	0	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34	3.42 E-34
Ca3(PO4)2	2	kg	310.183	0	0	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34	3.10 E-34
CaO*2SiO2*2H2O	2	kg	212.278	0	0	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34	2.12 E-34
*2CaO*SiO2	2	kg	172.243	0	0	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34	1.72 E-34
P2O5(g)	1	kg	141.945	0	0	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34	1.42 E-34
Ca(OH)2(g)	1	kg	74.095	0	0	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35
Ca(OH)2	2	kg	74.095	0	0	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35	7.41 E-35
SiP(g)	1	kg	59.059	0	0	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35	5.91 E-35
AlP(g)	1	kg	57.955	0	0	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35	5.80 E-35
SiO(g)	1	kg	44.085	0	0	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35	4.41 E-35
SiH4(g)	1	kg	32.117	0	0	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35	3.21 E-35
AlH3(g)	1	kg	30.005	0	0	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35
AlH3	3	kg	30.005	0	0	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35	3.00 E-35
SiH(g)	1	kg	29.093	0	0	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35	2.91 E-35



## ҚОСЫМША К

Суретшілік және  
Графикалық ҒИМ-И  
Салаев М.И.  
Директор

«Узбекистан»  
Директор  
НДФЗ ТОО «Казфосфат»  
Франгулиди Л.Х.  
(Д.Ғ.О., подпись)  
«28» 02 2018г.

### Акт

#### Опытно-промышленных испытаний способа получения товарного фосфора из шламов с помощью сорбентов.

Мы ниже подписавшиеся, директор НДФЗ ТОО «Казфосфат» – Франгулиди Л.Х. и начальник цеха Пашикеев С; представители ЮКГУ им. М. Ауэзова: д.т.н., профессор кафедры «ХТНВ» Тлеуов А.С., к.т.н., доцент Тлеуова С.Т., докторанты PhD Арыстанова С.Д., Усербаева Б.А. составили настоящий акт о том, что в период с 01.02 по 23.02 2018 года на промышленной площадке НДФЗ ТОО «Казфосфат» проведены опытные испытания технологии получения фосфора из фосфорного шлама для (очистки фосфорсодержащих шламов от механических примесей) разработанной PhD докторантом ЮКГУ им. М. Ауэзова Арыстановой С.Д., под руководством д.т.н., профессора кафедры «ХТНВ» Тлеуова А.С.

В процессе выделения фосфора из шлама в лабораторных условиях были исследованы сорбенты, обладающие большой сорбционной емкостью. На возможность получения товарного фосфора из шламов с помощью высокопористых твердых поверхностей были опробованы три класса сорбентов:

- Сорбенты на основе бентонитовых глин Дарбазинского месторождения;
- Природные вермикулитовые концентраты Кулантауского месторождения;
- Гранулированные сорбенты на основе тугоплавких глин Ленгерского месторождения.

На лабораторной установке была исследована кинетика процесса, определен температурный интервал, расходные коэффициенты, степень выделения фосфора из шламов. Проверка результатов лабораторных исследований способа разрушения структуры фосфорных шламов на сорбентах была проведена на опытно-промышленной установке периодического действия, смонтированной на НДФЗ ТОО «Казфосфат» производительностью установки 0,3 т/час по исходному продукту/.

Ввиду органической емкости используемых сорбентов сделан вывод о целесообразности проведения процесса получения товарного фосфора из шлама на установке непрерывного действия, обеспечивающей постоянную подпитку сорбента в сорбционную колонку и автоматическое удаление отработанного сорбента из процесса.

Результаты проведенных испытаний показали:

1. Целесообразность процесса получения товарного фосфора из шламов на установке непрерывного действия.

2. Производительность установки, работающей при атмосферном давлении, составила 0,16 кг/час (по конечному продукту).

3. При работе установки под давлением (передавливание шлама в разделительную колонку из герметичной емкости водой) производительность установки несколько увеличилась. Опыты проведены на шламе состава: содержание:  $P_4 = 54,2\%$ , м.ч.ш. = 6,9%,  $H_2O = 27,9\%$ , отстаиваемость 61%.

4. Из мелкодисперсного нерасплаивающегося илистого шлама состава:  $P_4 = 68\%$ , м.ч.ш. = 5,7%,  $H_2O = 26,4\%$ , отстаиваемость = 0, на установке получен фосфор, отвечающий требованиям предъявляемым товарному желтому фосфору.

По результатам лабораторных и укрепленно – лабораторных исследований процесса разрушения шламовой структуры на сорбентах из природного сырья установлены оптимальные технологические параметры ведения процесса.

В связи с производственной необходимостью в качестве исходного сырья при отработке режима работы аппаратов использовался фосфорный шлам НДСЗ следующего среднего состава:  $P_4 = 56-73\%$ , механическая часть = 4,0 - 5,6% остальное  $H_2O$ . При этом отстаиваемость шлама равнялась нулю.

В качестве сорбентов для выделения фосфора из шламов использовали сорбенты на основе Дарбазинских бентонитов, Кулантауских вермикулитов и Ленгерских тугоплавких глин.

Результаты испытаний опытно-промышленной установки приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний ОПУ

№	Показатели	Начало испытаний	Окончания испытаний
1	Переработано фосфорного шлама, т	2,8	3,1
2	Содержание фосфора в исходном шламе, %	68	72
3	Степень раскисливости фосфорного шлама, %	0	0
4	Получено готового продукта, $P_4$ %	1,9	2,2

5	Содержание $P_{4в}$ готовом продукте	99,6	99,4
6	Средняя производительность ОПУ по готовому продукту, т/час.	0,3	0,25

При отработке параметров процесса выделения фосфора из фосфорных шламов с помпшью сорбентов определена сорбционная емкость по известной методике до полной их отработки.

Для бедных шламов, содержащих  $P_4$  до 60% и степенью раслаиваемости = 0 емкость сорбента составила 1:150 для богатых шламов с содержанием  $P_4$  = 70% и более - 1:300.

*Акт составили и подписали*

От НДФЗ ТОО «Казфосфат»

ФИЛИАЛ  
ТОО «КАЗФОСФАТ»  
НАЧАЛЬНИК ЦЕХ N  
"28" 02 2018 г.  
подпись \_\_\_\_\_

Пашикеев С.

От ЮКГУ им. Аузова

Д.т.н., профессор кафедры «ХТНВ»

\_\_\_\_\_ Глеуов А.С.

к.т.н., доцент каф. «ХТНВ»

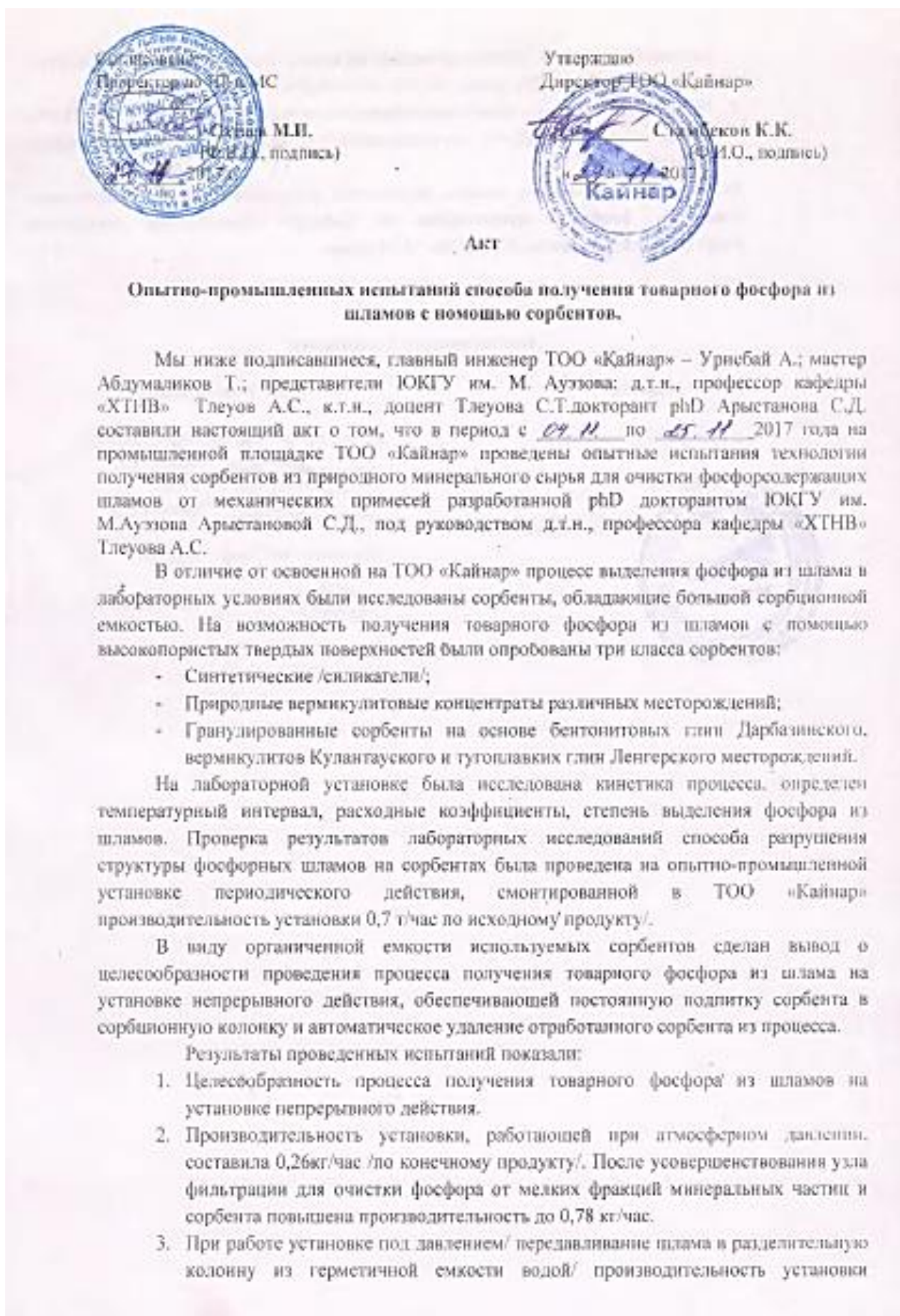
\_\_\_\_\_ Глеуова С.Т.

Докторанты PhD каф. «ХТНВ»

\_\_\_\_\_ Арыстанова С.Д.

\_\_\_\_\_ Усербаева Б.А.

## ҚОСЫМША Л



составила 6,4 кг/час. Опыты проведены на шламе составе: отстаиваемость 61%, содержание:  $P_4=48,2\%$ , м.ч.ш. = 4,9%,  $H_2O=46,9\%$ .

4. Из мелкодисперсного нерасплаивающегося илистого шлама состава:  $P_4=75,9\%$ , м.ч.ш. = 1,7%,  $H_2O=22,4\%$ , отстаиваемость = 0, на установке получен фосфор, отвечающий.

Разработка сорбционного способа разрушения фосфорного шлама с получением товарного фосфора осуществлена на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» ЮКГУ им. М.Ауезова.

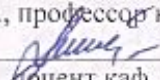
*Акт составили и подписали*

От ТОО «Кайнар»

От ЮКГУ им.Ауезова

Генеральный директор

Д.т.н., профессор кафедры «ХТНВ»

 Тлеуов А.С.

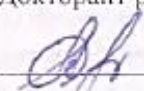
к.т.н., доцент каф. «ХТНВ»

 Тлеуова С.Т.



Стамбеков К.К

Докторант PhD каф. «ХТНВ»

 Арыстанова С.Д.

## ҚОСЫМША М



at the scientific conference

“Internatinalisation of higher education.  
Methodology of teaching technical and  
humanitarian disciplines in the context  
of globalization of higher education“

29 June 2017  
Brussels Belgium

Organizing Committee Chair  
Ekaterina Tsaranok  
Director Modern Education  
& Research Institute



## CERTIFICATE OF APPRECIATION

The Conference Organising Committee extends its sincere  
thanks and appreciation to

\_\_\_\_\_ Tleuov A.S.

Co-authors: Arystanova S.D., Tleuova S.T., Userbayeva B.A.,  
Kenzhibayeva G.S.

For presenting the research

«DEVELOPMENT THE ACID ACTIVATION THE BENTONITE CLAYS IN  
SORBENTS PREPARATION FOR PURIFICATION OF PHOPSHORUS –  
CONTAINING SLIMES »

# ҚОСЫМША Н

Ф.7.07-14

Согласовано

Проректор по НИР и И



Сатпаев М.И.

(подпись)

«10» 02 2018 г.

Утверждаю

Проректор по учебной и УМР



Байболов К.С.

(подпись)

«02» 2018 г.

АКТ

внедрения НИР «Разработка технологии комплексной переработки отходов химической и нефтехимической промышленности с получением минеральных удобрений» Б-16-02-03 в учебный процесс

(название и шифр темы НИР)

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» в 2017 году.

Настоящим актом подтверждается, что по результатам НИР подобраны алюмосиликатные минералы, содержащиеся в местных бентонитовых глинах для сорбционных процессов очистки промышленных сточных вод. Результаты НИР опубликованы: Вестник Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева, 2018 г., Т.1., С. 387 -393.

(краткое описание научных результатов)

Выполненные д.т.н., профессором Тлеуовым А.С., PhD, доцентом Назарбек У.Б., к.т.н., доцентом Тлеуовой С.Т., PhD, ст. преп. Тлеуовой А.Б., PhD докторантом Арыстановой С.Д.

(должность, степень, звание, ф.и.о.)

в учебный процесс:

в лекционные занятия по дисциплине «Промышленные химические процессы» для магистрантов специальности 6M072000 – Химическая технология неорганических веществ в Модуль 1. Общие сведения о классических и современных теориях промышленных процессов, по теме «Процессы разделения жидких и твердых фаз. Абсорбция. Аллюмосиликатные сорбенты.»

(указывается наименование дисциплины и ее разделы)

Научный руководитель темы

Тлеуов А.С.

(подпись)

Директор ДАВ

Назарбекова С.П.

(подпись)

Начальник отдела

Серкебаев М.Ж.

(подпись)

Директор НИУ

Назарбек У.Б.

(подпись)

## ҚОСЫМША П

Ф.7.07-14

Согласовано:

Проректор по НР и И

Сатпаев М.И.

(подпись)

«20»

2018 г.



Утверждаю

Проректор по учебной и УМР

Байболов К.С.

(подпись)

«20» 2018 г.



АКТ

№ 091

23.02.2018

внедрения НИР «Разработка технологии комплексной переработки отходов химической и нефтехимической промышленности с получением минеральных удобрений Б-16-02-03 в учебный процесс

(название и номер темы НИР)

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» в 2017 году.

Настоящим актом подтверждается, что по результатам НИР определены эффективные сорбенты на алюмосиликатных минералах для выделения фосфора из фосфорного шлама в процессе сорбции. Лабораторными исследованиями установлен расход раствора, температура процесса и степень выделения фосфора. Результаты НИР опубликованы: Вестник Казанского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева, 2018 г., Т.1., С. 387-393.

(краткое описание научных результатов)

Выполненные д.т.н., профессором Тлеуовым А.С., PhD, доцентом Назарбек У.Б., к.т.н., доцентом Тлеуовой С.Т., PhD, ст. преп. Тлеусовой А.Б., PhD докторантом Арыстановой С.Д.

(должность, степень, звание, ф.и.о.)

в учебный процесс:

в лабораторные занятия по дисциплине «Ресурсосберегающие технологии переработки техногенных отходов» для магистрантов специальности 6М072000 – Химическая технология неорганических веществ в Модуль 2 Энергетические отходы и методы утилизации. Переработка отходов фосфорного производства, по теме «Адсорбционная очистка промышленных отходов».

(указывается наименование дисциплины и ее разделы)

Научный руководитель темы

Тлеуов А.С.

(подпись)

Директор ДАВ

Назарбекова С.П.

(подпись)

Начальник отдела

Серкебаев М.Ж.

(подпись)

Директор НИУ

Назарбек У.Б.

(подпись)



## ҚОСЫМША Р

Ф.7.07-14

Согласовано:

Проректор по ИР и ИИ

Сатаев М.И.

(подпись)

« 30 » 02 2018 г.



Утверждаю

Проректор по учебной и УМР

Байболов К.С.

(подпись)

« 02 » 2018 г.



АКТ

7102

23.02.2018

внедрения НИР «Разработка технологии комплексной переработки отходов химической и нефтехимической промышленности с получением минеральных удобрений» Б-16-02-03 в учебный процесс

(цитовать и шифр темы НИР)

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» в 2017 году.

Настоящим актом подтверждается, что по результатам НИР определены эффективные сорбенты из алюмосиликатных минералов для выделения фосфора из фосфорного шлама в процессе сорбции. Лабораторными исследованиями установлен расход раствора, температура процесса и степень выделения фосфора. Результаты НИР опубликованы: Вестник Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева, 2018 г., Т.1., С. 387-393,

(краткое описание научных результатов)

Выполненные д.т.н., профессором Тлеуовым А.С., PhD, доцентом Назарбек У.Б., к.т.н., доцентом Тлеуовой С.П., PhD, ст. преп. Тлеуовой А.Б., PhD докторантом Армыстановой С.Д.

(должность, степень, звание, ф.и.о.)

в учебный процесс:

в лекционные занятия по дисциплине Ресурсосберегающие технологии переработки техногенных отходов» для магистрантов специальности 6М072000 – Химическая технология неорганических веществ в Модуль 2 Энергетические отходы и методы утилизации. Переработка отходов фосфорного производства, по теме «Определение степени очистки сточных вод от механических и химических примесей».

(указывается наименование дисциплины и ее разделы)

Научный руководитель темы

Тлеуов А.С.

(подпись)

Директор ДАВ

Назарбекова С.П.

(подпись)

Начальник отдела

Серкебаев М.Ж.

(подпись)

Директор НИУ

Назарбек У.Б.

(подпись)