

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан Университеті

ӘӨЖ 661.152.3

Қолжазба құқығында

**ШАЙМЕРДЕНОВА ГУЛДАНА СМАХУЛҚЫЗЫ**

**Шартқа сәйкессіз Жаңатас кенорының фосфатты шикізатынан  
диаммонийфосфат алу технологиясын әзірлеу**

6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

Философия докторы (PhD)  
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер  
техникалық ғылымдарының докторы,  
профессор  
Жантасов Қ.Т.

техникалық ғылымдарының кандидаты,  
қауымдаст. профессор  
Қадірбаева А.А.

Шетелдік ғылыми кеңесші  
техникалық ғылымдарының докторы,  
профессор  
Дормешкин О.Б.  
(Беларусь мемлекеттік  
технологиялық университеті)

Қазақстан Республикасы  
Шымкент, 2022

## МАЗМҰНЫ

<b>НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР.....</b>	<b>4</b>
<b>АНЫҚТАМАЛАР.....</b>	<b>5</b>
<b>БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР.....</b>	<b>6</b>
<b>КІРІСПЕ.....</b>	<b>7</b>
<b>1 ӘДЕБИЕТТІК ШОЛУ. БАЛАНСТАН ТЫС ЖАҢАТАС ФОСФАТТЫ ШИКІЗАТЫНАН ДИАММОНИЙФОСФАТТЫ АЛУДЫҢ ЗАМАНАУИ ЖАҒДАЙЫ.....</b>	<b>12</b>
1.1 Экстракциялық фосфор қышқылын алу және тазалау технологиялары мен шикізаттар.....	12
1.2 Минералдық тыңайтқыштар, олардың топырақ құнарлылығын жоғарылату орыны.....	17
1.3 Экстракциялық фосфор қышқылынан диаммонийфосфатты алу тәсілдері.....	19
1.4 Экстракциялық фосфор қышқылынан диаммонийфосфатты алу және зерттеу мақсаттары.....	22
Бөлім бойынша қорытынды.....	27
<b>2 ЗЕРТТЕУ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕСІ МЕН ҚОЛДАНЫЛАТЫН ШИКІЗАТТАР .....</b>	<b>28</b>
2.1 Зерттеулер жүргізудің әдістері мен нысандары.....	28
2.2 Баланстан тыс Жаңатас кенорынның фосфат кремнийлі шикізаттың физика-химиялық сипаттамалары.....	28
Бөлім бойынша қорытынды.....	37
<b>3 БАЛАНСТАН ТЫС ЖАҢАТАС КЕНОРЫННЫҢ ФОСФОРИТІНЕН ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫН АЛУ ЖӘНЕ ТАЗАЛАУ ҮРДІСІН ЗЕРТТЕУ.....</b>	<b>38</b>
3.1 Жаңатас кенорынның баланстан тыс кремнийлі фосфориттерінің ыдырау кинетикасы және механизмін зерттеу.....	38
3.1.1 Эксперименттерді жоспарлау, талдау және өңдеу. Жалпы түрдегі толық факторлық эксперимент матрицасы.....	45
3.1.2 Шикізаттың орташа ыдырау дәрежесінің төрт фактормен байланысын зерттеу.....	46
3.1.3 Эмпирикалық регрессия теңдеуінің жеткіліктілігін тексеру.....	51
3.1.4 Шикізаттың орташа ыдырауына факторлардың әсері туралы есеп үшін алынған математикалық модельдің адекваттығын тексеру.....	52
3.1.5 Сызықтық регрессия және тәжірибелік берілгендердің байланысын графикпен көрсету.....	53
3.2 Экстракциялық фосфор қышқылын алу және тазалау көрсеткіштерін анықтау.....	54
3.3 Экстракциялық фосфор қышқылын буландыру және фторсыздандыру процестерінің тиімді көрсеткіштерін зерттеу.....	62
3.4 Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен буланған және фторсыздандырылған экстракциялық фосфор қышқылын алу	

технологиясын әзірлеу.....	66
Бөлім бойынша қорытынды.....	67
<b>4 ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫНДАҒЫ ҚОСПАЛАРДЫҢ ДИАММОНИЙФОСФАТТЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ.....</b>	<b>68</b>
4.1 Тазаланған және буланған экстракциялық фосфор қышқылынан диаммонийфосфатын алу.....	68
4.2 Фтордың ДАФ түйіршектерінің статикалық мықтылығы мен тығыздығына әсерін зерттеу.....	79
4.3 ДАФ түйіршектерінің статикалық беріктілігімен тығыздалғыштығына магний мөлшерінің әсерін зерттеу.....	87
4.4 ДАФ түйіршектерінің тиімді өлшемде шығуы.....	91
4.4.1 ДАФ түйіршектерінің тиімді өлшемде шығуының математикалық моделінің адекваттылығын тексеру.....	94
Бөлім бойынша қорытынды.....	95
<b>5 ЖАҢАТАС КЕНОРЫННЫҢ БАЛАНСТАН ТЫС ФОСФОРИТТЕРІНЕН ДИАММОНИЙФОСФАТТЫ АЛУДЫ ТӘЖІРИБЕЛІК СЫНАҚТАН ӨТКІЗУ.....</b>	<b>97</b>
5.1 Фосфат шикізатын кешенді өңдеудің технологиялық сызбасын әзірлеу.....	97
5.2 Фосфат шикізатын кешенді өңдеудің тәжірибелі сынағы.....	101
5.3 Өндірістің күтілетін экономикалық тиімділігі.....	103
Бөлім бойынша қорытынды.....	105
<b>ҚОРЫТЫНДЫ.....</b>	<b>106</b>
<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....</b>	<b>108</b>
<b>ҚОСЫМША А – Патент.....</b>	<b>118</b>
<b>ҚОСЫМША Ә – Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен тазаланған және буланған экстракциялық фосфор қышқылын зерттеу бойынша математикалық моделдеу.....</b>	<b>119</b>
<b>ҚОСЫМША Б – Фишердің <math>F_{\alpha}</math>, <math>\nu_1</math>, <math>\nu_1</math> – таралымының берілген <math>\alpha</math> ықтымалдық бойынша квантилдері.....</b>	<b>122</b>
<b>ҚОСЫМША В – Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен тазаланған және буланған экстракциялық фосфор қышқылынан ДАФ алу зерттеулер ойынша математикалық модельдеу .....</b>	<b>123</b>
<b>ҚОСЫМША Г – Диаммонийфосфаты алудың материалдық ағынынын есептеу.....</b>	<b>126</b>
<b>ҚОСЫМША Ғ – Тәжірибелік сынақтар актісі.....</b>	<b>127</b>
<b>ҚОСЫМША Д – Есеп .....</b>	<b>130</b>

## НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сәйкес сілтемелер қолданылған:

МеСТ 20851.2-75. Минералды тыңайтқыштар. Фосфорды анықтау әдістері.

МеСТ 21560-82. Фосфорды анықтау әдістері.

ТУ649РК-38835753. Жаңатас кен орнының фосфориттері.

МеСТ 5716-74. Фосфоритті ұн.

МеСТ 26718-85. Органикалық тыңайтқыштар. Жалпы азотты анықтау әдістері.

МеСТ 10678-76. Термиялық ортофосфор қышқылы. Техникалық шарты.

МеСТ 2184-2013. Техникалық күкірт қышқылы. Техникалық шарты.

МеСТ 6221-90. Сусыз сұйылтылған аммиак. Техникалық шарты.

МеСТ 28959-91. Жартылай шеңберлі бастағы ішкі алтыбұрышты бұрандалар. Техникалық шарты.

МеСТ 3760-79. Реактивтр. Аммиак суы. Техникалық шарты.

МеСТ 2210-73. Техникалық аммоний хлориді. Техникалық шарты.

МеСТ 857-95. Техникалық және синтетикалық тұз қышқылы. Техникалық шарты.

МеСТ 6552-80. Реактивтер. Ортофосфор қышқылы. Техникалық шарты

МеСТ 4234-77. Реактивтер. Калий хлориді. Техникалық шарты.

МеСТ 8.135-2004. Буферлік сақтау ерітінділерін дайындауға арналған стандартты титрлер - жұмыс стандарттары рН 2-ші және 3-ші цифрлар. Техникалық және метрологиялық сипаттамалары. Оларды анықтау әдістері.

МеСТ 10652. Реактивтр. Динатрий этилендиамин-N, N, N, N'-тетрасірке қышқылының 2-сулы тұзы (трилон Б). Техникалық шарты.

МеСТ 4204. Реактивтер. Күкірт қышқылы. Техникалық шарты.

МеСТ 61-75. Реактивтер. Сірке қышқылы. Техникалық шарты.

МеСТ 21560-82. Минералды тыңайтқыштар. Сынақ әдістері.

МеСТ 8515-75. Диаммонийфосфат. Техникалық талаптар.

## АНЫҚТАМАЛАР

Диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар қолданылған:

**Тыңайтқыштар** – құрамында қоректік макро-микро элементтері бар заттар.

**Қоректік элемент** – өсімдіктердің толық, өсіп-жетілуіне қажет элемент.

**Диаммонийфосфат** – шоғырлы жем ретінде қолданылатын екі қоректік элементі бар (фосфор және азот) тұз.

**Термиялық фосфор қышқылы** – фосфаттарды электротермиялық жолмен өңдеу нәтижесінде алынатын таза фосфорды оттегімен жағып фосфор пентаоксидын сумен абсорбциялау үрдісінде пайда болған өнім.

**Экстракциялық фосфор қышқылы** – фосфаттарды күкірт қышқылымен өңдеу нәтижесінде алынатын өнім.

**Технология** - табиғи шикізаттардан өндіріс құралдарын және тұтынушылық өнімдерді алуға бағытталған үнемді тәсілдер мен үрдістер үлгісі тізбегі, т.б.

**Өндіріс тәсілі** – шикізаттан бегілі қуаттылықты дайын өнім алуға өндірістік сәйкесті машиналар мен аппараттарда сатылы жүретін үрдістің жиынтығы.

**Технологиялық үлгі** – химия–технологиялық жүйенің (ХТЖ) сипаттамасы.

**Химиялық реактор** – ішінде химиялық реакциялар нәтижесінде масса және жылуалмастыру үрдістері өтетін тұратын химия-технологиялық аппарат.

**Үрдістің материалдық теңгерімі** – 1 тонна дайын өнім алу үшін аппаратқа (цехқа) түсетін барлық заттардың жалпы салмағының кірістері мен шығатын заттардың жалпы салмақтарының теңдігі.

**Фотосинтез** – бұл өсімдіктердің жасыл жапырақтарында судан және атмосферадағы көмір қышқылы газынан хлоропластардағы хлорофиллдер сіңірген күннің жарық энергиясын пайдалана отырып органикалық қосылыстарды синтездеу (пайда болуы).

**Түйіршек** – дайын өнімдер ұсақтары.

**Ретур** – дайын өнімнің өлшемді өнім белгісінен төмен өлшемді технологиялық сапалы емес майда шығындар, оны технологиялық үлгі бойынша қайтадан түйіршектеу сатысында (процесінде) жібереді.

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ҚР	– Қазақстан Республикасы
МЖБС	– мемлекеттік жалпыға міндетті білім стандарты
ХТЖ	– химия-технологиялық жүйе
ДАФ	– диаммонийфосфат
ЭФҚ	– экстракциялық фосфор қышқылы
ҮБФ	– үш бутил фосфат
ЖЖАБ р	– жоғары жылдамдықты аммонизатор-буландырғыштар
ШМШ	– шектелген мүмкіндік шоғыры
ҚР	– құбырлы реактор
ТБФ	– трибутилфосфат
МеСТ	– мемлекеттік стандарт
ТЖ	– технологиялық жүйе
х.т	– химиялық таза
рН	– ортаның қалжағдайы – қышқылдық, сілтілік
г	– грамм, салмақ
кг	– килограмм, салмақ
т	– тонна, салмақ
τ	– уақыт
с	– секунд, уақыт
мин.	– минут, уақыт
сағ.	– сағат, уақыт
%	– пайыз
К	– Келвин, температура
м <sup>3</sup> /кг	– тығыздықтың үймелі салмақтың өлшем бірлігі
м	– метр, ұзындық
см, мм	– сантиметр, миллиметр, ұзындық
МПа	– мегаПаскаль, қысым
е.қ	– ерімейтін қалдық

## КІРІСПЕ

**Мәселенің өзектілігі.** Қазақстан Республикасының президенті Қасым-Жомарт Тоқаевтың 2020 жылғы 1-қыркүйекіндегі Қазақстан халқына жолдауында жаңа жағдайдағы еліміздің экономикалық дамуына тоқталған. Мемлекет басшысы ұзаққа созылған мұнай дәуірі аяқталуға жақын екенін атап өтіп, әлемдік нарыққа дайын болу керектігін баса айтқан болатын. Сонымен қатар еліміздің экономикалық дамуы жоғары болуы үшін жеті қағидатты атап өтті:

- игіліктер мен міндеттердің адал бөлінуі;
- жеке кәсіпкерлікке жетекшілік жасау орны;
- кәсіпкерлердің жаңа буыны үшін әділ бәсекелестікте нарықтау;
- өнімділікті көбейту, экономиканың ауқымдылығының және технологиялық сипатын жоғарлату;
- адамдық капиталды дамыта отырып жаңа үлгідегі білім саласына инвестиция баулу;
- қоршаған ортаны қорғай отыры «Жасыл» экономиканы дамыту;
- мемлекет тарапынан нақты шешімдер қабылдау және сол үшін қоғам алдында жауапты болуын нақтылау [1].

Экономиканың агроөнеркәсіптік секторында минералдық тыңайтқыштар ауыл шаруашылығы дақылдарының өнімділігі мен сапасын арттыруда маңызды рөл атқарады. Фосфор саласының экспорттық бағытын ескере отырып, оны макроэкономикадан тыс қарауға болмайды, өйткені оның жағдайы күрделі және тұрақсыз болып қалады.

Мұнай химиясын есепке алмағанда Қаратау бассейніндегі фосфориттердің ірі кенорындарына негізделіп фосфор, фосфорлы тыңайтқыштар, химиялық өнім экспортының 70%-нан астамы экспортқа бағдарланған сала болып табылады. Фосфорит кенін 55-60% өндіру, ұсақтау және жіктеу процесінде өлшем белгісі гранулометриялық құрамы бойынша электротермиялық өңдеу үшін қолдануға болмайтын, ал химиялық құрамы бойынша экстракциялық фосфор қышқылына химиялық өңдеу үшін аз қолданылатын -10 мм класты фракцияның фосфоритті ұсақ бөлшегіне өтеді [2].

Фосфориттерді өндіру мен фосфорлы тыңайтқыштарды өндіру көлемінің өсуіне байланысты фосфоритті шикізаттың кондициялық емес ұсақ фракцияларын кешенді фосфорлы және фосфоры бар тыңайтқыштарға қайта өңдеу жөніндегі жаңа тиімді технологияларды әзірлеу проблемасы халық шаруашылығының маңызды міндеті болып табылады.

Қаратау фосфорит бассейніді фосфор өнеркәсібі саласында қажетті шикізат өндегенде жүз шақты миллиондай баланстан тыс пайдалы жыныстар жинақталған. Бұл қалдықтар тек қана ҚР емес, көршілес елдердің де экологиялық жағдайын бұзады. Осы қалдықтарды жою одан дайын өнім алу мен оның ішінде диаммонийфосфат алу өте өзекті мәселе.

Минералды тыңайтқыштарды қолдану дақылдардың өнімділігін арттыруда, сондай-ақ жаңартылатын энергия көздерін өндіруде маңызды рөл

атқарады.

Тыңайтқыштар өндірісінің жаңа қуаттарын құру және  $P_2O_5$ –тің қажетті көлемін буланған қышқылмен 100% қамтамасыз ету, елеулі күрделі салымдарға әкеп соғатындықтан, жұмыс істеп тұрған өндірістерді жаңғырту мәселелерін пысықтаған жөн. Сондықтан барабанды түйіршектегіш-кептіргішті (БТК) пайдалану арқылы диаммонийфосфатының (ДАФ) технологиясын және бейтараптандыру жылуын тиімді пайдалануға негізделген буландырылмаған экстракциялық фосфор қышқылын (ЭФҚ) тұтынудың барынша мүмкін үлесін әзірлеу және ұсыну өте өзекті мәселе болып көрінеді.

**Ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарымен байланысы.** Диссертациялық жұмыс М. Ауезов атындағы ОҚУ-нің БЗХТ кафедрасының 2016-2020 жж.: Б-16-02-03-Шикізатты байыту және табиғи кен-минералды ресурстардан және әртүрлі өндірістердің техногендік қалдықтарынан бейорганикалық қосылыстарды синтездеу өнімдерін алудың баламалы және инновациялық технологияларын құру бойынша зерттеулер.

Бөлім-1. Термохимиялық байытудың инновациялық технологияларын жасау және жасау бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстары, әр түрлі өндірістердің табиғи шикізаты мен техногендік қалдықтарынан минералды тыңайтқыштар мен тұздар алу.

4-кезең. Баланстан тыс үйінді жыныстарының өнеркәсіптік тақтатас фосфатынан тәжірибелік байытылған өнімді және олардың негізіндегі мақсатты өнімдерді – қышқылдарды, тыңайтқыштарды және пестицидтерді алу.

**Зерттеу мақсаты мен міндеті.**

**Зерттеу жұмысының мақсаты** - баланстан тыс және кондициялы емес Жаңатас кенорының фосфатты шикізатынан диаммонийфосфат алу технологиясын әзірлеу болып табылады.

Осы мақсатқа жету үшін мынандай міндеттер орындалды:

– баланстан тыс және кондициялы емес Жаңатас кенорынның фосфат кремнийлі шикізатының минералогиялық, химиялық құрамын зерттеу;

– Жаңатас кенорынның баланстан тыс фосфориттерінен экстракциялық фосфор қышқылын алу үрдісін әзірлеу;

– баланстан тыс және шарттарға сәйкес емес фосфориттерінен экстракциялық фосфор қышқылын алу және тазалау тиімді көрсеткіштерін анықтау;

– баланстан тыс және шарттарға сәйкес емес фосфориттерден алынған экстракциялық фосфор қышқылын буландыру және фторсыздандыру процесінің тиімді көрсеткіштерін зерттеу;

– экстракциялық фосфор қышқылын аммиакпен бейтараптандыру арқылы диаммонийфосфатты алу технологиясын әзірлеу және математикалық моделін жасау;

– әзірленген диаммонийфосфатын алу технологиясының экономикалық тиімділігін анықтау.

Жұмысты орындау барысында талдаудың заманауи әдістері мен құрал – аспаптар ретінде: химиялық талдау, рентгенофазалық, инфрақызыл



спектрометр «Avatar 370 CsI» дифференциалды термиялық талдау (ДТА), микроскопия маркасы LEICA DM 2500 P, зерттеу әдістерін қолдана отырып кешенді зертханалық зерттеулер жүргізілді; эксперименті концентрацияланбаған фосфор қышқылынан ДАФ алудың өнеркәсіптік жағдайда өткізіліп жүзеге асырылды, оның ішінде модификациялайтын қоспаларды пайдалана отырып, өнімнің физикалық қасиеттері анықталды: түйіршектердің қысымдылығы, беріктігі; өнеркәсіптік сынақтардың нәтижелері талданды.

Өнеркәсіптік сынақ өткізіліп зертханалық жолмен алынған технологиялық параметрлері дәлелденді.

**Зерттеу жұмысының нысаны.** Жаңатас кен орнының құрамы бойынша баланстан тыс немесе шарттарға сәйкессіз және химиялық құрамы бойынша төмен сапалы фосфоритті ұсақ-түйек пен ұзақ әсер ететін фосфорлы және кешенді фосфорлы тыңайтқыштар.

#### **Зерттеу жұмыстың ғылыми жаңалығы:**

- Жаңатас кен орнының фосфат-кремнийлі шикізатын қышқылдық өңдеу үрдісінің тиімді көрсеткіштері орнатылды: фосфат шикізатын ыдырату коэффициенті - 95%; фосфогипсті шаю коэффициенті 98,5-99,0%; дигидратты режимді экстракция процесінің уақыты 2-3 сағат; экстракция процесінің температурасы 65-85°C;

- баланстан тыс фосфорит кенорнынан диамонийфосфатты алудың негізгі параметрлері анықталды: аммонизациялаудың бірінші сатысындағы молдік қатынасы  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ -1,4; аммонизациялаудың екінші сатысындағы молдік қатынасы  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ -1,7;

- жүргізілген зерттеулер мен өндірістік сынақ тәжірибелері негізінде БТК қондырғысы бар технологиялық жүйелерде шоғырсыз ЭФҚ қолданғанда ДАФ өндірісінің тиімді технологиялық тәртіптерінің мөлшері мен шамалары анықталды;

- ДАФ түйіршектерінің жоғары статикалық беріктігін және төмен тығыздалғыштығын қамтамасыз ету үшін ағымдағы қышқыл қоспасында буланған ЭФҚ мөлшері 30%-дан кем емес, ылғалдылық мөлшері 2%-ға дейін болса фтордың мөлшері мен түйіршектердің статикалық беріктігін төмендетеді және тығыздалғыштық қасиетін жоғарылататындығы анықталды.

#### **Жұмыстың практикалық маңызы**

Диссертациялық жұмыстың практикалық маңыздылығына жүргізілген зерттеулер нәтижесінде баланстан тыс кондициялық емес Жаңатас кен орнының фосфоритін пайдалана отырып, экстракциялық фосфор қышқылын (ЭФҚ) алу, оның бір бөлшегін буландырып, ал екінші бөлімін буландырмай белгілі мөлшерлерде араластыра отырып диаммонифосфатты алу технологиялық үлгісі ұсынылды:

- шартқа сәйкессіз Жаңатас фосфориттерінен дигидратты әдіспен алынған ЭФҚ-ның бір бөлігін қыздыра буландыру нәтижесінде шоғырын белгілі мәніне дейін жоғарылатып, бастапқы қышқылмен қоса бейтараптандырып ДАФ алу технологиялық үлгісі мен тиімді көрсеткіштері;

– өнеркәсіптік жағдайларда ДАФ өндірісінің барлық негізгі технологиялық сатыларының тиімді тәртіптерінің көрсеткіштері;

Экологиялық және экономикалық есептеулер нәтижесінде 24,5% төмен  $P_2O_5$  бар табиғи фосфориттердің жаратылыс ландшафттын бұзбай құрамында пентаоксиді бар баланстан тыс, кондициялы емес фосфат кремнийлі шикізаттар негізінде экстракциялық фосфор қышқылын жаңа технологиялық үлгі бойынша диаммонийфосфатты алу технологиясы әзірленді.

Ұсынылып отырған технологиялық үрдістің оңтайлығы 100000 тонна ДАФ алғанда, дәстүрлі әдіспен салыстырғанда 23319600 млн теңге пайдалығымен анықталады.

Сонымен қатар баланстан тыс фосфориттерді өңдеуге қолданғанда шамамен жүз шақты гектар агроөнеркәсіптік кешенге және мал-шаруашылық жерлер босайды.

Әзірленген технология икемді болып табылады және кешенді тыңайтқыш компоненттерінің құрамын түрлендіруге, тыңайтқыштар өндірісіне баланстан тыс фосфоритті шикізатты кеңінен және кешенді пайдалануға мүмкіндігі №5689 пайдалы модельге Қазақстан республикасының патенті алынған.

#### **Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:**

– фтор мен магний қоспаларының ДАФ физика-химиялық өнімнің және физика-механикалық қасиеттеріне әсер ету механизмі;

– ДАФ алу тиімді тәртіптерінің физика-химиялық және физика-механикалық қасиеттеріне әсері бойынша зерттеу нәтижелері, процестің химизмі;

– жоғары жылдамдықты аммонизатор-буландырғыштағы (ЖЖАБ) және құбырлы реактор (ҚР) қышқылдар қоспасын екі сатылы бейтараптандыру, БТК-да кептіру және түйіршектеу дәстүрлі әдісімен концентрациясы жоғары ЭФҚ-дан түйіршектелген ДАФ өндіру тәсілі;

– БТК-де ДАФ қойыртпағын екі сатылы аммонизациялау, кептіру және түйіршектеу тиімді тәртіптері.

#### **Докторанттың жеке қосқан үлесі.**

Диссертациялық зерттеулер тақырыбы бойынша әдеби материалдарды және патенттік талдау және жалпылау, талдау және зерттеу әдістерін таңдау, теориялық және эксперименттік ғылыми зерттеулер, зерттеулер мен тәжірибелік жұмыстарын жүргізу.

**Тәжірибелік нәтижелердің апробациясы.** Диссертацияның негізгі нәтижелері мен гипотезалары келесі халықаралық және республикалық ғылыми конференцияларда «Жастар әлеуетінің Қазақстанның үшінші жаңғыруына қосатын үлесі» (2018 ж. 22 қараша), Proceedings of VI International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE (October 24-25, 2019), Modern Scientific Challenges and Trends a collection scientific works of the International scientific conference (20th January, 2019), Materials of the V International Scientific-Practical Conference (Tokyo, 2020 – February 12-14), Revista de Chimie (Vol.71/Number 12/Year 2020), «ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы» (шілде–тамыз 2020), «Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым

академиясының баяндамалары» (желтоқсан 2021 ж), RASĀYAN Journal of Chemistry (October-December 2021), RASĀYAN Journal of Chemistry (April–June 2022), №5689 пайдалы модельге патент алыс және жақын шетел журналдарында жарияланды.

**Жұмыс тақырыбы бойынша жариялымдар.** Жүргізілген іздену жұмыс бойынша алынған ғылыми нәтижелері 16 ғылыми еңбектері, оның ішінде: Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған тізбеге енетін басылымдарда 4 мақала, халықаралық Scopus деректер базасына енетін журналдарда 2 мақала, ҚР халықаралық конференциясында 5 мақала, шетел конференция материалдарында 4 мақала және пайдалы модельге 1 өнертабыс алынған (Қосымша А).

**Диссертация құрылымы мен көлемі.** Диссертациялық жұмыс кіріспе, 5 негізгі тарау, 48 сурет, 20 кесте, қорытындылар, 148 пайдаланылған әдеби және патенттік көздер тізімі және 7 қосымшадан тұрады. Жұмыс көлемі 130 бет, оның ішінде 108 негізгі мәтіннің беттері.

# 1 ӘДЕБИЕТТІК ШОЛУ. БАЛАНСТАН ТЫС ЖАҢАТАС ФОСФАТТЫ ШИКІЗАТЫНАН ДИАММОНИЙФОСФАТТЫ АЛУДЫҢ ЗАМАНАУИ ЖАҒДАЙЫ

## 1.1 Экстракциялық фосфор қышқылын алу және тазалау технологиялары мен шикізаттар

Фосфор қышқылының өндірістік және экономикалық маңызы зор екені сөзсіз. Бұл өсімдіктердің қоректенудегі маңызды компоненттердің бірі және жануарлар үшін азықтық фосфаттар алуда маңызды рөл атқарады. Фосфор қышқылы тағам, химия және ауыл шаруашылығында, медицинада және басқа салаларда кеңінен қолданылады [3]. Фосфор қышқылының әр түрлі тұздары еліміздің экономикалық түрлі салаларында кеңінен қолданылады: суды жұмсарту үшін, жылу алу қазандықтың металл бетінде кальций тотықтарының қатып қалуымен күресу құрылыста, коммуникация мен үй шаруашылығында радиациядан қорғану үшін қолданылады [4]. Фосфор қышқылы сонымен қатар кейбір көмірсутектерді дегидратациялау, алкилдеу және полимерлеу үрдістерінде катализатор қызметін атқарады.

Экстракциялық фосфор қышқылын алу үшін шикізат ретінде апатит, фосфорит минералдары пайдаланылады. Фосфат шикізаты біздің еліміздің Оңтүстік бөлігінде Жамбыл облысының солтүстік жағындағы Қаратау бассейнінде орналасқан. Қаратау бассейні бірнеше кенорындарынан тұрады, олар: Жаңатас, Ақсай, Шолақтау, Көксу, Түйесай, Көкжон, Ақжар және тағы басқалары. Сонымен қатар Түркістан облысы Созақ ауданында Герес, Үшбас және басқа майда фосфорит туындылары бар [5, 6].

Қазақстанда есепке алынған фосфат кенінің баланстық қорында негізгі мәнге фосфорит (микротүйірлі және жалбыр) кені ие. Фосфорит кенорындары екі ірі алапта шоғырланған: Кіші Қаратау (микротүйірлі фосфорит) және Ақтөбе (жалбырлы фосфорит). Кіші Қаратау аймағы 14 өнеркәсіптік кенорынды (Шолақтау, Көксу, Жаңатас, Көкжон, т.б.) біріктіреді. Олардың баланстық қоры 550 млн. тоннаны құрайды. Ақтөбе алабы 9 кенорынды (Шилісай, Алға, Богданов, Көктөбе, т.б.) біріктіреді [7]. Олардың жиынтық баланстық қоры фосфордың бестотығы шаққанда 125 млн. тоннаны құрайды. Бұл қордың үлкен бөлігі (шамамен 90 млн. тонна) Шилісай кенорында шоғырланған. Алаптың болжамдық қоры 104 млн. тонна  $P_2O_5$  деп бағаланады. Фосфат шикізатының Қазақстанда төмен деңгейде зерттелген резервтік көзі - апатит кені, ол Көкшетау ауданында орналасқан (Красномай массиві) кенорындарынан тұрады. Фосфат шикізатының маңызды резерв көзі Торғайдың Соколов, Сарыбай, Қашар және басқа кенорындарындағы апатитті магнетит кені болып табылады. Олардың дамыту өнімдерін тазалаған кезде жыл сайын 100 мың тонна апатит концентратын алуға болады.

Апатит кенінің тұжырымдамалық қоры фосфордың бестотығы шаққанда 147 млн. тоннаны құрайды.

Батысы мен Оңтүстік Қазақстанның (Маңғыстау, Арал маңы, Торғай) жалбырлы фосфориттері мен қатар түйлі фосфориттер кендері дамыған. Олар

қазіргі таңда фосфорит кенінің болжамдық ресурсында кіші мәнге ие болғанымен, өндіру мен дамыту технологиясының қарапайымдығына байланысты қызығушылығын артады.

**Ақсай фосфориттері кен орны** - Жамбыл облысы, Талас ауданында Қаратау қаласынан батысқа қарай 40 км жерде орналасқан.

Қаратау фосфоритті алабына енеді. Кен орнының ұзындығы 8 км, ені 100 м. Барлау жұмыстары 1951-1956 жылдары жүргізілген. Кен орны 1959-1987 жылдары ашық кеніш әдісімен игерілді. Ал 1987 жылдан бастап кентас жер астындағы кеніштен өндіріледі. Кен орнының ұзындығы 8 км, ені 100 м болады. Оны 1938 жылы геологтар П.Л. Безруков пен Б.М. Гиммельфарб ашқан [8-15].

Геологиялық құрылымы, құрамы жағынан Ақсай фосфориттері кен орны төменгі кембрийге жататын Шолақтау шоғырларынан тұрады. Бұл шоғырдың төменгі кентасыз бөлігі шақпақтасты доломиттер мен доломитті әктастардан (қалыңдығы 3-15 м) және фосфоритті шақпақтастардан (қалыңдығы 3-10 м) құралған. Бұлардан жоғары әрқайсысының қалыңдығы 1,5-12 м, фосфор ангидридінің ( $P_2O_5$ ) орта мөлшері 20-27% 4 кентас қабаты бар, олардың литологиялық құрамы негізінен фосфатты, шақпақтасты, карбонатты болып келеді. Алынған фосфорит кентасы Қаратау кен-химия комбинатында өңделеді.

**Жаңатас фосфориттері кен орны** - Жамбыл облысы, Сарысу ауданы, Жаңатас қаласының оңтүстік-батысында 20 км жерде орналасқан. 1935 жылы ашылып, 1964 жылдан бастап кен орны пайдаланылып келеді [16-18].

Геологиялық құрылымы жағынан Жаңатас фосфориттері кен орны төменгі кембрийдің Шолақтау шоғырынан орын алған. Осы шоғырдың фосфоритті горизонттары үлкен асимметриялық қатпардың солтүстік-шығыс қанатында. Үлкен аймақтық жарылыспен қиылған бұл құрылым құрамасы  $30^\circ$ -тан (солтүстік-батыста)  $75^\circ$ -қа (оңтүстік-шығыста) жететін, бағыты әр түрлі кішігірім жарылыстармен тілінген [19, 20].

Жатыс сипатына келсек кеннің құнарлы горизонты фосфоритті шақпақтастарының қабатшалары бар фосфориттер мен фосфоритті конгломераттарынан, фосфоритті және кремнийлі тақтатастардан, фосфаттанған доломиттерден тұрады. Мұнда екі фосфорит горизонттары бар, төменгінің орташа қалыңдығы 7,5 м, ал жоғарғысында 18 м. Бұл екі қабат бір-бірінен орташа қалыңдығы 18 м фосфорит-тақтатасты қабатпен бөлінген. Фосфориттің құрылымы кристалды, жасырын кристалды, түйірлі, оолитті болып келеді. Кен бойынша  $P_2O_5$ -тің орташа мөлшері 15-17%-дан 35%-ға дейін жетеді. Жылына 84 млн. т. фосфорит беретін Оңтүстік-Шығыс және Орталық карьерлері 1975 жылы, ал Солтүстік-Батыс карьері 1980 жылдан кейін іске қосылды. Мұндағы фосфорит сары фосфор, термиялық фосфор қышқылы мен фосфорит ұнын алуға пайдаланылады [21-24].

Әр түрлі кенорындарының табиғи фосфат кендері минералогиялық құрамына, құрылымына, шығу тегіне, қоспалардың құрамына байланысты физикалық-химиялық қасиеттерімен ерекшеленеді және екі негізгі типке бөлінеді - апатит және фосфорит кендері.

Хибин апатит кендерінде негізгі фосфор бар минерал-кальций фторапатит және аз мөлшерде гидроксилapatит. Кендер оңай флотацияланады, концентрат таза апатит болып табылады. Магмалық шыққан апатиттік ірі кенорындары балқытылған магманың тікелей салқындауы және кристалдануы кезінде пайда болды. Хибин апатиттерінің негізінде жылына 10-11 млн. т апатит концентраты шығарылады: оның шығарылымын жылына 14-16 млн.т дейін ұлғайту көзделіп отыр. Қазіргі уақытта Ресейдегі барлық фосфорлы тыңайтқыштардың 80% - дан астамы апатит концентратынан өндіріледі [25-28].

Фосфориттердің кенорындары [29] теңіз суынан (шөгінді жыныстардан) фосфаттардың түсуіне байланысты пайда болды [30, 31], ал бұл кендердің негізгі құрамдас бөлігі фторапатит болып табылады. Апатит минералдарынан басқа компоненттер құрамына минералдар - қоспалар кіреді: глауконит - жалпы формуласы бар жасыл түсті цеолит минералы  $(R_2O+RO) \cdot R_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ , мұндағы  $R_2O=K_2O, Na_2O$ .  $RO = CaO, MgO, FeO$ ;  $R_2O_3= Al_2O_3$ , кальцит -  $CaCO_3$ , лимонит -  $Fe_2(OH)_6 \cdot Fe_2O_3$ , доломит -  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ , Магнезиалдық минералдар Силикат -  $MgSiO_4$ , каолин -  $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ , пирит -  $FeS_2$ , дала шпаттары, кварц, гранит және т.б., сондай-ақ органикалық заттар [31, с. 1-7].

ТМД-ның шөгінді фосфорит кенорындары пайда болу сипатына қарай қабатты, түйінді және қабықшалы болып бөлінеді [32]. Түйінді фосфориттерге Вятско-Камское, Полпинское, Егорьевское, Актюбинское кенорындары кіреді – олардың құрамында 5-15%  $P_2O_5$  бар және байытылғаннан кейін олар 18-23%  $P_2O_5$  артады. Бұл шикізат фосфорит ұнын өндіруде қолданылады [33].

Балтық жағалауындағы қабықты фосфориттері (Кингисеппское, Маарду, Тоолсе кенорындары) 6-12%  $P_2O_5$  құрайды. Олардың концентрациясы 28%  $P_2O_5$  дейін байытылған және концентрат химиялық өңдеуге жарамды.

Қазақстандағы екінші маңызды фосфат кен орны-Шилісай кен орны болып табылады. Шилісай фосфориттерінің қоры 761 млн.т. Шилісай кен орнының фосфорит кендері сапасы төмен фосфат шикізатына жатады, шайылған концентраттың құрамында 7-18%  $P_2O_5$  және қоспалардың, әсіресе  $SiO_2$  айтарлықтай мөлшері (40%-ға дейін) бар.

Кесте 1.1 – ҚР фосфаттық шикізаттың химиялық құрамы

Фосфат кендерінің кен орындары	Концентраттар мен кендердің түрі	Құрамы, %							
		$P_2O_5$	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	е.к
Ақсай	Флотация	19,1	39,7	3,3	6,1	2,1	1,7	3,1	18,3
Шилісай (Ақтөбе облысы)	Флотациялық ұсақ түйірлі	24,0	39,5	0,4	5,0	2,0	3,3	3,1	14,9
Көкжон	Шағын түйіршекті фосфориттер	20,1	40,7	3,9	7,9	2,5	2,0	2,2	17,0
Шолақтау	Флотациялық	17,2	36,4	5,92	4,26	1,59	2,88	2,7	24,3
Ақжар	Шағын түйіршекті фосфориттер	22,5	31,9	4,5	12,9	0,53	0,63	1,43	24,8

Фосфат шикізатының химиялық құрамы 1.1-кестеде берілген, құрамында фосфор бар тыңайтқыштарға химиялық (қышқылды) және механикалық (ұсақтау) өңдеуге жарамды Қазақстан Республикасының негізгі кенорындарының химиялық құрамы келтірілген [34].

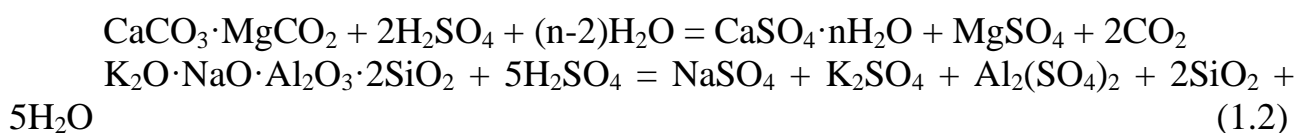
Фосфориттерді күшті қышқылмен ыдыратқанда фосфор қышқылының түзілуіне алып келеді.

Тәжірибеде күкірт қышқылын экстракциялау әдісі кең таралған, процестерде пайда болған қалдықтарды көрсете отырып, экстракциялық фосфор қышқылын (ЭФҚ) өндірудің негізгі кезеңдері берілген.

Процесс келесі жалпы теңдеу бойынша жүреді:



Сонымен қатар бастапқы шикізаттың құрамындағы басқа да қоспалар ыдырайды:



Төменде келтірілген реакция бойынша кремний диоксиді HF-мен әрекеттесіп SiF<sub>4</sub> түзеді:



Кремнийлі тетрафторидінің бір бөлігі газды фазаға бөлініп шығады, қалған бөлігі гексфторкремнийлі қышқыл ретінде ерітіндіде қалады.



Қоспалардың ыдырауы күкірт қышқылының H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> шығынының жоғарлауына алып келеді де P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ң мақсатты өнімге өтуін төмендетеді.

Қазіргі уақытта дигидратты тәсілмен құрамында 20-25% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (әдетте төмен сұрыпты шикізаттан - нашар фосфориттерден) немесе 30-32% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (жоғары сапалы шикізаттан - апатитті концентраттан) бар фосфор қышқылы H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> өндіріледі [35, 36].

Апатиттен 85-95<sup>0</sup>C температурада [37] құрамында алюминий қосылыстары бар экстракциялық фосфор қышқылын алудың әдісін ұсынды. Процесс фосфор қышқылындағы кальций сульфатын сүзу үшін алдымен салқындату, шламды, бөліп алу, шламды қышқылмен шаю және оны қайта процеске қайтару сатыларынан тұрады. Ол үшін құрамында 14-40% дейін P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> бар Хибин апатитін 0,1мм дейін електен өткізіп, содан соң ыдырату сатысына жібереді. Нәтижесінде апатит құрамындағы алюминий қоспалары қышқыл

құрамына өтеді. Кальций сульфатының сүзу процесі жақсы жүру үшін оны кристалдайды. Кристалдау процесі 2,5-3,5 сағат жүреді [38].

Төмен сапалы фосфорит шикізатынан жемдік фосфаттар алу үшін термиялық фосфор қышқылы пайдаланылады. Экономикалық тұрғыдан термиялық фосфор қышқылы тиімсіз. Сондықтан оның орнына экстракциялық фосфор қышқылын пайдаланады. Бірақ экстракциялық фосфор қышқылын пайдаланбас бұрын құрамындағы қоспалардан тазарту қажет.

Қаратау бассейнінің фосфориттерінен алынған экстракциялық фосфор қышқылының құрамында магний қосылысы болады. Оны буландыру арқылы тұнбаға түсіріп бөліп алады. Магнийден тазаланған қышқыл кез-келген типтегі фосфоры бар тыңайтқыштар өндірісі үшін де қолдануға болады.

Экстракциялық фосфор қышқылын қоспалардан тазартудың бірнеше әдісі бар [39]:

- қышқылды фторсыздандыру үшін белсенді кремний диоксидін қосып колонна аппаратында ыстық газдармен үрлеу;

- қышқылдан фторлы қосылыстарды кремнефторидтер түрінде тұнбаға түсіру;

- органикалық еріткіштерді қолдана отырып қышқылды тазарту;

- сорбциялық әдісті пайдалана қышқылды тазарту және т.б.

Экстракциялық фосфор қышқылын тазартудың әр түрлі әдістері белгілі:

- түрлі органикалық еріткіштерді (спирттер, кетондар, эфирлер және т.б.)

Сұйық экстракция әдісін пайдаланып ЭФҚ тазарту процесі органикалық еріткішпен экстракциялау немесе реэкстракциялау арқылы жүреді. Бірқатар процестерге ЭФҚ тазарту тиімділігін арттыру және одан таза өнім алу мақсатында сүзілген қоспаларды шаю кезеңдері енгізіледі. Тазарту процесінің негізгі жабдықтары ретінде әр түрлі конструкциялардағы аппараттар қолданылады: араластырғышты тұндырғыштар, колонналар, центрифугалық сорғыштар.

Сәйкес пайда болған қоймалжыңды [40-43] шаю 0,7-8 жиіліктегі ерітінділердің рециркуляциялық тәртібінде фосфор қышқылымен судың қоспасымен жүзеге асырылады. Жуу процесі шайылған қоймалжыңдағы  $P_2O_5$ -тің массалық үлесі 6-11% жеткенге дейін жүзеге асырылады. Жуу сатысынан шығарылған шайынды қышқыл өнеркәсіптік тұздар өндірісінде, ал қайта экстракция сатысынан алынған өндірістік қышқыл тамақ тұздары өндірісінде қолданылады.

Бұл әдістің кемшіліктері салыстырмалы түрде тазаланған фосфор қышқылының аз шығымы, циркуляциялық шаю ерітіндісінің көлемінің көп болуы, Яғни нәтижесінде пайдаланылатын колонна аппаратының көлемінің ұлғаюына әкелуі.

ЭФҚ трибутилфосфатпен тазалау процесінде [44-46] сығындыны жуу кезеңін қолдану өндірістік қышқылдағы темір құрамын шаю сатысынсыз жұмыс режимімен салыстырғанда 0,018-ден 0,007%-ға дейін төмендетуге мүмкіндік береді, яғни фосфор қышқылын темірден 60%-ға қосымша тазарту (F



және  $\text{SO}_4$  сияқты қоспалардың азаюы шамалы), ал өнімнің шығымы ( $\text{P}_2\text{O}_5$  есебімен) 78,6-дан 66,6%-ға дейін төмендейді.

Соңғы кездері пульсациялық колонналарды қолдана отырып экстракциялық фосфор қышқылын тазарту әдістері кең дамыды [47].

Бұл әдістердің артықшылықтары да, кемшіліктері де бар. Әдістердің артықшылықтарына тік толқынды бағана орнатудың арқасында өндіріс аймақтарының айтарлықтай төмендеуі жатады, ол экстракциялық фосфор қышқылын шығаратын жаңа цехтарды жобалау және іске қосу кезінде өзекті болады. Мұндай әдістердің кемшіліктеріне энергияны едәуір тұтыну және органикалық және сулы фазалардың байланыс уақытын анықтайтын пульсацияның қажетті тәртібін қамтамасыз ететін арнайы қондырғыларды орнатуын жатқыза аламыз. Егер үрдіс бұзылған болса, өндірісті қажетті технологиялық тәртібін келтіру үшін айтарлықтай кезең қажет.

Жоғарыдағыға байланысты басқа жабдықтар мен реагенттер қолдана отырып экстракциялық фосфор қышқылын тазарту әдістерін жасау өзектілігін жоғалтпайды.

Экстракцияны тазарту процесіне ФҚ-ны экстракциялау және реэкстракциялау, экстракт шаю, сондай-ақ техникалық өнім түрінде тазартылған ФҚ-ның негізгі бөлігін алу үшін ФҚ-ын фракциялық тазарту және ФҚ тағамдық сапасы түріндегі едәуір кішігірім бөлімдер кіруі мүмкін [48, 49]. Бұл жағдайда басты қиындық ЭФҚ құрамындағы күкірт қышқылының қалдықтарын 1-4,5% концентрациясында тазарту болып табылады. Шикізат құрамына, ЭФҚ алу әдісі және оны алдын-ала өңдеуіне байланысты.

Бұл кемшіліктерді келесі әдісті оң шешімін табады [50] жууға арналған ерітіндіге - фторид ионын байланыстыруға арналған алюминий мен сульфат-ионды байланыстыруға арналған кальцийді күрделі қоспалар енгізу арқылы және жуу ерітіндісі экстракция каскадының ағынында бастапқыға қосылады, яғни онымен бірге бастапқы ыдырату ерітіндісіне реактивтер енгізіліп, сығындыдан шайылған қоспалар рафинатпен бірге үрдістен алынады. Алайда, қосымша зерттеу көрсеткендей, кальцийді жуу гипстің жуу ерітіндісіндегі ерігіштігі шегінде ғана мүмкін (шамамен 1 г/л), ал тазалау үрдісінің кез-келген ауытқылуы осы шектен асып кетуіне байланысты, экстракторларда шөгінділердің жиналуына әкеледі, соның ішінде толып кету және араластыру құрылғылары.

## **1.2 Минералдық тыңайтқыштар, олардың топырақ құнарлылығын жоғарылату орыны**

Қазақстан Республикасының 2030 жылға дейінгі даму бағдарламасында аграрлық сектор экономикасының тұрақты дамуы мен еліміздің азық-түлік қауіпсіздігін қамтамасыз ету міндеттері нақты анықталды, оның ішінде табиғи ресурстарды тиімді пайдалану әрі дұрыс басқаруға ерекше көңіл бөлінеді.

Жер ресурстарын тиімді пайдалану, жыртылатын жерлердің құнарлылығын жоғары деңгейде сақтау негізінде өсімдік шаруашылық өнімдерін өндірудің тиімділігін арттыру отандық егіншілік саласының басты

мақсаты ретінде саналады және мақсатқа қол жеткізу негізінде тыңайтқыштарды қолдану маңызды рөл атқарады [51].

Минералдық тыңайтқыштарды пайдалану интенсивті егіншіліктің бөлінбес құрамды бір бөлігі. Ғалымдардың есептеулері бойынша минералдық тыңайтқыштарды қолданудың пайдалы әсері болуы үшін олардың дүниежүзілік пайдалану мөлшері шамамен бір адамға шаққанда жылына 90 кг болуы керек. Бұл үшін тыңайтқыштардың өндірісі жылына 450-500 млн. т. болуы қажет. Қазіргі кездегі дүние жүзіндегі тыңайтқыштар өндірісі шамамен жылына 200-220 млн. т. немесе адам басына шаққанда жылына 35-40 т. құрайды [52, 53].

Қазақстанда бірден-бір тыңайтқыш өндіруші ЖШС «Қазфосфат» ЖЖФ зауыты болып табылады. «Қазфосфат» ЖЖФ жауапкершілігі шектеулі серіктестігінің «Минералды тыңайтқыштар» филиалы – ауыл шаруашылығы үшін минералды тыңайтқыштар, фтордан арылған азықтық фосфаттар шығаратын химия зауыты. Қазақстанның химия саласы кәсіпорындарын дамытудағы өміршең міндеттерді шешуге, әлемдік нарықта бәсекеге қабілетті сапалы өнім шығаруға, шикізат өңдеудің жоғары деңгейін көрсететін жоғары технологиялық тауарлар өткеруші ретінде Қазақстан Республикасының бедел-бейнесін жасауға бағытталған.

Қазақстан түрлі минералды тыңайтқыштардың ірі жеткізушісі ретінде әлемдік нарыққа ұялмай шыға алады. Себебі, қазіргі таңда бұл өнімге деген сұраныс көп, тұтынушылар ауқымы да үлкен. Әлемде қазір тек қаржы дағдарысы емес, сонымен қатар азық-түлік дағдарысы анық сезіле бастады. Яғни, көптеген елдерде халықты азық-түлікпен қамтамасыз ету бірінші мәселе болып табылады. Ал бұл мәселеде минералды тыңайтқыштардың орны ерекше байқалып, оның ауыл шаруашылық өнімдеріне сұраныс арта бастады.

Агрономдардың болжамдауынша, топырақтың құнарлылығын арттыру үшін жыл сайын еліміздің алқаптарын ең төмен дегенде 1,3 млн. тонна минералды тыңайтқыштармен қамтамас жасау керек. Егер бұл мәселеге ғылыми-тұжырымдамамен жасалған мөлшер бойынша жүгінсек, онда өнім беретін жерге 2,6 млн. тонна, оның ішінде 1 млн. 380 мың тонна фосфор, 1 млн. 190 мың тонна азот және 26 мың тонна калий тыңайтқышы қажет болатын көрінеді. Бірақ, өкінішке қарай, бүгінде алқаптан алынған өнім көрсеткіштері топыраққа сіңіріліп жатқан минералды тыңайтқыштардың көлеміне сай келмейді [54-56].

Демек, тыңайтқыштардың түрлерін көбейту қажет. Қазақстанда аммофос, нитроаммофос және аммиак селитрасы шығарылады. Бірақ калий тыңайтқышы шығарылмайды. Ел диқандары оны көршілес елдерден сатып алады. Құрғақшылық уақыттарына байланысты облыстың аграрлық саласында астық өнімдері төмендегені рас. Бірақ негізгі мәселені шешу мақсатында жаңа технологиялар енгізілуі қажет. Оның ішінде, тамшылатып суару жобасы 253 гектар жерге қолданылды. Сондықтан тамшылатып суару үшін сұйық минералды тыңайтқыштардың аса қажеттілігі байқала бастады. Қытайда ауа райы Жамбыл өңіріндегідей жердің құрғақшылығына қарамастан 40-50 центнер астық алады екен. Израиль мен араб елдері тамшылатып суару арқылы құмның

ортасында отырып-ақ мол астыққа қол жеткізіп отыр. Сұйық тыңайтқыштарды елімізде көптеп өндіру және оны сумен қосып беру уақыт талабынан туындап отырған мәселенің бірі [57-59].

Сондай-ақ қазіргі адамдардың тамақтануында жиі дәрумендердің аздығы байқалады: макро және микроэлементтер, марганец шетте қалмайды. Бұрын марганец жетіспеушілігі аз еді, қазіргі уақытта керісінше. Егер тамақтану дұрыс болған жағдайда біз марганецті тағамдардан жеткілікті алуымыз керек. Бұл элемент жетіспеушілігі біздің елдің көптеген аймақтарында жайылған және бұған негізгі себептер жеткілікті.

Марганецтің аз болуының себебі адам тез шаршағыш, әлсіздікті байқайды және басы айналып, көңіл күйі жоқ болып, бұлшық еттері ауысызданыа және артық салмақ қоса алмайды.

Марганецтің тәуліктік қажеттілігі ересек адамдарға 2-9 мг, ал балалар мен жасөспірімдерге салмақтарына байланысты: 5-7-ге дейінгі балалар үшін 0,07-0,1 мг, ал жасөспірімдерге 0,09 мг әр 1 кг-на қажет [60].

Қолданып жүрген тамақта марганецтің жеткілікті болуы адамдарда әрқашан бұлшық еттерінің рефлексі қалыпты, қозғалыс тіреулері мықты, сүйектері қалыпты, ал буындары кіртілдемейді, оларда есте сақтау қабілетімен қиындық тудырмайды, мықты және қалыпты, еркін іс-қимыл жасай алады және жыныстық ортада қиындық мәселелер болмайды.

### **1.3 Экстракциялық фосфор қышқылынан диаммонийфосфатты алу тәсілдері**

Диаммонийфосфатты алу үшін шикізат пен қышқылдарды қоспалардан тазарту бойынша бірқатар [61-63] диаммонийфосфат (ДАФ) – шоғырлы жем ретінде қолданылатын екі қоректік элементі бар (фосфор және азот) тұздарға жатады. Мемлекеттік стандарт 19651-74 бойынша термиялық фосфор қышқылынан өндірілетін ДАФ құрамында 0,4%-тік тұз қышқылында еритін  $52 \pm 1\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ; 19%N бар және ерітінді рН-7,0 кем болмауы қажет. Шектің мөлшері: фтор -0,1%; мышьяк-0,006%; қорғасын- 0,002% аспауы керек [64].

Түйіршектелген диаммонийфосфаттың құрамындағы ылғалдың мөлшері 0,4%, ал кристалданған диаммонийфосфатт 0,3% аспауы керек.

Экстракциялық фосфор қышқылынан алынған диаммонийфосфаттың құрамы жоғарыдағы талаптарды қанағаттандыруы қажет, бірақ фтордың шектік мөлшері 0,2%, ал мышьяк 0,006% дейін құрамы мүмкін [65].

Диаммонийфосфатты алу үшін шикізат ретінде ортофосфр қышқылы, күкірт қышқылы және аммиак жатады. Диаммонийфосфат техникалық талаптар МеСТ 8515-75, ортофосфор қышқылының шоғыры 73%-дан МеСТ 10678-76, күкірт қышқылының шоғыры МеСТ 2184-2013 бойынша 92,5%-дан кем болмауы керек. Өндірісте пайдаланылатын аммиактың шоғыры 99,6 %-дан кем болмауы шарт МеСТ 6221-90.

Диаммонийфосфат термиялық аз тұрақты және газ фазасына аммиакты бөлу арқылы жеңіл ыдырайды. Тұздың диссоциацияланғандағы  $\text{NH}_3(p_{\text{NH}_3})$  буының қысымы 1.2-кестеде көрсетілген.

Кесте 1.2 – Диаммонийфосфаттың диссоциацияланған  $\text{NH}_3(p_{\text{NH}_3})$  буының қысымы

$t^{\circ}\text{C}$	50	60	70	80	90	100	110	120	124	130
$p_{\text{NH}_3}$ , Па	26,7	66,7	146,8	307	760	1200	2139	3667	4510	6360

353-398К аралығында диаммонийфосфаттан бөлінетін аммиак буының қысымын есептеу төмендегі теңдеумен есептеуге болады [66].

$$\lg p_{\text{NH}_3} = -\frac{4211}{T} + 14,17 \quad (1.5)$$

мұнда  $p_{\text{NH}_3}$  -қысым;

T - температура, К.

Тыңайтқыш диаммонийфосфат өзінің физика-химиялық көрсеткіші бойынша техникалық жағдайға (ТЖ) сәйкес 1.1-1.3 кестелерде көрсетілген.

Кесте 1.3 – Тыңайтқыш диаммонийфосфаттың ТЖ 113-08-556-93 өзгертілген 1-9 көрсеткіштері

Көрсеткіш атауы	Мөлшерлі шама
Жалпы фосфаттардың массалық үлесі, %	47±1
Жалпы азоттың массалық үлесі, %	18±1
Судың массалық үлесі, %	1,5±0,3
Түйіршектердің құрамы. Өлшем түйіршектерінің массалық үлесі:	
1 мм төмен, %	3
1 ден 6 мм артық емес, %	97
6 мм кем емес, %	100
Түйіршектің статикалық мықтылығы, МПа, кем емес	3,0
Сусымалылығы, %	100
Улы элементтердің, оның ішінде қорғасын, мышьяк, кадмидің массалық үлесі, %	Техникалық жағдайдың 2.4 пунктiнiң талабына сәйкес болуы керек
Сыртқы түсі	Түйіршектің ақтан қара дейін әртүрлі түстер береді

Тыңайтқыш диаммонийфосфатының құрамында диаммонийфосфат және моно аммонийфосфат, онымен қоса бастапқы фосфор қышқылының құрамындағы басқада қоспалар кіреді.

ЭФҚ тек қана  $\text{P}_2\text{O}_5$  шоғырымен ғана шектеліп қоймайды, оны мен қоса құрамындағы қоспалармен де ерекшеленеді. ЭФҚ құрамындағы негізгі қоспалар күкірт қышқылы, кальций, магний, темір, фтор, алюминий, кремний, натрий, калий және өлшемді заттар болып табылады. Олардың барлығы дерлік диаммонийфосфат құрамы мен технологиясына әсер етеді. Аммонизациялар

үрдісі кезінде ЭФҚ құрамынан қоспалардың бір бөлігі суда ерімейтін формаға өтіп, қоймалжыңның реологиялық қасиетіне, қоректік заттардың ерігіштігі мен сіңірімділігіне әсер етеді.

Фосфорлы тыңайтқыштардағы [67] гипс, сульфат және аммоний фториді, кремнийфториді, магний, темір және аммоний қосылыстары өнімнің қасиетін және олардың түйіршектілігін жақсартатыны айтылған. Осыған байланысты тек негізгі өнімнің құрамына мән беріп қоймай, ондағы қоспалардың сандық химиялық құрамына да көңіл бөлу керек.

ЭФҚ құрамындағы негізгі қоспа күкірт қышқылы, ол бейтераптау кезінде аммоний сульфатына өтеді. Аммоний сульфаты тұрақты азгигроскопиялы тұз, оны өздігінен тыңайтқыш ретінде пайдалануға болады. Аммоний сульфатының қатысуы түйіршектеу үрдісін тұрақтандырады, сондықтан термиялық фосфор қышқылынан алынатын диаммонийфосфаттың құрамына күкірт қышқылын қосу ұсынылады. Күкірт қышқылының аз мөлшерін тыңайтқыштың қасиетін жақсарту және қоректік затты реттеу мақсатында апатиттен алынған экстракциялық және термиялық фосфор қышқылына  $SO_3:P_2O_5$  қатынасқа дейін 0,07 қосу ұсынылады. Қатарында 35% аспайтын [68] көлемде аммоний сульфатының қоспасын қолданғанда тыңайтқыштардың (аммоний фосфаттары және нитраттары, нитроаммофоска) физикалық қасиеттерінің жақсарғандығы көрсетіледі. Сондықтан, аммоний сульфатының көлемі ұлғайғанымен аммоний фосфаттарының (әсіресе, екі алмасқан) ерімталдығы төмендейді және пульпаның тұтқырлығы артады, ДАФ өндірісіндегі ЭФҚ-ға күкірт қышқылын қосу тыңайтқыштың физико-механикалық қасиеттерін және үрдістің қуаттылығын жақсарта отырып, оң әсер береді.

Темір және алюминий қоспалары да түйіршек түзілу үрдісін және тыңайтқыштардың физико-механикалық қасиеттерін жақсартады – түйіршектердің тығыздалуын төмендетеді және беріктігі артады.

Аммоний фосфаттарының [69] ерітінділерінен аммоний фторидінің қатысында ДАФ кристалдануы рН мәні 8-ден аспағанша жүрмейді.

Фтор құрамдас ЭФҚ-дан аммонизациялау кезінде аммоний фосфаттарының тұтқырлығы жоғары пульпалары түзіледі, себебі аммонизациялау үрдісі кезінде аморфты гель түріндегі қосылыстары түзіледі. Фторсызданған ЭФҚ-ны аммонизациялағанда, сол ылғалды мөлшерде, пульпаның тұтқырлығы шамамен 2,5 есеге төмен. Ағымдағы фосфор қышқылының құрамында фтордың болуы түзілетін фосфаттардың ерімталдығын арттырады; кейбір катион бөлшектерінің аз ерімтал фторлы қосылыстармен байланысты.

Шикізат дайын өнім бойынша [70] еңбегінде берілген мәліметке сәйкес хибин апатитінің буланған ЭФҚ-дан өндірілген ДАФ-да фтор мөлшері 1% аспайды (0,40-0,88%), ал апатиті және жерорта фосфаттарынан, буланбаған ЭФҚ-ны (50% төмен) бөлшектеп қосқандағы ДАФ өндірісінде фтор мөлшері - 0,92% (АҚ «Лифоса», Кедайняй қ.). Хибин апатитінің буланбаған ЭФҚ өндірілген ДАФ құрамындағы фтор мөлшері туралы ақпарат көздері кездеспейді.

Мәлімет бойынша [71] фтор биогенді элемент болып табылады, микроэлемент ретінде өсімдік және тірі ағзалар құрамында кездеседі. Ағзадағы фтор мөлшерінің артуы сүйектердің майысуына, тіс кіреукес түсінің өзгеруіне әкеп соғады, тістер флюорозға шалдығады, қалқанша безінің қызметі бұзылады, зат алмасу үрдісі өзгереді. Суда ерімтал фтор еңбектері бойынша тамырдағы шектелген зиянсыз концентрациясы (ШЗК) мөлшері 10 мг/кг құрайды, фтордың жылжымалы формасы бойынша - 2,8 мг/кг. Келесі [72] жұмыстағы келтірілген мәліметке сәйкес тамырдағы фтор мөлшері 150-400 мг/кг шамасында ауытқыса, Жер беті бойынша орташа мөлшері 320 мг/кг тең. Бұл жердегі фтор мөлшерінің және тіптен фтордың суда ерімтал түрінің ШЗК орта мәнінен де төмен.

Темір фосфаттарының [73] қатысында магнийаммонийфосфат нашар сүзілуші ұсақ дисперсті кристалдар түрінде бөлінеді; мүлдем сүзілмейтін пульпалар иондар қатысында түзіледі. ЭФҚ фторсыздандырудан соң кристалдар өлшемі ұлғаяды, тұнбаны сүзу дереу жақсартады.

Жоғарыда аталған [74] ғылыми еңбегінде магнийкүрамдас ЭФҚ фтор қосылыстары қатысында аммонизациялағанда бөлінуші тұнба негізінен магнийаммонийфосфаттарынан (алты және бір молекула суы бар) және магний фторидінен  $MgF_2$  құралады.  $SiF_4$  және  $F^-$  иондары санының артуы магнийаммонийфосфат кристалдары өлшемінің азаюына және  $MgF_2$  ұсақ дисперсті кристалдарының түзілуіне әсер етеді. Магний тұздарының концентрациясы да магнийаммонийфосфат кристалдарының өлшеміне әсер етеді: ЭФҚ магний мөлшері 1% дейін болса  $MgNH_4PO_4 \cdot nH_2O$  ұсақ дисперсті тұнбасы түзіледі, ал  $MgO$  мөлшері (1-2)% - (3-3,5)% дейін артқанда аса ірі, жақсы сүзілетін кристалдар түзіледі.  $MgO-NH_3-P_2O_5-H_2O$  ерігіштік диаграммасының мәліметіне сай,  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  қатты фазаға кристалдануы  $MgO$  мөлшері 0,5% төмен мәнде болғанда орын алады.

#### **1.4 Экстракциялық фосфор қышқылынан диаммонийфосфатты алу және зерттеу мақсаттары**

Дәстүрлі түрде [75], еңбектерде саналғандай ДАФ-ты буланған ЭФҚ-дан аммонизатор-түйіршектегіш (АТ) және кептіргіш барабан (КБ) қолдана отырып өндірген жөн деп есептелген, алайда кейбір жұмыстарда оны концентрациясы әлдеқайда төмен қышқылдардан да алуға болатындығы туралы айтылады. Осылайша, ғылыми еңбегінде 54% буланған және (30-32)% буланбаған, (37-40)%  $P_2O_5$  мөлшердегі ЭФҚ-дан АТ бар сызба бойынша ДАФ өндіру ұсынылған. Мұнда концентрациясы 37-40%  $P_2O_5$  тең апатитті және термиялық фосфор қышқылынан ДАФ өндіру әдісі келтірілген. Буланған және буланбаған [76] ЭФҚ-ны  $F : P_2O_5$  0,03-0,05 қатынасына тең мөлшерде және концентрациясы (40-46)%  $P_2O_5$  тең, АТ сызбасы бойынша ДАФ өндіруге ұсынады. Аталмыш қоспаға күкірт қышқылы қосылады. Алынған қышқылдар қоспасы екі сатыда (МК)  $NH_3 : H_3PO_4 = 1,4$  және кейіннен АТ 1,75-дейінгі мольдік қатынаста бейтараптандырылады. Бұл әдістің мақсаты - енгізу кезіндегі түйіршектердің желінуін төмендету және тамыр суларында

тыңайтқыштың жылдам еруі үшін иілімді беттік қабаты бар және беріктігі 30-40 кгс/см аспайтын түйіршектерді алу. Осындай өнімді алу үшін  $F:P_2O_5=(0,03-0,05)$  берілген қатынасты ұстап тұру қажет деп санайды, [77] жұмыспен салыстырғанда, мұнда тек буланған ЭФҚ қолданылады, ал  $F:P_2O_5$  қатынасы 0,02 тең және 90 кгс/см дейін беріктігі жоғары сапалы өнім шығады.

Фтор қосылыстары [78] пульпа құрамдастарымен тұзды көпіршелер түзе отырып түйіршек түзілуде үлкен роль атқарады деген тұжырым жасаған, және белгілі беріктігі бар түйіршек алу үшін пулдадағы фтор мөлшерін регламенттеу қажет. Аталмыш әдіс бойынша өндірістік-сынақ тәжірибесі жүргізілген, нәтижесінде кейбір кемшілікті тұстары анықталды:

- буланған, буланбаған және күкірт қышқылдарын қолдану салдарынан құрылғылардың коррозияны тозуы;
- өнімділіктің едәуір төмендеуі;
- ДАФ түйіршектерінің беріктігінің төмендеуі (ТЖ нормадан да төмен);
- өнімнің шаң тартқыштығы.

Көзбен көргенде түйіршектердің беткі қабаты күңгірттенді, буланған ЭФҚ дан алынған жылтыр беткі қабаты бар және сары түстес түйіршектерімен салыстырғанда сұр түске айналды.

ДАФ өндірісі үшін [79]жартылай гидратты әдіспен алынған буланған және буланбаған ЭФҚ қолдану ұсынылған, осы орайда олардың сандық қатынасы буланған, буланбаған ЭФҚ және абсорбциялық сұйық қоспаларының тығыздығын 1,55 г/см асырмауы қажет. ДАФ өндірісі үшін толықтай буланбаған ЭФҚ қолдану туралы жұмыстар да ұсынылған, мұнда қышқыл толықтай абсорбциялануы кезінде белгілі бір бөлігі бейтараптандырылған мөлдік қатынасы (МК)  $NH_3:N_3PO_4$  (0,4-0,8) тең пульпа түзіледі, осы орайда МК  $F:NH_3$  қатынасы (0,20,6) шамасында болуы қажет. Пульпа кейіннен буландырылады, 1,4 тең мольдік қатынасқа дейін МК  $NH_3:N_3PO_4$  аммонизацияланады, кейіннен МК 1,75 дейін аммонизациялануы үшін АТ-ке жіберіледі. Фтор және аммиак арасындағы қатынасты регламенттеу пульпаны буланғанда олардың газды фазаға өтіп кетпеуі үшін жасалады. Аталмыш әдіс бойынша фтор бөлінімі мүлдем жоқ (яғни, барлық фтор буланбаған ЭФҚ-дан тыңайтқышқа өтеді), бөлінуші газдарды тазалау үрдісі жеңілдетіледі және үрдіс тұйық сызбада жұмыс жасайды. Осыған ұқсас әдістер [80] жұмыстарында келтірілген; пульпаны булау және кейінгі аммонизациялануы бар сызба бойынша ДАФ алу технологиясы «Фосфорит» ААҚ (Кингисепп қ.) енгізілген.

АТ және КБ сызбасы бойынша ДАФ өндіру әдісі қолданылады, мұнда алдын-ала бейтараптандырғыш түтікшелі реакторға (ТР) алмастырылған. Түтікшелі реактор қолдану арқылы ылғал деңгейін төмен – 4-6% дейін аммоний фосфатын алуға болатындықтан, ДАФ өндірісі едәуір ілгерілейді: ретурлық төмендейді (ретур санының дайын өнім санына қатынасы), кептіруге кететін табиғи газ шығымы азаяды. Минералды тыңайтқыштар өндірісі үшін түтікшелі реакторлардың көптеген құрылымдары бар; арнайы әдебиетте оларды есептеу әдістері келтірілген [81]. ТР артықшылықтарына құрылыс

карапайымдылығы, аса ірі емес өлшем, төмен материал сыйымдылық (сәйкесінше төмен шығындар), пульпа ылғалдылығы мен (МҚ)  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  мольдік қатынасының кең деңгейінде жұмыс жасау мүмкіндігі.

ЭФҚ бейтараптауда [82] түтікшелі реактор  $\text{P}_2\text{O}_5$  лимонда ерімейтін құрамы аммонизациялау уақытының төмендеуіне байланысты азаяды (абсолюттің 0,2% дейін). Сонымен қатар, ЭФҚ аммонизациялау өнімдерімен бірге (пульпа және буланған ылғалмен бірге) түйіршектелу және кептіру үрдісіне айтарлық мөлшерде жылу жіберіледі; қоймалжың түтікшелі реактордан БТК немесе КБ түскенде кептіруге кететін газ шығымын едәуір төмендетеді, ал пульпа АТ түскенде шихтаның қатты қыздырылуынан түйіршектелу үрдісінде мәселелер пайда болуы мүмкін. ТР алдынала бейтараптандырғыш орнына қолдану сапалы тиекті-реттеуші темір арқауды қажет етеді, сонымен қатар ЭФҚ жіберуші жоғары қысымды (50-60 м жоғары) насос та керек. ТР кемшіліктеріне барлық буланған ылғалдық АТ, КБ немесе БТК түсуі жатады (ТР орнатылу орнына қарай), бұл дегеніміз өнімнің кебуі және түйіршектелу үрдісін нашарлатады, реактор мен пульпа өткізгіштердің ішінде өсінділердің пайда болуына әкеп соғады. Осы өсінділердің дамуына тыйым салу және азайту үшін келесі жұмыстарда [83] бөлшектеп аммонизациялану және беткі қабатты ультрадыбысты тазарту әдістеру ұсынылған.

Аммоний фосфаттарын алуда (оның ішінде ДАФ) екі түтікшелі реакторды қолдану, бірі – АТ кіре берісте орналасқан, екіншісі-КБ кірісінде орналасқан сызбалары бар әдістер ұсынылған. Осы әдістің артықшылығына өнімділіктің артуы және пульпаның КБ кірісіндегі реакция жылуы қолдану және сәйкесінше қуат шығымдарын азайту жатады.

Соңғы уақыттарда бірнеше зауыттарда ДАФ өндірісінде барабан-түйіршектегіш-кептіргіш (БГС) құрылғы қолдану қолға алынды, алайда алдыңғы уақыттарда бұл тиімсіз деп саналатын. БТК – түйіршектенетін материалдың көп бөлігі орналасқан жаққа қарай 1-3° иілген айналмалы барабан, мұнда түйіршектегіштің беткі қабатына бүріккіш арқылы пульпа шашыратылады. БТК-тің шетелдің сферодайзерден айырмашылығы қайтарымды шнек пен ішкі ретурдың болуында. «ФосАгро- Череповец» ААҚ буланған ЭФҚ-дан БТК және ТР қондырғыларын қолдану арқылы ДАФ өндірісі іске қосылған. «Лифоса» АҚ (Кедайнйя қ., Литва) ДАФ-ты түтікшелі реакторда сұйық және газтәрізді аммиактан құралған абсорбциялық сұйықтан, күкірт және буланған ЭФҚ құралған қоспаны бірсатылы бейтараптандыру әдісімен өндіреді; алынған пульпа БТК шашыратылады. Сұйық және газтәрізді аммиак қатынасын өзгерту түйіршектелу үрдісін реттеуге мүмкіндік береді [84]. Осы әдіс арқылы буланбаған ЭФҚ (абсорбция арқылы) өңдеуге мүмкіндік береді, бірақ жалпы көлемнен 50% аспағаны жөн. Қазіргі уақытта «Лифоса» АҚ апатиті және жерорта фосфориттерінен ЭФҚ және ДАФ өндірісі жүзеге асырылады. «Фосфорит» ААҚ (Кингисепп қ.) аммонизацияланған қоймалжыңды барабан түйіршектегіш кептіргіште булау, кейіннен апатитінен алынған ЭФҚ аммонизацияланатын ДАФ өндірісі жұмыс жасауда.

Термиялық фосфор қышқылынан диаммонийфосфатты алу әдісі. ДАФ

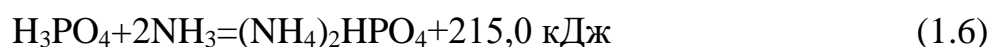


жемін өндіруді екі түрлі технологиялық үлгімен жүргізуге болады.

1. Ретурлі, аммонизатор-түйіршектегіш.

2. Вакумм-кристалдатқышты пайдалану.

Осы кездегі жүретін негізгі реакция:



ДАФ-ты алуды екі сатыда жүреді. Себебі бірден аммиак пен фосфор қышқылы араластырылса, онда температура нәтижесінде булану көбейіп, қоймалжың пайда болады да, процесті одан әрі жүргізу қиынға соғады.

Экстракциялық фосфор қышқылынан диаммонийфосфатты алу әдісі. Диаммонийфосфатты тек термиялық фосфор қышқылынан ғана емес, сонымен қатар ЭФҚ алуға болады.

Аммонизация процесінің көрсеткіштері 1.4-кестеде көрсетілгендей ерекшеленеді.

Кесте 1.4 – Аммонизация процесінің сатылары бойынша рН-тың өзгеруінің температураға байланыстылығы

Сатылар	рН	Температура, °С
I	2,5-2,8	80
II	4,5-5,0	65
III	6,5-7,5	75

Процестің екінші сатысында үшаммонийфосфаттың аналық ерітіндісін пайдалану соңғы өнімде фтордың мөлшерінің көбеюіне әсер етеді.

ЭФҚ (21%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> шоғырлы) пайда болған қоспалардың шығымы 90 кг/м<sup>3</sup> (жуылмаған құрғақ өнімге есептегенде) құрайды. Қалдық дискілі пресс-сүзгіде ДПФ-45 лавсан матасында бөлінеді. 0,3 м<sup>2</sup>/т диаммонийфосфатты сүзуде шығындалатын матаға есептегенде сүзу өнімділігі 0,2-0,3МПа 7,5 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · тәулік) құрайды. Егер капрон матасын пайдаланса онда ол 9,0 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · тәулік) тең.

Қалдық тығыздалған сондықтан оны үрлегенде тез алынады. Сүзу процесінің тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін матаны үздіксіз (тәулігіне 1 рет) ЭФҚ-мен жуып тұру қажет. Қышқылдың шығыны диаммонийфосфат өндірісіне келетін мөлшерінің 5% құрайды. Диаммонийфосфат ерітіндісіндегі P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> шығыны 78-79% тең.

Диаммонийфосфаттың қаныққан ерітіндісі газды аммиакпен және үшаммонийфосфат пен кристалдау тоқтамсыз екі сатыда жүреді. Ерітіндіні рН=8,5 дейін қанықтыру 35<sup>0</sup>С температурада жүреді. Диаммонийфосфатты үшаммонийфосфатқа дейін қанықтырудың соңғы сатысы рН 9,7-9,9 дейін 40-50<sup>0</sup>С температурада аяқталады. Алынған үшаммонийфосфат кристалдарының қоймалжыңы 40-50<sup>0</sup>С температурадан 18-200<sup>0</sup>С дейін екі сатыда суытады.

Диаммонийфосфат ерітіндісінен үшаммонийфосфат кристалдары түрінде шыққан P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> кептіруге түскен мөлшері 80-85%, ал ЭФҚ-нан диаммонийфосфат түрінде бөлінген фосфор тотығы 60% кем емес.

Үшаммонийфосфаттың қайнау қабатты пешінде ыдырау процесі келесі теңдеумен өрнектеледі:



Кептіруде пайдаланылатын отынды газдың температурасы 160-180<sup>0</sup>С. Осы кездегі материал қабатының температурасы 70<sup>0</sup>С.

Аммонизация, қанықтыру және кристалдау сатыларында бөлінетін құрамында диаммонийфосфат және аммиак бар бу ауалы қоспа құрғақ циклондарда 2, содан соң скрубберлерде бастапқы ЭФҚ шайылады.

Диаммонийфосфатты алудың әдісін ресей ғалымдары [85, 86] еңбектерінде ұсынды. Олар фосфор қышқылын күкірт қышқылымен араластыруды, аммиакты қышқылдар қоспасымен  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4=1,4$  молярлық қатынасына қарай сатылы бейтараптауды, содан кейін 1,75 дейін диаммонийфосфатты түйіршектеу, кептіру және қалдық газдарды екіге тазарту кезеңдер, олардың біріншісіне аммоний фосфаттарының қоймалжыңы  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4=0,4-0,5$  молярлық қатынасымен беріледі, ал екіншісіне - құрамында фосфор қышқылы бар ерітінді, оның құрамында күкірт қышқылы 8 - органикалық қосылыстардың көміртегі мөлшері бойынша 1000 кг  $\text{P}_2\text{O}_5$ -ке 52 - 60 кг күкірт қышқылы (моногидрат бойынша) мөлшерінде және құрамында органикалық қосылыстар бар күкірт қышқылы фосфор қышқылында газды тазартудың екінші сатысына қосылады күкірт және фосфор қышқылдарының қоспасындағы қатынасы, 1: 1,5 - 4-ке тең.

Фосфор қышқылын [87, 88] аммиакпен жоғары қысымда бейтараптап диаммонийфосфатын алу әдісін ұсынған. Алынған қоспаны статикалық араластырғышта араластыру және кейіннен түйіршектеу және өнімнің кептірілуі, бейтараптау екі кезеңде жүзеге асырылады, оның біріншісі аммиактың жалпы мөлшері 80-85%-нан бейтарапталады, процесс 3,5-8,0 атм қысыммен, ал екінші сатысында - аммиактың қалған мөлшері және қысымды 1,5-3,0 атмға дейін төмендетеді, ал араластыру қоспаны ультрадыбыспен 100 импульс күшімен өңдеумен бір уақытта жүзеге асырылады. 1000 Вт-қа дейін, түйіршектеу алдында, қысым бейтараптаудың екінші сатысындағы сығумен салыстырғанда 0,5-0,8 атм-ға азаяды.

Түйіршектелген [89] тыңайтқыш аммоний фосфаттарының өндірісіне қатысты және оны химия өнеркәсібінде және ауыл шаруашылығында қолдануға болатын туралы диаммонийфосфатты алу әдісі ұсынылған. Фосфор қышқылы аммиакпен бейтараптандырылып, аммоний фосфат шламын алады және өнімді түйіршектеп кептіреді. Түйіршектеу екі кезеңде жүзеге асырылады.

Ізденуші ғалым өзінің [90] ғылыми еңбегінде органикалық қосылыстары бар мұнай-химия өндірістерінің фосфор қышқылын жұмсалған күкірт қышқылымен араластыруды, аммиакты қышқылдар қоспасымен  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,4$  молярлық қатынасына дейін аммиакты кезең-кезеңмен бейтараптандыруды, содан кейін 1,75-ке дейін, түйіршектеу, кептіру және кейіннен қосқанда, диаммонийфосфатын алу әдісі қарастырылған. Қалдық газдарды екі сатыда

тазарту, оның біріншісі - аммоний фосфаттарының қоймалжыңмен, молярлық қатынасы  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,4-0,5$ , ал екіншісі - фосфор және күкірт қышқылдарының қалдықтары қоспасы сонымен қатар, техникалық күкірт қышқылы беріледі, және дайын өнімнің 1 тоннасына пайдаланылған газдарды тазартудың екінші кезеңіне 0,5-2 г көбікке қарсы ПГ-3 енгізіледі, ал 1 тоннаға 25-30 кг жұмсалған күкірт қышқылы алдын-ала фосфор қышқылын қосады. Фосфор қышқылы, содан кейін техникалық күкірт қышқылы - қышқыл қоспасында 6,5-7,0%  $\text{SO}_3$  болғанға дейін қосылады.

### **Бөлім бойынша қорытынды**

1. ЭФҚ өндірудің түрлі әдістері бар, бірақ табиғи фосфориттен экстракциялау нәтижесінде алынған фосфор қышқылының сапасы төмен болғандықтан одан алынатын тыңайтқыштардың құрамы мен сапасы да төмен болады. Анықталған мәліметтер бойынша қазіргі уақытқа дейін пайда болған экстракциялық фосфор қышқылын тазалаудың өндірістік негізгі әдістері өнімнің қажетті сапасын қамтамасыз ете алмайды немесе технико-экономикалық көрсеткіштер бойынша қажеттіліктері қанағаттандыра алмайды да қышқылын тазалаудың тиімді әдісі ретінде бейорганикалық реагенттер қолдану өзекті мәселердің бірі болып табылады.

2. Төмен шоғырлы фосфор қышқылынан алынған диаммонийфосфаттың жабысқақтығы жоғары болатындығы және шоғыры төмен, тазаланбаған фосфор қышқылынан диаммонийфосфатты алған кезде оның құрамы мен қасиетіне әсер ететіндігі анықталды. Фтор мен магнийдің ДАФ қасиеттеріне әсері туралы әдебиетте іс жүзінде ешқандай ақпарат жоқ. ДАФ өндірісінің қолданыстағы технологиялары негізінен тек бір тазартылған ЭФҚ немесе буланбаған қышқылдың кішкене бөлігін қолданатын АГ және КБ технологияларына негізделген.

3. Әдебиеттік шолу тарауынан баланстан тыс апатиттерден немесе фосфориттерінен экстракциялық фосфор қышқылымен және оның негізінде диаммонийфосфат алу технологиялар табылған жоқ. Қаратау фосфоритті бассейнінде оншақты миллионнан астам баланстан тыс фосфориттер шикізатты қорында жинақталған. Аталған ресурстан ЭФҚ мен диаммонийфосфат алу мүмкін технологиясын әзірлеуге диссертациялық жұмыс негізінде бағытталынған.

## **2 ЗЕРТТЕУ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕСІ МЕН ҚОЛДАНЫЛАТЫН ШИКІЗАТТАР**

### **2.1 Зерттеулер жүргізудің әдістері мен нысандары**

Қазақстан қойнауындағы байлықтары бойынша ірі мемлекеттерге жатады. Оның қоры 5 триллион доллардан көп [30, p. 85-90]. Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы мамандығына қажетті шикізат қорлары біздің еліміздің Жамбыл облысы Қаратау бассейнінде орналасқан [91]. Соның бірі Жаңатас кенорны.

Зерттеу нысаны: Жаңатас кен орнының баланстан тыс фосфориттері, экстракциялық фосфор қышқылын алу, тазалау және диаммонийфосфатты алу.

Зерттеулер барысында келесі заманауи құрал – саймандар мен қондырғылар қолданылады: жоғары ажыратымдылықпен сканерлейтін электронды микроскоп JEOL JSM-6510 LV (Japan), рентгенфазалық талдау қондырғысы, термостат «Julabo F12» (Julabo GmbH, Германия), спектрофотометр КФК-03-01

Құрғақ ауалы шкаф ШС-80, Орбиталды шайқағыш ІКАКС 130 basic.

Реактивтер: дистилденген су, азот қышқылы х.т. МеСТ 28959-91, (ИСО 2990-74), аммиак суы х.т. МеСТ3760-79, аммоний хлориді х.т. МеСТ2210-73, тұз қышқылы МеСТ857-95, ортофосфор қышқылы т.т.ү. МеСТ6552-80, калий хлориді т.т.ү. МеСТ4234-77, азот қышқылының стандарт титрі ТЖ 2642-002-62931140-2014, тұз қышқылының титрі ТЖ 2642-001-56278322-2008, стандартты буферлі ерітінділер рН4,01;1,68; 1,08; МеСТ8.135-2004, МеСТ 10652 бойынша кальций, алюминий, трилон Б мемлекеттік стандарттық үлгілер (ГСО), күкірт қышқылы МеСТ 4204, сірке қышқылы МеСТ 61-75.

Сұйық және қатты фазалардағы қоспалардың құрамын анықтағанда келесі талдау әдістері қолданылды:  $Fe_2O_3$  және  $Al_2O_3$  құрамын анықтау үшін - фотоколориметриялық (МеСТ 21560-82), фтор иондары - фтор-селективті электродпен потенциометриялық (МеСТ 21560-82).

### **2.2 Баланстан тыс Жаңатас кенорының фосфат кремнийлі шикізаттың физика-химиялық сипаттамалары**

Фосфат шикізатының химиялық және минералогиялық құрамын зерттеу келесі әдістемелермен жүзеге асырылды Фосфат шикізатын талдау үшін дайындау процесінен өткізіледі [92]. Яғни, Фосфат шикізаты классификациялау, ұсақтау және ұнтақтау процесінен өткен соң арнайы грохоттан (електерден) өткізіліп, үлгі алынды. Грохаттан өткізілген шикізаттарға химиялық және минералогиялық талдау үшін 2.1 бөлімінде көрсетілген қондырғылар пайдаланылды.

Зерттеу жұмыстарында Шолақтау, Жаңатас, Көкжон кенорындарынан алынған фосфат шикізаттарының үлгілеріне пайдаланылды (2.1-кесте).

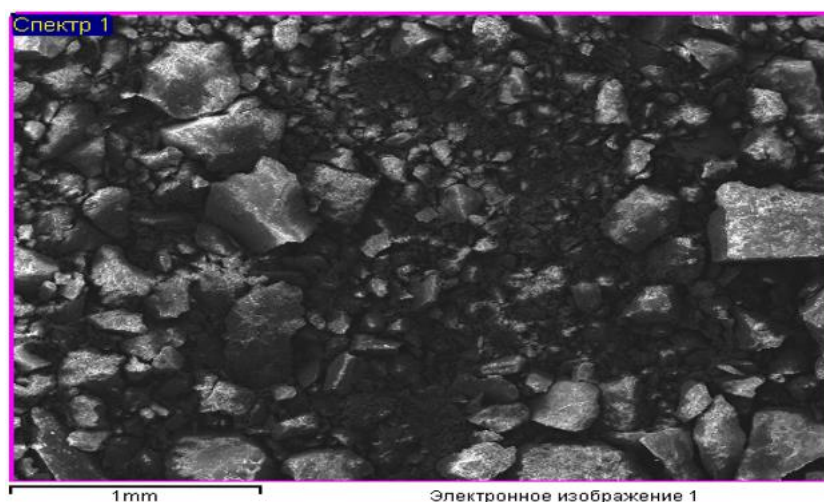
Кен құрамы туралы қосымша ақпарат алу үшін бірқатар компоненттердің құрамына химиялық талдау және микроскопиялық зерттеулер LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss SMT AG Oberkochen, Германия) электронды

микроскопында, жоғары ажыратымдылықты сканерлеуші электронды микроскоп JEOL JSM- жүргізілді. Алынған үлгілер 2.1-2.3 суреттерде келтірілген. Жоғарыда аталған кенорындарының анықталынған химиялық құрамдары 2.1-кестеде мен 2.4, 2.5, 2.6-суреттерде берілген.

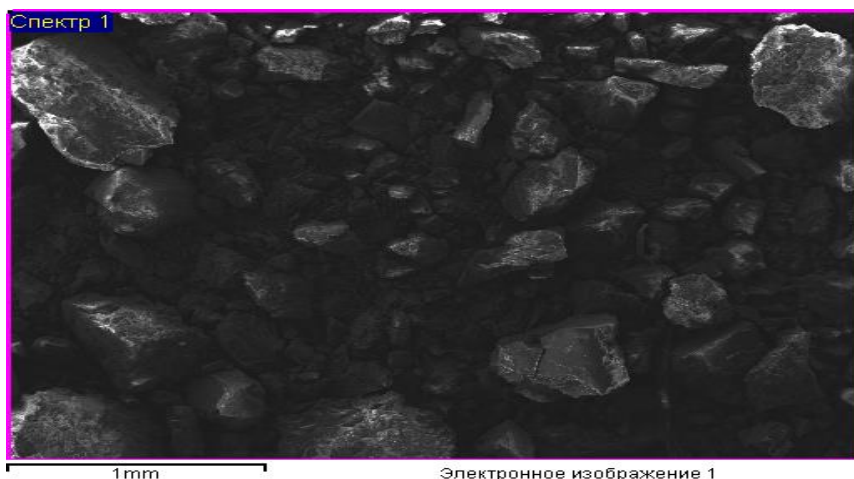
Кесте 2.1 – Фосфориттердің химиялық құрамы, %

Кен орнының атауы	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	F	CO <sub>2</sub>
Шолақтау	0,48	17,23	32,98	2,0	23,3	2,17	3,0	0,5	1,14	9,1
Жаңатас	0,60	18,73	33,55	4,09	28,45	0,58	1,85	0,32	3	9,55
Көкжон	0,46	17,6	35,36	7,1	24,21	1,15	1,39	0,4	2,22	7,2

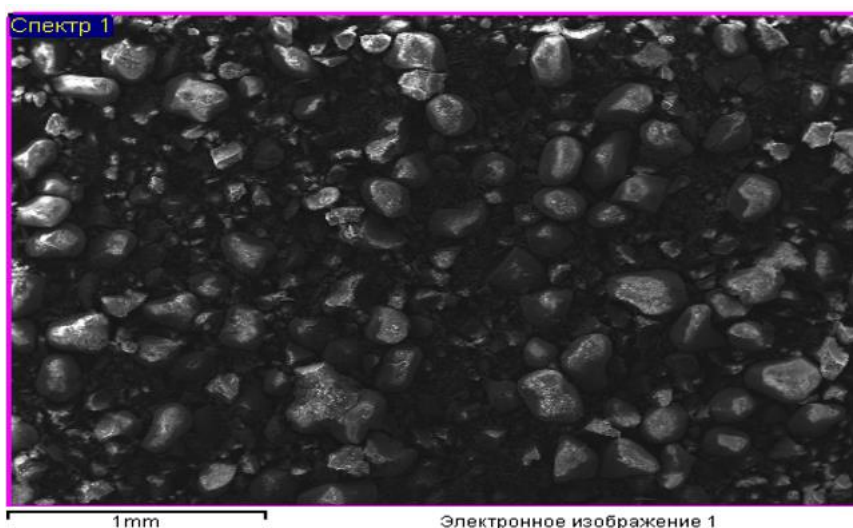
2.1-кестені талдау нәтижесінде фосфориттердің химиялық құрамдары келтірілген мәліметтер негізінде бір-бірінен айырмашылықтары бар екендігі анықталды. Мысалы: Шолақтау фосфоритінде Жаңатас және Көкжон фосфоритіне қарағанда темір мен алюминий тотықтарының мөлшерінің біршама көп екенін байқалады. Сондай-ақ Жаңатас фосфоритінде Шолақтау мен Көкжон фосфоритіне қарағанда магний мен көміртегінің мөлшері көп екенін байқауға болады [93]. Яғни, бұл Жаңатас фосфоритінің құрамында доломиттің мөлшерінің біршама көп екені көрінеді. Ал, Шолақтау фосфоритінде қалған фосфориттерге қарағанда кремний тотығының өте көп мөлшерде екенін химиялық құрамының талдағанда анықтама нәтижесінен көрінеді.



Сурет 2.1 – Шолақтау кенорнынан алынған фосфорит сынамасының электронды микроскопиялық зерттеу үлгісі



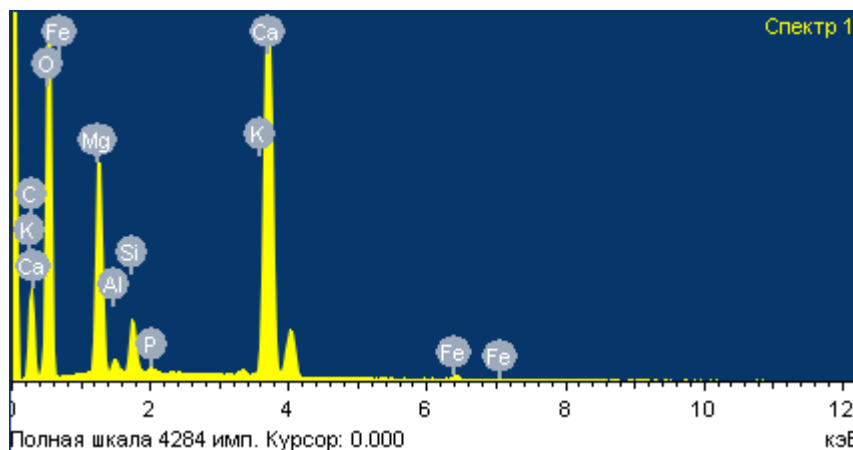
Сурет 2.2 – Жаңатас кенорнынан алынған фосфорит сынамасының электронды микроскопиялық зерттеу үлгісі



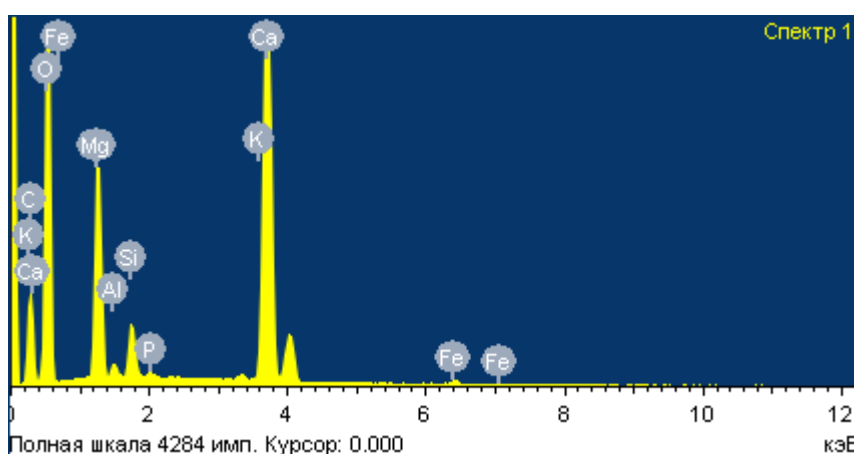
Сурет 2.3 – Көкжон кенорнынан алынған фосфорит сынамасының электронды микроскопиялық зерттеу үлгісі

2.1, 2.2, 2.3-суреттерде Шолақтау, Жаңатас және Көкжон кенорындарынан алынған сәйкесті фосфориттердің үлгілері көрсетілген. Химиялық және электронды микроскопиялық талдау жасау үшін осы үлгілер ұсақтау және майдалау процестерінен өткізілді. Фосфориттерді майдалау барабанды шарлы диірменде жүзеге асырылды. Диірменен өткізілген фосфориттерге электронды микроскопиялық, рентгенофазалық және химиялық талдаулар жасалынды. Электронды микроскопиялық талдау нәтижесі бойынша 2.4-суретте Шолақтау, 2.5-суретте Жаңатас, 2.6-суретте Көкжон фосфориттерінің элементтік құрамдары берілген.

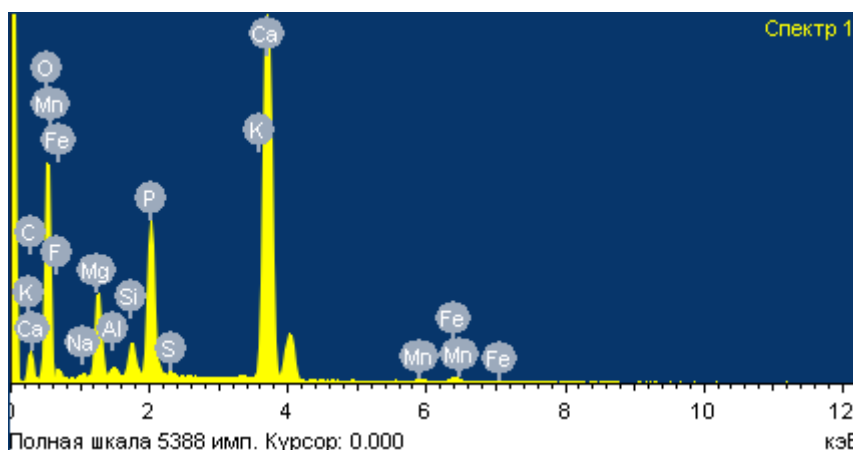
Электронды микроскопиялық нүктелік жағдайда анықталатындықтан фосфориттерге қосымша химиялық талдау жүргізілді нәтижесі 2.1-кестеде көрсетілінген.



Сурет 2.4 – Шолақтау кенорнынан алынған фосфорит сынамасының элементтік құрамы мен электрондық кескіні



Сурет 2.5 – Жаңатас кенорнынан алынған фосфорит сынамасының элементтік құрамы мен электрондық кескіні



Сурет 2.6 – Көкжон кенорнынан алынған фосфорит сынамасының элементтік құрамы мен электрондық кескіні

Электронды микроскопиялық зерттеу нәтижелері бойынша Шолақтау, Жаңатас және Көкжон фосфоритерінде фосфор, кремний өсетіні анықталды. 2.4-суреттен Шолақтау кенорынында жоғарыда аталған магний, кальций, фтор,

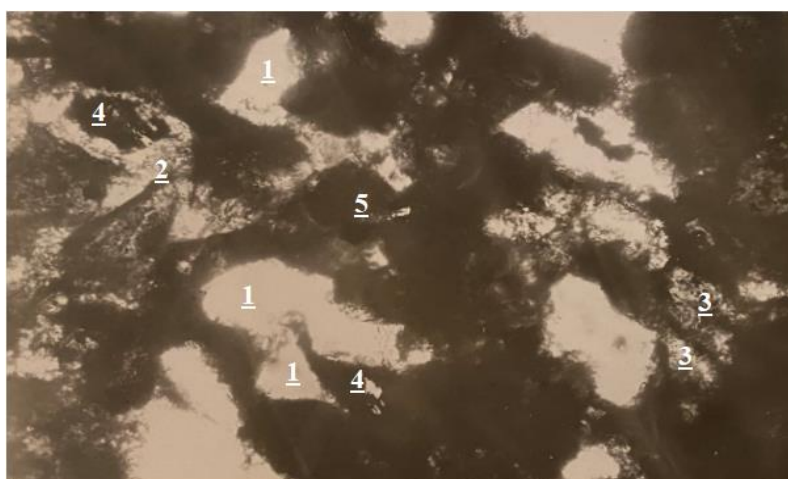
көміртегі, алюминий, темір, натрий, калий күкірт элементтерден басқа титан, ал Көкжон фосфоритінде (2.6-сурет) марганец бар екен. Жаңатас фосфоритінің құрамында басқа фосфориттерге қарағанда қоспалар салыстырмалы түрде аз (2.5-сурет) екендігін көруге болады [94].

Шолақтау және Көкжон баланстан тыс фосфориттерінің жинақты көлеміне қарай Жаңатас фосфориттерінің көлемі әдебиеттер бойынша 2-3 есе артық, осыған сүйене отырып баланстан тыс Жаңатас фосфоритінен экстракциялық фосфор қышқылын алып, одан тыңайтқыш алуға болады. Бұл мәліметтердің нақты және дәл екеніне көз жеткізу үшін рентгенофазалық және инфрақызыл талдау әдістерімен фосфориттеріне құрамдық зерттеулер жасалынды.

Жаңатас кен орнының баланстан тыс фосфат-кремнийлі минералды петрографиялық MIN - 8 және MIN - 9 микроскоптарының көмегімен талдау өткізілетін жарықта жүргізілді.

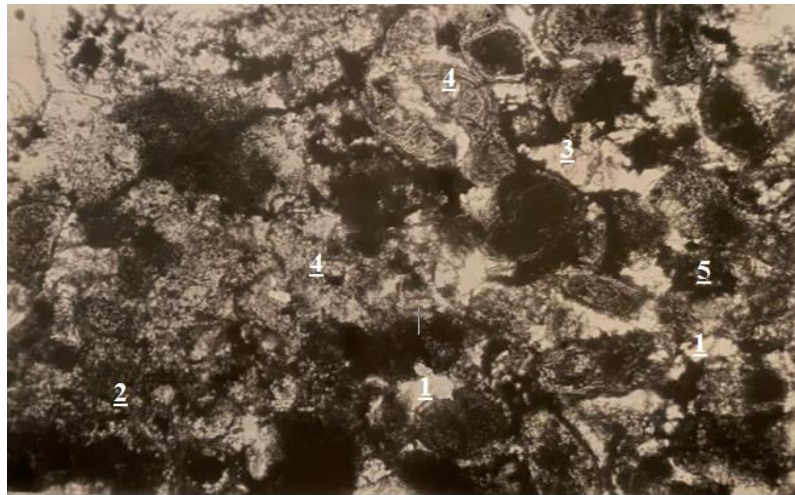
Баланстан тыс Жаңатас кремнийлі фосфориттерінің үлгілері макроқұрамдық жағынан біртектес және қара көміртекті тақтатасты сланцтерден құрылған. Микроскопта тау жынысы оолиттік құрылымға ие. Өткізілетін жарықта органикалық заттардың едәуір мөлшерінің болуына байланысты оолиттер қара түсті болып көрінеді. Кварц түйірлері сәл метаморфозданған және дөңгелектенген.

Шекаралық заты негізінен оолиттердің орталық бөлігін құрайды және цементтеу массасында аз мөлшерде кездеседі. Талданған үлгіде кубтық құрылысты пирит кристалдарының анықталды [95, 96], олардың айналасында темір гидроксиді орналасқандығы табылған, олардың мөлшері 1%-дан аз. Зерттеулер нәтижесінде баланстан тыс фосфориттің құрамында келесі минералдардың: 47,9-фосфорит, 12,25-доломит, 5,04-кальцит, 22,8-кварц бары екендігі анықталды. Бұл мәліметтерді 2.7, 2.8-суреттерден байқауға болады.



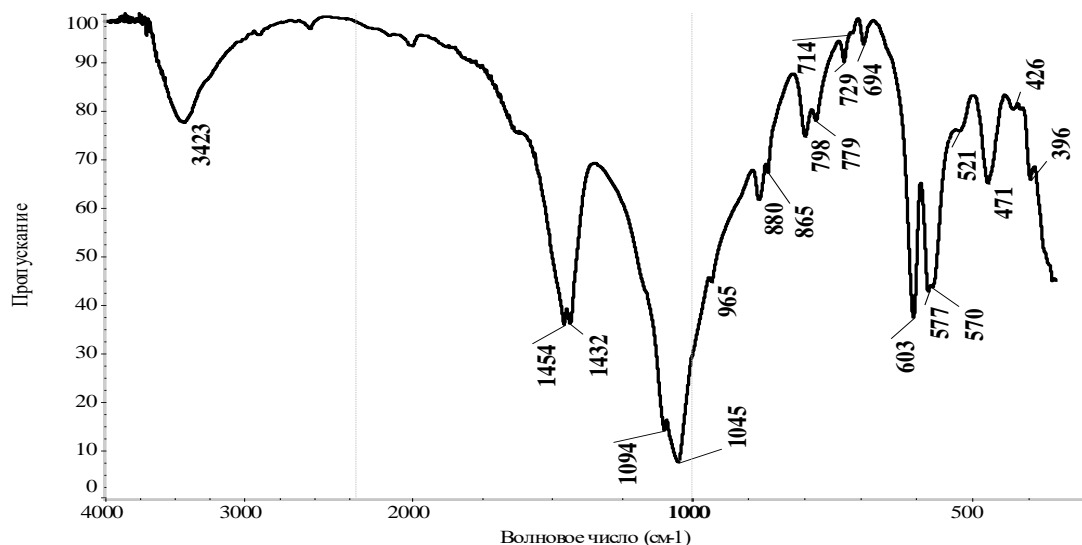
1 - кварц; 2 - халцедон; 3 - кальцит; 4 - франколит; 5 - пирит  
Сурет 2.7 – Жаңатас фосфориті.





1 - кварц; 2 - халцедон; 3 - кальцит; 4 - франколит; 5 - пирит  
 Сурет 2.8 – Жаңатас фосфориті.

Жаңатас кен орнынан алынған баланстан тыс фосфат-кремнийлі шикізаттын ИҚ-Фурье спектрі «Avatar 370 CsI» қондырғысында зерттеуде спектрлер диапазонында 4000-нан 300-ге  $\text{см}^{-1}$  дейінгі аралығында алынған нәтижелер 2.9-суретте келтірілген. Зерттеу өткізу үшін өлшемі 2 мг үлгі және 200мг KBr мен бірге қысым арқылы дайындалған таблетка түріндегі препараттары қолданылды.



Сурет 2.9 – Жаңатас кенорнынан алынған фосфат-кремнийлі шикізаттының ИҚ-талдауы

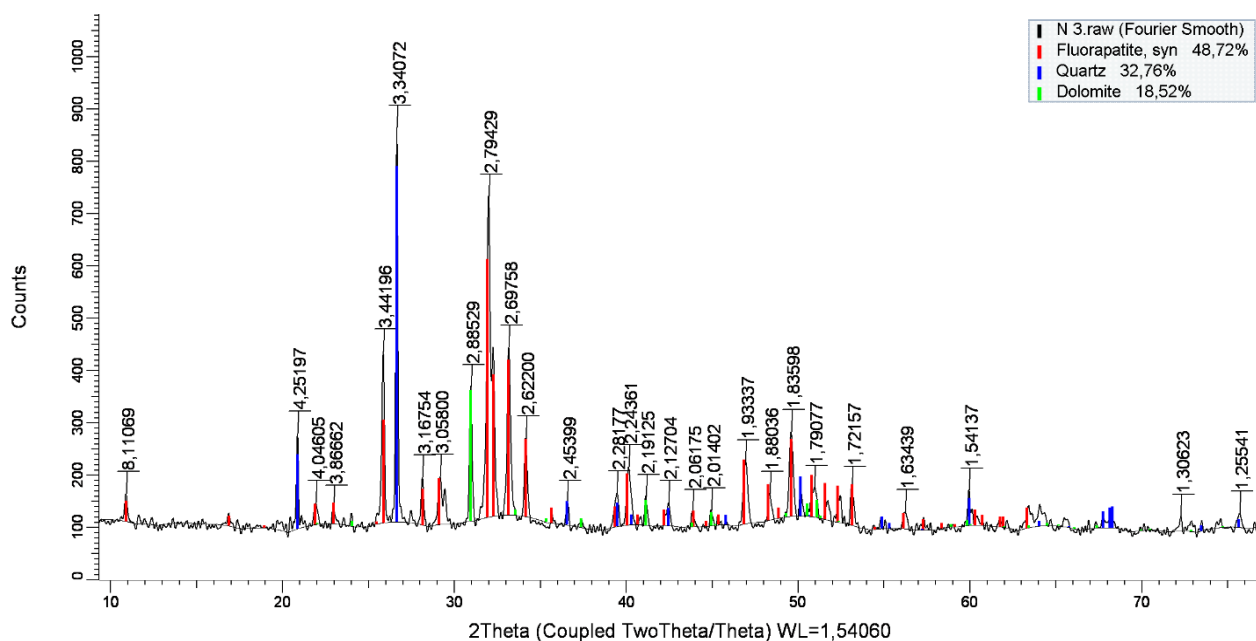
2.9-суретті талдау нәтижесі бойынша Жаңатас кен орнынан алынған фосфат-кремнийлі шикізаттының құрамында келесі минералдардың бары анықталып олардың төменде көрсетілген пиктерге сәйкес келетіндігі анықталды:

- фторапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  – 1094, 1045, 965, 603, 577, 570, 471  $\text{см}^{-1}$ ;
- кварц  $\text{SiO}_2$  – 798, 779, 694, 521, 471, 396  $\text{см}^{-1}$ ;

- доломит  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$  – 1432, 1454, 880, 729  $\text{cm}^{-1}$ .

Сонымен қатар, 2.9-суретте көрсетілгендей, инфра қызыл (ИК) талдауы кезінде фосфоритте кальцит және сидерит минералдарының бар екендігін байқауға болады. Олар кальцит  $\text{CaCO}_3$  – 1432, 714  $\text{cm}^{-1}$ , сидерит  $\text{FeCO}_3$  – 1432, 865  $\text{cm}^{-1}$  пиктерге сәйкес келеді.

Нақтылау мәліметтерге қол жеткізу үшін Жаңатас кен орнынан алынған баланстан тыс фосфат-кремнийлі шикізатқа рентгенофазалық талдау жасалып оның нәтижесі 2.10-суретте келтірілген. Алынған дифракциялық заңдылықтарды өңдеу және жоспар аралық қашықтықты есептеу EVA бағдарламасы көмегімен қамтамасыздандырылды. Үлгілерді және фазалық іздеу PDF-2 ұнтақ дифрактометриялық мәліметтер базасын қолдану арқылы «Іздеу/сәйкестендіру бағдарламасы» арқылы жүргізілді.



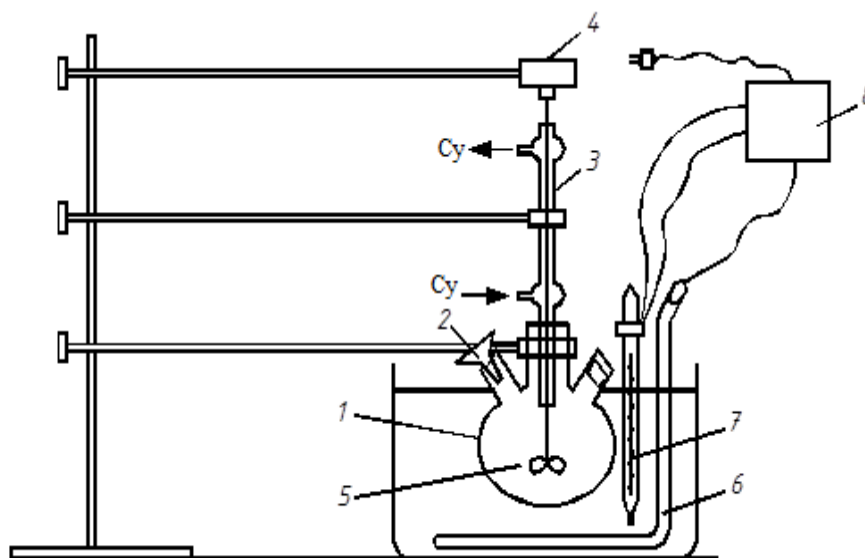
Сурет 2.10 – Жаңатас кенорнынан алынған фосфат-кремнийлі шикізатының рентгенофазалық талдауы

2.10-суреттен көк түсті ең үлкен пиктегі сан мөлшері 3,44072 тең болса ең азы 1,54137 мәнге теңдігі байқалады. Көк түсті пиктер кварцит минералына сәйкес. Қызыл түстегі ең үлкен пик көрсеткіші 2,79429, ал ең аз мөлшері 1,63439 көрініп фосфорит минералына сәйкес. Жасыл түстегі пиктер доломит минералына сәйкес және оның ең үлкен мәні 2,88529, ал азы 1,79077 тең. Талдаулар көрсеткендей, зерттелген фосфат-кремнийлі баланстан тыс шикізат құрамында (%): фосфорит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  - 48,7; кремний - 32,8; доломиттан  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  - 18,5 минералдары анықталды.

Қорыта келе, Қаратау бассейіндегі Жаңатас кенорнының фосфат-кремнийлі шикізатынан экстракциялық фосфор қышқылынан және диаммонийфосфат тыңайтқышын алуға болатындығы анықталды.  $\text{P}_2\text{O}_5$  құрамы бойынша «Шолақтау», «Жаңатас» және «Көкжон» әр түрлі кенорындарынан алынған фосфат шикізатының сынамаларын зерттеу

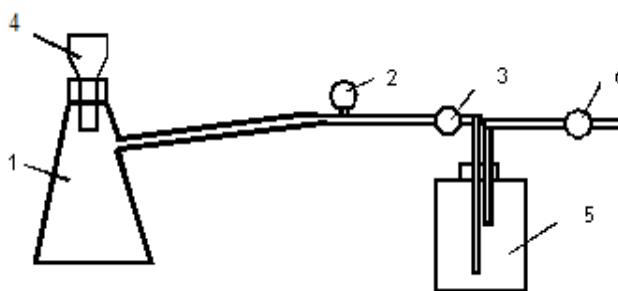
нәтижелерін салыстыру көрсеткендей, ең жақсы сапалы баланстан тыс Жаңатас кен орнында фосфат-кремнийлі шикізат ресурсының құрамында  $P_2O_5$  -18,14% бар [95, б. 1-5].

2.11, 2.12-суретте көрсетілгендей экстракциялық фосфор қышқылын буландыру зерттеулер сулы моншада Вюрца колбасы орнатылған қондырғысында жүргізілді.



1 – колба, 2 – үренке, 3 – мұздатқыш, 4 – мотор, 5 – араластырғыш,  
6 – жылытқыш, 7 – термометр, 8 – ток көзі

Сурет 2.11 – ЭФҚ алуға арналған зертханалық қондырғы



1 – колба Бунзена, 2 – вакуумметр, 3,6 – кран,  
4 – Бюхнер үренкесі, 5 – буфер сыйымдылығы

Сурет 2.12 – Сүзу қондырғысының схемасы

Жүйедегі қысым манометр көмегімен бақыланып реттелген. Тәжірибе аяқталғаннан соң қышқылдың және түзілге қалдықтың мөлшері өлшенді. Пайда болған қалдықты спиртпен шайып талдау жасалынды. Буландырудан кейінгі ЭФҚ-ның құрамы  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ , F, Na талдау жасалып, тығыздығы мен тұтқырлығы анықталынады.

Тәжірибе барысында ЭФҚ-ын булану процесі аяқталғаннан соң колбаның қабырғасының барлық бөлігінде біртекті қиын тазаланатын

қалдықтармен жабылғаны байқалды. Бұл процес қышқыл құрамындағы  $MgSiF_6$  тұзының ыдырауымен және газды фазаға  $HF$  мен  $SiF_4$  бөлінуімен түсіндіріледі:



Экстракция процесінде негізгі технологиялық көрсеткіштердің таңдау, бөлінетін кальций сульфатына байланысты болады. Осыған орай, кальций сульфат ірі, жылдам сүзілетін және фосфор қышқылынан тез шайылатын түрде болуы керек.

ЭФҚ алыну қондырғысының мен көріністері 2.13, 2.14-суреттерде берілген. 400-500 мл көлемінде араластырғышы бар реакторды іске қосады. Термостаттағы температура  $70-80^{\circ}C$  болған соң, оны релені қыздырғышты және температураны реттейтін контакт термометрлерді іске қосу керек.  $70-80^{\circ}C$  темпеатурасы бар реакторға есептелген және сұйылтылған ертіндіні, күкірт қышқылын құяды да аралағыстрғышты жұмысқа қосады.



Сурет 2.13 – ЭФҚ алуға арналған зертханалық қондырғы



1 – колба Бунзена; 2 – вакуум метр; 3,6 – кран;  
4 – Бюхнер үренкесі; 5 – буфер сыйымдылығы  
Сурет 2.14 – Сүзу қондырғысының схемасы

Сонан ақырын берілген фосфатты қоса бастайды және реакцияның басталған уақытын белгілейді. Ыдыртауды 2-3 сағат аралығында жүргізу керек. Экстракция тәжірбиесі біткен соң, қоймалжыңды Бюхнер үренкесімен сүзу керек. Сүзу қондырғысын жұмысқа қосып, экстракциялы қоймалжыңды үренкеге құйып сүзу уақытын белгілеу қажет. Тұнбаның беттігінен кеткен судың уақытын еске сақтау қажет. Филтратты өлшеген мензуркаға құйып көлемін және ауырлығын өлшейді. Филтраттың тығыздығын анықтайды. Үренкедегі тұнбаны 2-3 рет 60-70<sup>0</sup>С дейін қыздырылған, дистилденген сумен шаяды. Тұнбаны фарфор тарелкасында сақталып 100-105<sup>0</sup>С кептіріледі. Филтраттағы P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ті фосфогипстегі жалпы P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> пен суда ерігіш P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ті фотоколориметрлік әдісімен анықтайды. Өнімді экстракциялық фосфор қышқылына стандарт бойынша химиялық талдау жасалынды.

#### **Бөлім бойынша қорытынды:**

1. Зерттеу нәтижесінің тиімді әрі нақты нәтижесіне қол жеткізу мақсатында заманауи құрал-саймандар мен құрылғылар таңдалынды.

2. Жаңатас кенорынның фосфат кремнийлі шикізатының химиялық және минералогиялық құрамына зерттеулер жүргізудің заманауи құрал – саймандары мен қондырғылары пайдаланылды.

3. Жаңатас және Көкжон кен орнынан алынған баланстан тыс фосфорит - тердің химиялық құрамы анықталды, оның негізінде рентгендік фаза мен ИҚ-спектроскопиялық анализ деректерін ескере отырып кеннің минералогиялық құрамы есептелді. Фосфат-кремнийлі шикізат құрамындағы минералдардың мазмұны (%): фосфорит Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F - 48,72; кремний - 32,76; доломит CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 18,52 бар екендігі анықталды. Экстракциялық фосфор қышқылын алу үшін Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфат-кремнийлі шикізаты таңдалынды.

### 3 БАЛАНСТАН ТЫС ЖАҢАТАС КЕНОРЫННЫҢ ФОСФОРИТІНЕН ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫН АЛУ ЖӘНЕ ТАЗАЛАУ ҮРДІСІН ЗЕРТТЕУ

#### 3.1 Жаңатас кенорынның баланстан тыс кремнийлі фосфориттерінің ыдырау кинетикасы және механизмін зерттеу

Қазақстан Республикасының инновациялық-индустриялық негізінде және оны шикізаттан бәсекеге қабілетті тауар өндіруші мемлекетке ауыстыруға байланысты экономиканың барлық салаларында жаңа технологияларды дамыту мен жетілдіру қажеттілігі туындайды [97]. Қаратау бассейнінде стандартқа сай емес фосфорит ресурстарын игеру және диаммонийфосфатын алу перспективалы болып табылады. Осыған байланысты конденсациялы емес Қаратау фосфориттері негізінде ЭФҚ-ы мен диаммонийфосфат технологиясын әзірлеу және енгізу өзекті мәселе болып табылады.

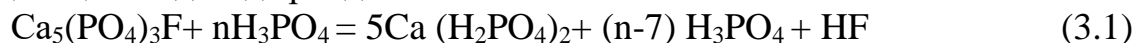
Эксперименттік зерттеулер дәстүрлі түрде ең объективті әдістер, яғни ұсынылған жұмыстың негізгі әдісі - бұл теориялық және қолданбалы. Зерттеу нысандары негізінде ғылыми негізделген бәсекеге қабілетті отандық ДАФ синтезіне арналған бірқатар физика-химиялық, технологиялық және техникалық шешімдерді әзірлеуге мүмкіндік береді.

Қаратау бассейнінің баланстан тыс, стандартқа сай емес фосфориттерінен алынған экстракциялық фосфор қышқылының құрамында бірқатар қоспалар бар. Олардың негізгілеріне – Fe-темір, Al-алюминий, Mg-магний, Ca-кальций, Na-натрий, K-калий, Si-кремний, күкірт тотығы және фтордың қосылыстары жатады. Қышқылды қолдану бағытында және шикізат түріне байланысты кремний-фосфат шикізатындағы аталынған қоспалардан тазарту қажет.

Экстракциялық фосфор қышқылын алу дәстүрлі дигдратты әдіс бойынша жүргізілді. Дигидратты әдіс бойынша Жаңатас фосфат-кремний шикізатынан экстракциялық фосфор қышқылын алу үшін технологиялық тәртіптерді қатаң сақтау керек, тең болуы қажет экстракциялау температурасы 65-85<sup>0</sup>С, араластыру уақыты 2-3 сағат. ЭФҚ-ны өндіргенде тұнбаға түсетін кальций сульфатының кристалдарының өлшемді құрамы үлкен болса, ЭФҚ-н сүзу сатылы процесі жеңіл жүреді. Іс жүзінде кальций сульфатының кристалдарының өлшеме құрамдары үлкен болуы негізінде, экстракцияны белгілі сұйық және қатты күйлерінің массалық қатынасында өткізеді.

Әдебиеттердегі [67, с. 58-68; 68, с. 21; 69, с. 21-35; 71, с. 4-7; 90, р. 124] мәліметтер бойынша бұл қатынастар 2:1 ден 3:1-ге дейінгі аралығында қатады [98, 99]. Осы қатынасты экстракция процесінде ұстап тұру үшін, араластыруға 14-16%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> бар фосфор қышқылын қолданылып сұйылту ерітіндісі деуге болады. Іс жүзінде экстракция үрдісі күкірт пен фосфор қышқылдарының қоспасымен жүргізіледі.

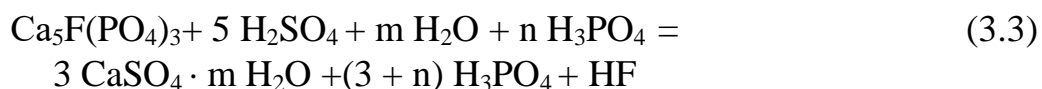
Фосфор қышқылды қоймалжыңның оңай араласуы үшін көп мөлшерде сұйылту ерітінді қолданылады, сондықтан алғашқы кезде фосфатты шикізат фосфор қышқылында ыдырайды:



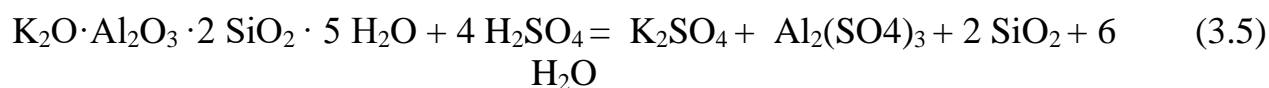
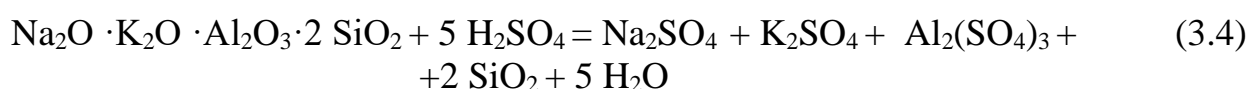
Одан соң пайда болған  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  күкірт қышқылымен реакцияға түседі:



Негізгі қорытынды реакция келесідей:



Фосфатты шикізат құрамындағы силикаттар (мысалы, нефелин, каолин т.б.) реакция кезінде сәйкесті сульфаттарды түзеді:



Кремний қышқылы фтор сутекпен реакцияға түсіп кремний фторлы қышқылды түзеді:



Температура  $70-90^\circ\text{C}$  пайда болған қышқыл кремний оксидімен реакцияға түсіп газды фазаға  $\text{SiF}_4$  бөлінеді.

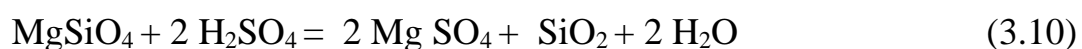


Салқын және булы газда төмендегі реакциясы:



жүредіде фтор құрамдас тұздарын абсорбция кезінде аламыз.

Фосфатты шикізаттағы карбонаттар мен силикаттар күкірт қышқылы төмендегі реакциялар бойынша ыдырайдыда күкірт қышқылының шығыны көбееді:

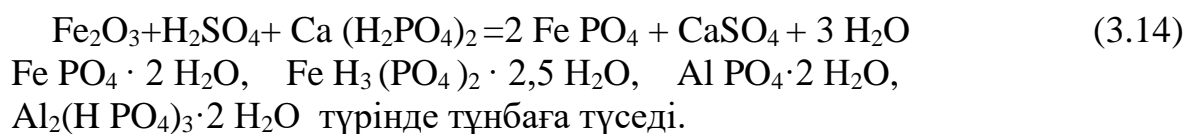


Магний сульфаты жақсы еритін, ол монокальцийфосфатпен пен

реакцияға түседі де бос фосфор қышқылының шығымы азаяды:



Нефелин, каолин, гематит, гётит, лимонит, т.б. реакциялық қоспада ериді де, Al және Fe фосфаттарына өтеді де:



Осыған байланысты Fe, Al ертіндісі көп фосфаттар болса ЭФҚ алудың қиыншылықтары туындауы мүмкін.

Диссертациялық жұмысында баланстан тыс Жаңатас кен орнының кремнийлі фосфориттерінен фосфор қышқылын алу технологиясының бірі қолданылған.

Құрамында карбонаттары бар фосфат шикізатының ыдырауының ерекшелігі [8, с. 13] химиялық реакциялармен сипатталады:



Салыстырмалы төмен температурада карбонаттар мен фосфаттардың ыдырау жылдамдығы шамамен бірдей. Алайда, температура 80<sup>0</sup>С-қа дейін көтерілген сайын карбонаттардың ыдырау жылдамдығы тез артады. Бұл минералды шикізаттың ыдырауының бастапқы кезеңінде күкірт қышқылы көбінесе фосфориттің карбонатты компонентімен көмірқышқыл газын қатты шығарумен және реакция массасының көбіктенуімен өзара әрекеттесетіндігіне әкеледі.

Фосфорит пен апатит қоспасында жұмыс істейтін әдеттегі белгілі технологияларда [6, р. 6-8; 10, с. 13-35] экстракторға фосфат шикізатын бірлесіп мөлшерлеу жүзеге асырылады. Бұл кезде күкірт қышқылы экстракторға келетін циркуляциялық қышқылмен бірге беріледі. Фосфориттің күкірт қышқылымен жылдам әрекеттесуі нәтижесінде түзілген кальций сульфаты әлі ерімеген апатит бөлшектеріне түседі және күкірт қышқылының реакцияға түспеген апатит бөлшектерінің бетіне таралуына жол бермейді. Сонымен қатар, кальций сульфатының түзілуінің жоғары жылдамдығы ұсақ кристалдардың тұнбаның түсуіне әкеледі. Бұл факторлар апатиттің ыдырауының баяулауын, ұсақ кристалдардың түзілу уақытының ұлғаюын және сүзілу сатысының өнімділігінің төмендеуімен түсіндіреді.

Баланстан тыс химиялық құрамы бойынша фосфориттің ыдырау кинетикасы мен механизмін зерттеу үшін келесі құрамдағы Жаңатас кен

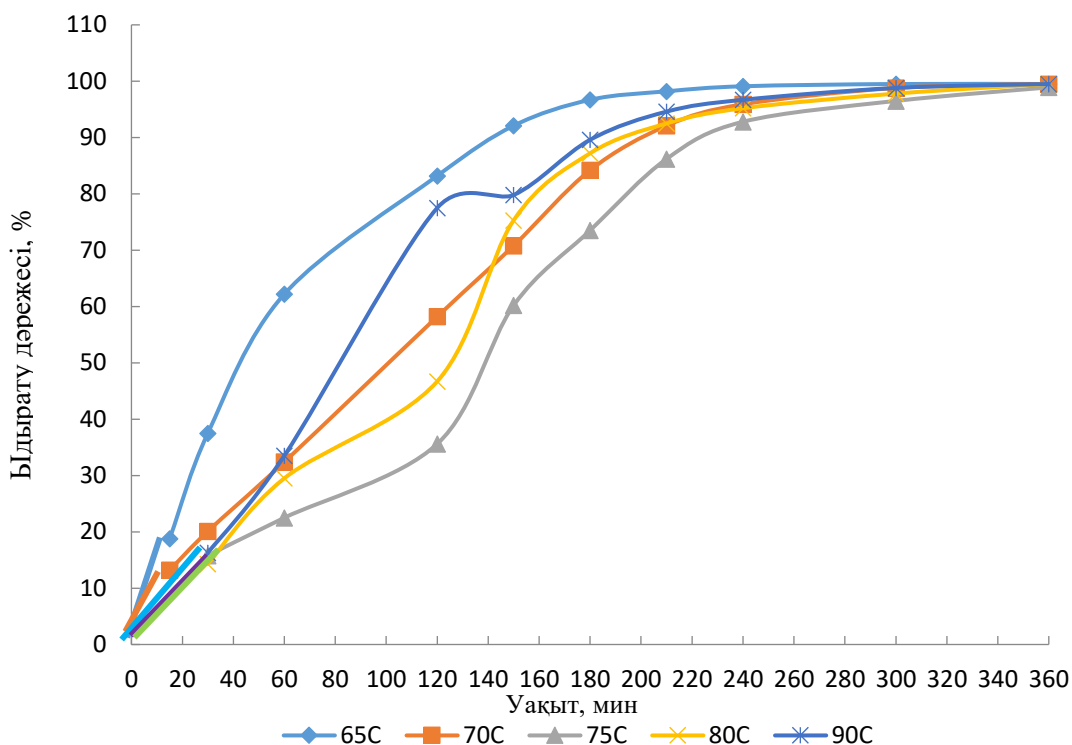


орнының баланстан тыс кремнийлі фосфориті пайдаланылды, %:  $P_2O_5$ -18,14;  $CaO$ -25,1;  $MgO$ -2,43;  $Al_2O_3$ -1,01;  $Fe_2O_3$ -0,58;  $F$ -3,0;  $CO_2$ -12,55;  $E.K$ -24,8.

Фосфориттің ыдырау кинетикасы мен механизмін зерттеу келесі әдіспен жүргізілді. Термостатта орналасқан үш мойынды колбада қажетті температураға дейін қыздырылған сұйылту ерітіндісіне (18,14%  $P_2O_5$ ) фосфорит ұны салынады. Осыдан кейін 30 мин өтеді, оған күкірт қышқылының белгілі мөлшері құйылады. Реактордағы температурамыз  $75^{\circ}C$  болады. Күкірт қышқылының мөлшері кальций сульфатына байланысатын барлық кальций мөлшерімен есептелінді. Қышқылдың нормасы барлық тәжірибеде стехиометрия бойынша алынды. Реагенттердің жалпы араласу уақыты 5 сағатты құрады [99, с. 100-104].

Стехиометрия бойынша күкірт қышқылының шамасы 56-92% ал, ыдырату процессінің температура –  $65-80^{\circ}C$ .

Баланстан тыс Жаңатас мекенжайлы кремнисты фосфорит ұнының күкірт қышқылы және айналмалы фосфор қышқылымен 15 мен 60 минут аралығында араластыру кремнийлі фосфоритті ыдырау дәрежесіне айтарлықтай әсер етпейді. 3,4 және 5,6 тәжірибелер тек қана бір-бірімен фосфор қышқылының араластыру уақытымен ғана анықталады да, сәйкесінше фосфориттің ыдырау дәрежесі 70,5 және 69,0% құрайды. Ал 7,8 және 9,10 тәжірибеде ол 70,5 және 69,7% тең.  $C:K$  қатынасының қоймалжыңдағы мөлшері 2,5:1 ден 4:1 дейін көтеру ыдырату дәрежесінің жоғарылауына бар болғаны 4-5% жоғарылатады. Сондықтан Жаңатас кенорының фосфат-кремнийлі шикізатын ыдырату  $C:K$  қатынасында 2,5:1 тең деп қабылданады. Осыған байланысты одан әрі оны жоғарылатудың экономикалық тұғыдан маңызы жоқ.  $C:K$  қатынасы таңдалынып алынғаннан кейін фосфориттің ыдырауына уақыт пен температураның әсері зерттелінді.



Сурет 3.1 – Фосфориттің ыдырау дәрежесінің әр түрлі температурадағы процесс уақытына тәуелділігі

3.1-суреттегі қисықтардан температураның 65°C-тан 85°C-қа дейін жоғарылауымен фосфориттің ыдырау уақыты 2 есеге азаятынын көруге болады. Баластан тыс Жаңатас мекенжайлы кремнийлі фосфориттің ыдырау жылдамдығының температураның жоғарылауы мен химиялық 17-18<sup>0</sup>C реакциялардың жылдамдығының жоғарылауы әсері мен температурасы түсіндіріледі (17-18<sup>0</sup>C). Бұл кезде сұйықтықтың тұтқырлығы төмендейді және компоненттердің диффузия жылдамдығы жоғарылайды [100, 101].

Баланстан тыс Жаңатас фосфат кремнийлі шикізаттан ЭФҚ алу кинетикасын зерттегенде процестің жалпыланған моделінің талдауына негізделінген біз ыдырату процесінің тиімді жағдайларды анықтаған кезінде эксперименттік массивінен У жекеленген функцияларын ыдырату процестің дәрежелеріне әсер жасайтын әр факторының:

$$y_1 = f(x_1); y_2 = f(x_2); \quad (3.17)$$

$y_n = f(x_n)$  жеке функциялар алынған мәнділік бойынша коррекция жасалынған жалпыланған тендеуді ЭФҚ алу кинетикалық талдау өткізгеннен қолдандық.

Осыған байланысты эксперименттік мәліметтерге сәйкес фишердің жалпыланған тендеуін химиялық кинетикаға қолдануы өте мәнді дей болжамдауға болады да ыдырату процесінде өтетін топохимиялық кинетикалық сәйкесті реакциялардың ыдырауы фосфатты заттардың микро және макро бөлшектер пайда болуы және дамуы жергілікті локальді яғни нүктелі

орталықтары бойынша өтеді деуге болады.

Бұл болжам Б.В. Ерофеевтің бірнеше кезеңді процестерден жинақталатын әр бір бастапқы алғашқы пайда болатын орталықтардың механизмі топокинетикалық теңдеуге алып келеді деген пікірмен келіседі [102].

Осыған байланысты баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінің ыдырау физика-механикалық процесін (үрдісін) экспоненциалды теңдеу мен жазып шығуға болады.

$$\alpha = 1 - e^{-k_t \cdot \tau^n}$$

$$\alpha = 1 - e^{-k_t \cdot \tau^n} \quad (3.18)$$

мұнда  $i=1,2,3 \dots n$  – есепті массив

$\alpha$  – ыдырау дәрежесі;

$k_i, n_i$  - эксперименттік деректерден анықталынған кинетикалық тұрақтылықтар

$\tau$  – уақыт ( $x_1$ )

Жалпыланған теңдеуден 5-температуралық нүктелерге кинетикалық тәуелділігін және ыдырау жылдамдылығының кинетикалық параметрін  $V = f(\tau)$  және  $V = f(\alpha) \propto$  айналу дәрежесі анықталды.

$\alpha = 0,5; 0,75; 0,9$  және  $0,95$

$\ln [-\ln (1-\alpha)] - \ln \tau$  және  $K - \frac{1}{t}$  координаттарында тәуелділіктер алынды.

Ыдырау процесінің белсенділік энергиясын Аррениустың интегралды формалы теңдікпен есептелінген

$K$  – кинетикалық параметрінің мәні Г.В. Саковигтің  $K = n \cdot k^n$  формуласы бойынша есептелінген [103].

Белсенділік энергияның мәні баланстан тыс Жаңатас кремнийлі фосфориттерінің ыдырауы диффузиялық аймағында кететінін 3.1-кестеде көрсетеді.

Кесте 3.1 – Баланстан тыс Жаңатас кремнийлі фосфоритінің ыдырау кинетикалық көрсеткіштері

Теңдік	$k \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$
$\alpha_{75^\circ\text{C}} = 1 - e^{-0,0133 \cdot t^{0,6554}}$	13,33	1,79
$\alpha_{80^\circ\text{C}} = 1 - e^{-0,0125 \cdot t^{0,6966}}$	12,5	1,76
$\alpha_{85^\circ\text{C}} = 1 - e^{-0,011765 \cdot t^{0,5894}}$	11,8	1,74
$\alpha_{90^\circ\text{C}} = 1 - e^{-0,011111 \cdot t^{0,5468}}$	11,11	1,71
$\alpha_{95^\circ\text{C}} = 1 - e^{-0,0106 \cdot t^{0,4665}}$	10,6	1,69

Процестің жылдамдық константасының тұрақтылығын температураға тәуелділігі Аррениус теңдеуінің түріне ие, яғни:

$$\ln K = 4,3 - \frac{E}{RT} \quad (3.19)$$

Зерттеу нәтижелерінде алынған мәліметтер негізінде үрдістің белсенділігі қуаттылығы есептелінді:

$$E_{\text{белсенді}} = 5,19 \text{ ккал/моль}$$

$$R = 8,314 \text{ кДж/моль}$$

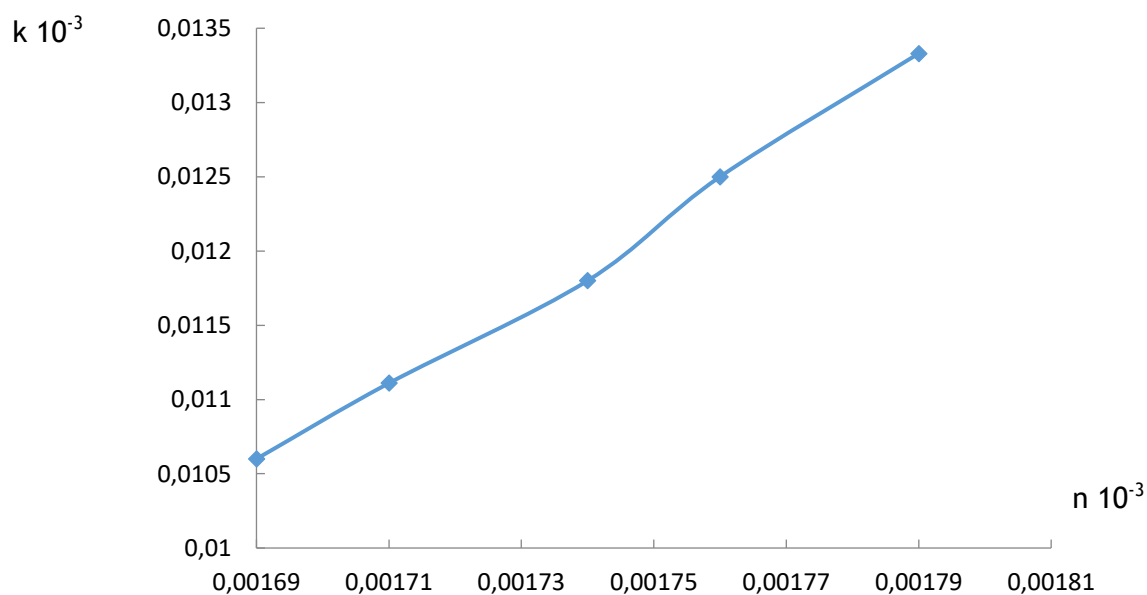
$$E_1 = 4,3 - \frac{5,19}{8,314 \cdot 348} = 4,29821$$

$$E_2 = 4,3 - \frac{5,19}{8,314 \cdot 353} = 4,29824$$

$$E_3 = 4,3 - \frac{5,19}{8,314 \cdot 358} = 4,29826 \tag{3.20}$$

$$E_4 = 4,3 - \frac{5,19}{8,314 \cdot 363} = 4,29829$$

$$E_5 = 4,3 - \frac{5,19}{8,314 \cdot 368} = 4,29831$$



Сурет 3.2 – Процессің жылдамдық тұрақтылығының кері температураға тәуелділігі

3.2-суретте дигидратты режимінде жүретін үрдістің 65, 70, 75, 80 және 85°C жылдамдық тұрақтылығының мәндері және процесс жартылайгидратты тәртіпте жүретін кездегі 120°C жылдамдық тұрақтылығының мәні Аррениус координаттары 3.2-суретте көрсетілгендей бірдей түзу сызықта орналасқан. Демек, дигидраттан жартылайгидратты тәртібіне көшу процесінің механизмі сақталады. Белсендіру қуаттылығының тәуелділігі алынған мәні 5,19 ккал/моль

диффузия процесі экстракция процесінің шекті сатысы екенін көрсетеді. Тәжірибелерде қолданған жүйенің барлық көлемін қарқынды механикалық араластыру фосфат кремнийлі шикізатының ыдырау жылдамдығының өзгеруіне әсер етпейді. Бұл шектеу кезеңі тікелей шикізаттың кеуектерінде болатын баяу диффузиялық процесс екенін көрсетеді.

Зерттеу нәтижесі бойынша Жаңатас кен орнының фосфат кремнийлі шикізаты үшін тиімді көрсеткіштер төмендегідей таңдалынып алынды:

- дигидратты режимді экстракция процесінің уақыты 120-240 мин.

Экстракция процесінің температурасы 65-80<sup>0</sup>С.

3.1.1 Эксперименттерді жоспарлау, талдау және өңдеу. Жалпы түрдегі толық факторлық эксперимент матрицасы

Экспериментальды зерттеулер нәтижесінде тиімді технологиялық көрсеткіштерді талдап алу үшін көп санды тәжірибелі жұмыстар өткізу керек. Зерттеулерді жүргізген кезде алынған тиімді нәтижелер мен есептеу мәндерінің корекциялық ұқсастықтың мәндері өте маңызды болып табылады да ол үшін экспериментті математикалық жоспарлау мен матрицаны құрастыру бірінші орында тұрады.

Зерттеулерді математикалық жоспарлау нәтижесінде ең мәнді параметрлерді анықтауға және олардың маңыздығын табуға болады.

Жалпы алғанда, k факторлары бар толық факторлық эксперимент матрицасы келесідей:

$$\begin{pmatrix} \tilde{x}_0 & \tilde{x}_1 & \dots & \tilde{x}_n & y \\ +1 & -1 & \dots & -1 & y_1 \\ +1 & +1 & \dots & -1 & y_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ +1 & +1 & \dots & +1 & y_n \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

Сызықтық модель алу үшін экспериментті жоспарлаудың бірінші кезеңі екі деңгейдегі факторлардың өзгеруіне негізделген. Бұл жағдайда, егер факторлардың саны белгілі болса, факторлар деңгейінің барлық мүмкін комбинацияларын жүзеге асыру үшін қажетті тәжірибелер санын бірден табуға болады. Бұл үшін қолданылатын қарапайым формула 1-тармақта келтірілген және біз оны еске саламыз:  $N = 2^k$ , мұндағы N-тәжірибелер саны; k-факторлар саны; 2-деңгейлер саны. Жалпы жағдайда факторлар деңгейінің барлық мүмкін комбинациясы жүзеге асырылатын тәжірибе толыққанды факторлық тәжірибе деп аталады. Ал, әр фактордың деңгейлік саны екіге тең болса, онда бізде  $2^k$  түрлі толыққанды факторлық тәжірибе бар болады.

Тәжірибелер саны  $2^k$  [102, с. 43; 103, с. 45] көрсетілген әдебиеттерде келтірілген толыққанды факторлық тәжірибе (ТФТ) түрі бойынша тәжірибелер

жүргізіледі, өйткені бұл жағдайда барлық қарастырылатын факторлардың өнімнің шығуына әсерін бағалауға болады. Төрт фактордағы тәжірибелер саны  $N=24=16$  тең. Біздің жағдайда әр түрлі эксперименттердің саны  $N$  сызықтық модель коэффициенттерінің санынан едәуір асып түседі, сондықтан осы эксперименттің нәтижелері бойынша сызықтық модель және күрделі модель алуға болады, мысалы, факторлар өзара әсерлесетін модельдер.

3.1.2 Шикізаттың орташа ыдырау дәрежесінің төрт фактормен байланысын зерттеу

Экспериментті жүргізу үшін алдымен 3.2-кестеде көрсетілгендей факторларын белгілеп алу керек.

Кесте 3.2 – Факторлардың белгіленулері

Уақыт, мин, $x_1$	Температура, $^{\circ}\text{C}$ $x_2$	Құрамы, $\text{P}_2\text{O}_5$ , % $x_3$	Қатынас, С:Қ $x_4$	Шикізаттың орташа ыдырау дәрежесі $y$
180	65	16	2,5	84,26
195	65	17	3	85,63
210	65	18	3,5	92,77
285	65	19	2,5	96,95
330	65	19	4	99,49
180	70	16	2,5	86,24
195	70	17	3	88,44
210	70	18	3,5	92,94
285	70	19	2,5	98,35
330	70	19	4	99,47
180	75	16	2,5	92,53
195	75	17	3	93,51
210	75	18	3,5	95,39
285	75	19	2,5	98,64
330	75	19	4	99,50
180	80	16	2,5	94,63
195	80	17	3	95,24
210	80	18	3,5	96,82
285	80	19	2,5	99,24
330	80	19	4	99,50
180	85	16	2,5	96,72
195	85	17	3	97,44
210	85	18	3,5	98,81
285	85	19	2,5	99,48
330	85	19	4	99,50

Факторларды төмендегінше белгілейміз:

$X_1$ -уақыт ( $\tau$ );  $X_2$ -температура  $^{\circ}\text{C}$ ,  $X_3$ -қоспадағы  $\text{P}_2\text{O}_5$  құрамы;  $X_4$ - сұйық және қатты бөліктердің қатынасы;  $Y$ - шикізаттың орташа ыдырау дәрежесі %, жауап;  $Y(x)$ -жауап функциясы.

Өткізілген тәжірибелердің жалпы кестесінен,  $X_1$  үшін  $h_1=15$ ,  $X_2$  үшін  $h_2=5$ ,  $X_3$  үшін из  $h_3=1$ ,  $X_4$  үшін  $h_4=0,5$ ; мұнда  $h_1, h_2, h_3, h_4$ -факторлардың өзгеру

қадамдары.

1-жиынтық 3.2-кестені талдаудан  $X_1=15$ ,  $X_2=75$ ,  $X_3=16$ ,  $X_4=2,5$  у мәндерінде  $Y$  ең кіші 13.24-ке, ал  $X_1=360$ -қа болса ең үлкен 99,50 мәнді алады. Факторлардың негізгі деңгейінің мәндерін табамыз. Қауымдастықты төмендетпей,

$$\begin{aligned} X_{1,n} &= (15+345)/2=180, X_{2,n}=(75+95)/2=85, X_{3,n}=(16+19)/2=17,5, \\ X_{4,n} &= (2,5+4)/2=3,25 \end{aligned} \quad (3.22)$$

деп санауға болады

Үшінші және төртінші факторлар бойынша қадамдар 1 және 0,5-ке тең болғандықтан, олар үшін негізгі деңгей шамамен 17 және 3 болуы мүмкін. Осы факторлардың мәндеріндегі жауап мәні 87,52.

Бұл мәндерді негізгі деңгей ретінде қабылдаймызда, әрі қарай есептеудің ыңғайлылығы үшін жалпы формула бойынша факторлардың кодталған мәндеріне өтеміз [104-119].

$$X_j = (X_j^* - X_{j,n})/I_j, \quad (3.23)$$

мұнда  $X_j$  -  $j$ -фактордың кодталған мәні,

$X_j^*$  -  $j$ -фактордың табиғи мәні,

$X_{j,n}^*$  - негізгі деңгейдегі  $j$ -фактордың табиғи мәні,

$j$  - фактор нөмірі,  $j=1,2,3,4$ .  $I_j$ -вариация аралықтарының мәндері:

$$I_1=180; I_2=10; I_3=1,5; I_4=1,25. \quad (3.24)$$

(3) формуладан факторлардың табиғи мәндеріне арналған өрнектерді табуға болады:

$$X_j^* = X_{j,n} + X_j I_j. \quad (3.25)$$

Төменгі деңгейдің кодталған мәндерін "-1" , жоғарғы деңгейдің "+1" деп белгілейміз. Жазбаның қысқа болуы үшін біз бұл сандарды "-" және "+" деп белгілейміз.

Жоспарлау матрицаларын құрудың бірнеше жолы бар. Атап айтқанда, екілік сандар тізбегін жазуға тән техниканы қолдана аламыз. Әр фактор үшін "-" және "+" комбинацияларын қарастырамыз. Содан кейін осы комбинацияларға сәйкес келетін жиынтық кестеден жауап мәндерін таңдаймыз. Айнымалы көбейтінділері бар бағандар жай айнымалылардың тиісті бағандарындағы элементтер мәндерін көбейту 3.3-кестеде көрсетілгендей арқылы есептеледі.

Кесте 3.3 – Шикізаттың орташа ыдырауына факторлардың әсері туралы есеп үшін толық факторлық эксперименттің матрицасы

$i$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_1 X_4$	$X_2 X_3$	$X_2 X_4$	$X_3 X_4$	$X_1 X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_4$	$X_2 X_3 X_4$	$X_1 X_2 X_3 X_4$	$Y$
1		-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	13,24
2		-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-	13,41
3		-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	-	+	-	+	13,89
4		-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	19,33
5		+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	99,50
6		+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	99,20
7		+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	99,50
8		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	99,50
9		-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	18,81
10		-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	18,86
11		+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+	99,49
12		+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	99,50
13		+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	99,50
14		-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	+	18,98
15		-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	13,82
16		+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	99,50



3.3-кестеде  $i$ -таңдап алынған тәжірибелердің реті. 3.3-кестеге сәйкес, ең кіші квадраттар тәсілімен регрессия түзу сызығының теңдеуін бірден жаза аламыз

$$Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4, \quad (3.26)$$

(6) формуладағы коэффициенттер төмендегі формулалармен есептеледі [2, б. 7]:

$$a_k = \frac{1}{2^n} \sum_{i=1}^{2^n} Y_i X_{k,i}, \quad k=0,1,2,3,4. \quad (3.27)$$

мұнда  $Y_i$  – жауап;

$X_{k,i}$  – факторлардың кодталған мәндері.

Мысалы, сызықтық мүшелердің коэффициенттерін есептейміз:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{16} (+13,24 + 13,41 + 13,89 + 19,33 + 99,50 + 99,20 + 99,50 + 99,50 + \\ & 18,81 + 18,86 + 99,49 + 99,50 + 99,50 + 13,82 + 18,98 + 99,50) = 57,877 \\ a_1 &= \frac{1}{16} (-13,24 - 13,41 - 13,89 - 19,33 + 99,50 + 99,20 + 99,50 + 99,50 - \\ & 18,81 - 18,86 + 99,49 + 99,50 + 99,50 - 13,82 - 18,98 + 99,50) = 41,584 \\ a_2 &= \frac{1}{16} (-13,24 - 13,41 - 13,89 + 19,33 - 99,50 - 99,20 - 99,50 + 99,50 + \\ & 18,81 + 18,86 - 99,49 + 99,50 + 99,50 + +13,82 - 18,98 + 99,50) = 1,371 \\ a_3 &= \frac{1}{16} (-13,24 - 13,41 + 13,89 + 19,33 - 99,50 - 99,20 + 99,50 + 99,50 - \\ & 18,81 - 18,86 + 99,49 + 99,50 - 99,50 + 13,82 + 18,98 - 99,50) = 0,124 \\ a_4 &= \frac{1}{16} (-13,24 + 13,41 + 13,89 + 19,33 - 99,50 + 99,20 + 99,50 + 99,50 - \\ & 18,81 + 18,86 - 99,49 - 99,50 + 99,50 - 13,82 - 18,98 - 99,50) \\ & = -12,378. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Жоғары дәрежелі регрессия теңдеуі көптеген коэффициенттер мен сомаларды қамтиды, сондықтан одан әрі есептеулер компьютерде жасалды. Тәжірибелік мәліметтердің саны үлкен болғандықтан, толық факторлық эксперимент кезінде факторлардың өзара әрекеттесуімен бірнеше түрдегі регрессияларды табуға болады.

Барлық факторлардың өзара әсерлесуін ескере отырып, жалпы формадағы төрт фактормен жауап беру функциясы келесі түрде жазылады

$$\begin{aligned} Y(X_1, X_2, X_3, X_4) &= b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{1,2} X_1 X_2 + b_{1,3} X_1 X_3 + b_{1,4} X_1 X_4 + \\ & b_{2,3} X_2 X_3 + b_{2,4} X_2 X_4 + b_{3,4} X_3 X_4 + b_{123} X_1 X_2 X_3 + b_{124} X_1 X_2 X_4 + b_{234} X_2 X_3 X_4 + b_{1234} X_1 \\ & X_2 X_3 X_4, \end{aligned} \quad (3.29)$$

Бұл жерде  $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_{1,2}, b_{1,3}, b_{1,4}, b_{2,3}, b_{2,4}, b_{3,4}, b_{123}, b_{124}, b_{234}, b_{1234}$  сәйкес түрде, сызықтық және жоғары дәрежелі өзара әсерлесуді ескеретін

мүшелердің коэффициенттері.

Осы жалпыланған жауап функциясының коэффициенттерін төмендегі (3.30), (3.31) формулалар бойынша есептеледі:

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{j,i} Y_i, \quad b_{j,t} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{j,i} X_{t,i} Y_i, \quad b_{j,t,s} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{j,i} X_{t,i} X_{s,i} Y_i, \\ b_{j,t,s,l} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{j,i} X_{t,i} X_{s,i} X_{l,i} Y_i, \quad j=1,2,3,4. \quad (3.30)$$

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i \quad X_{0,i} = 57,877; \text{ яғни барлық } X_{0,i} = 1 \quad (3.31)$$

Есептеулер үшін, Pascal ABC.NET 3.7.1 ортасында *FFEI* бағдарламасын құрастырдық және ол (Қосымша Ә) келтірілген.

Сызықтық регрессия үшін алынған бағдарламаның нәтижелері 0,001 дәлдігімен қолмен есептеген нәтижеге сәйкес келетінін атап өткен жөн.

Жауап мәндерін өзгерткен кезде бағдарламадағы *Y* жауап массивін өзгерту жеткілікті.

Бағдарламаны іске қосу келесі нәтижелерді берді:

$$b_0=57,877; \quad b_1=41,584; \quad b_2= 1,371; \quad b_3= 0,124; \quad b_4= 1,787; \quad b_{12}= -1,332; \quad b_{13}= -0,088; \\ b_{14}= -1,748; \quad b_{23}= -0,044; \quad b_{24}=-1,737; \quad b_{34}=1,722; \quad b_{123}= 0,008; \quad b_{124}=1,698; \\ b_{134}= -1,758 \quad b_{234}=-1,684; \quad b_{1234}=1,721. \quad (3.32)$$

Коэффициенттерді есептеу формулаларында факторлардың кодталған мәндері қолданылады.

Мысалы, егер  $X_1=176$ ,  $X_2=81$ ,  $X_3=18$ ,  $X_4=3.6$ , болса бұл жағдайда

$$X_j = (X_j^* - X_{j,н}^*) / I_j. \quad (3.33)$$

Осы (3.34) формула бойынша

$$X_1=(176-180)/180=-0,022; \quad X_2=(81-85)/10=-0,4; \quad X_3=(18-17)/2=0,5; \\ X_4=(3.6-3)/1.5=0,4 \quad (3.34)$$

Сонымен, (3.29) формула бойынша қосымша эксперимент жүргізбестен, жауаптың күтілетін мәнін есептей алуға болады:  $Y(176;81;18;3,6)=78,123$ .

Осылайша, жалпы түрде (бір өлшемді, қос, үштік және төртінші өзара әрекеттесу ретін ескере отырып), регрессияның жалпы теңдеуі келесі түрге ие болады (ондық нүктеден кейін үш цифра алғанда):

Жалпы түрде жауап функциялы:

$$Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = 57,877 + 41,584X_1 + 1,371X_2 + 0,124X_3 + 1,787X_4 - 1,332X_1X_2 - \\ 0,088X_1X_3 - 1,748X_1X_4 - 0,044X_2X_3 - 1,737X_2X_4 + 1,722X_3X_4 + 0,008X_1X_2X_3 + 1,698X_1X_2 \\ X_4 - 1,758X_1X_3X_4 - 1,684X_2X_3X_4 + 1,721X_1X_2X_3X_4 \quad (3.35)$$

Қажет болса, белгілі бір мүшелермен шектеліп, (3.29) формуланың жеке түрлерін алуға болады.

Мысалы, сызықтық регрессия теңдеуі

$$Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = 57,877 + 41,584X_1 + 1,371 X_2 + 0,124 X_3 + 1,787 X_4, \quad (3.36)$$

жұптық өзара әрекеттесуі бар теңдеу

Жоғарыдағыны тұжырымдай отырып баланстан тыс Жаңатас мекен жайының кремнийлі фосфориттерінен экстракциялық фосфор қышқылын алуға тиімді көрсеткіштерін анықтау үшін келесі жалпыланған теңдеуді қолдануға болады.

$$Y_{жалпы} = Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = 57,877 + 41,584X_1 + 1,371X_2 + 0,124X_3 + 1,787X_4 - 1,332X_1X_2 - 0,088X_1X_3 - 1,748X_1X_4 - 0,044X_2X_3 - 1,737X_2X_4 + 1,722X_3X_4. \quad (3.37)$$

және де бұл жағдайда есептеу мен тәжірибелік жұмыстардың ортасындағы коррекциялық дәрежесі келесі 3.3-кестеде келтірілгендей 10% тең

### 3.1.3 Эмпирикалық регрессия теңдеуінің жеткіліктілігін тексеру

Эксперимент нәтижелері бойынша эмпирикалық регрессия теңдеуінің коэффициенттерін анықтағаннан кейін алынған теңдеудің эксперимент мәліметтеріне адекваттығын (сәйкестігін) тексеру керек. Бұл тексерудің мақсаты алынған регрессия моделі осы құбылысты сипаттайтын нақты жауап функциясына сәйкес келетіндігін анықтау; эмпирикалық регрессия теңдеуі жауап мәндерін эксперимент нәтижелерімен бірдей дәлдікпен болжай алуын тексереміз..

$N$  әр түрлі эксперименттердің нәтижелері бойынша әрқайсысы сәйкесінше  $k_1, k_2, \dots, k_N$  рет өткізілді, регрессия теңдеуі сызықты түрде алынған болсын:

$$Y^* = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 \quad (3.38)$$

Біз  $Y_i^*$  деп,  $i$ -ші тәжірибе үшін алынған регрессия теңдеуі бойынша болжанатын жауап мәнін белгілейміз;  $Y_{i,op}$  -  $i$ -ші тәжірибеде байқалған жауап мәндерінің орташа мәні.

Адекваттылық дисперсиясы эксперимент нәтижелері мен  $Y^*$  мәндерінің арасындағы алшақтықты сипаттайды және төмендегі формула бойынша есептеледі

$$S^2_{ад} = \frac{1}{N-d} \sum_{i=1}^N k_i (Y_i^* - Y_i)^2, \quad (3.39)$$

мұнда  $N - d = f_{ад}$  - адекваттылық еркіндік дәрежелерінің саны;

$N$  - әртүрлі тәжірибелердің саны;

$d$  - эксперимент нәтижелері бойынша анықталған тексерілетін регрессия

теңдеуінің коэффициенттерінің саны;

$Y_i^*$  - сызықтық регрессия формуласы бойынша жауап функциясының мәндері;

$Y_i$  - тәжірибелік мәндер;

$d$  - бағаланатын параметрлер саны.

Регрессия теңдеуінің эксперимент деректерінің адекваттығын дисперсия қалдығы  $S_{ост}^2$  және салыстырмалы ортаның дисперсиясын салыстыру арқылы бағалауға болады:

$$S^2\{y\} = \frac{\sum_{j=1}^n (Y_j - \bar{Y})^2}{n-1}, \quad (3.40)$$

мұнда  $\bar{Y}$  - жауап функциясының орташа мәні.

[119, с. 47; 120] жұмыстардың нәтижелері бойынша, егер модельдің белгілі бір  $\alpha$  маңыздылық деңгейінде адекваттылығы туралы гипотеза орындалса:

$$F_{есен} = S^2_{ад} / S^2\{y\} < F_{кесте} = F_{\alpha}; f_{ад}; f_{қайта өңдеу}. \quad (3.41)$$
$$f_{қайта өңдеу} = N(k-1),$$

$$\text{Фишер критерийі бойынша } F_{есен} = S^2_{ад} / S^2\{y\}. \quad (3.42)$$

Жоғарыда құрастырылған (15), (20) жалпы түрдегі математикалық моделдердің және олардың жеке жағдайлары үшін алынған моделдердің адекваттылығын белгілі  $\alpha$  маңыздылық дәрежесімен тексеру үшін  $F_{есен}$  мен  $F_{кесте}$  салыстырылады. Егер  $F_{есен} < F_{кесте}$  болса, математикалық модель  $\alpha$  маңыздылық дәрежесімен тәжірибелік мәліметтерге адекват болады

3.1.4 Шикізаттың орташа ыдырауына факторлардың әсері туралы есеп үшін алынған математикалық модельдің адекваттығын тексеру

Есептеулеріміз бойынша сызықтық функция үшін  $d=5$ ,  $N=16$ ,  $f_{ад}=11$ ,  $k_i=4$ ,  $Y_i$ -1-кестедегі жауап функциясының мәндері болса, адекваттықты тексереміз. Жүргізіліп отырған тәжірибелердің қателіктері шамамен алғанда бірдей деңгейде. Бұл барлық тәжірибелерде  $Y$  параметрі бірдей дәлдікпен өлшенеді дегенді білдіреді. Егер тәжірибет нәтижелері мен регрессия теңдеуінен алынған мәндер арасындағы сәйкессіздік тек эксперименттің қателіктерінен туындаса және мысалы, математикалық модель түрін сәтсіз таңдаумен байланысты болмаса, модель адекват болады. Яғни жауаптың факторларға тәуелділігін қанағаттанарлық сипаттайды. Сондықтан модельдің сәйкестігін тексеру үшін жауаптың мәндерін эксперименттік анықтаудың дәлдігін сипаттайтын адекваттылық дисперсиясын және қайталану (репродуктивтілік) дисперсиясымен салыстыру керек. Модельдің сәйкестігін Фишер критерийі бойынша тексеруге болады. Модель адекват болмаса  $Y_i^*$  мен эксперимент нәтижелері арасында айтарлықтай сәйкессіздіктер күтуге болатындықтан,

адекваттылық дисперсиясы, әдетте, репродуктивтіліктің дисперсиясынан едәуір үлкен болады. Кейбір жағдайларда паралельді тәжірибе өткізу қиын болуы мүмкін, онда жаңғырту дисперсиясын қолдануға болмайды [104, p. 914; 105, с. 47].

FFE1 бағдарламасы бойынша есептесек,  $S^2_{ad} = 220,7869$ ;  $s^2\{y\} = 2142,2877$ ; демек  $F_{есеп} = 0,1031$ ;  $f_{қайта өңдеу} = N(k-1) = 48$ ;  $f_{ad} = 11$  сандарына сәйкес келетін, Фишер критерийінің (Қосымша Б) кестесінен табамыз.

$F_{\alpha}; f_{ad}; f_{қайта өңдеу} = F_{0,05;11;48} = 2,38$  (11-кестеде, 48 сандары болмағандықтан ең жақын 12 және 50-ге сәйкес келетін сандарды таңдаймыз).

$0,1031 < 2,38$  болғандықтан, құрастырылған сызықтық регрессия формуласы 0,05 маңыздылық деңгейінде тәжірибелік мәліметтерімізге адекват деп санауға болады.

### 3.1.5 Сызықтық регрессия және тәжірибелік берілгендердің байланысын графикпен көрсету

Шикізаттың орташа ыдырауына факторлардың әсері туралы есеп үшін алынған сызықтық регрессия теңдеуін жазып алуға болады:

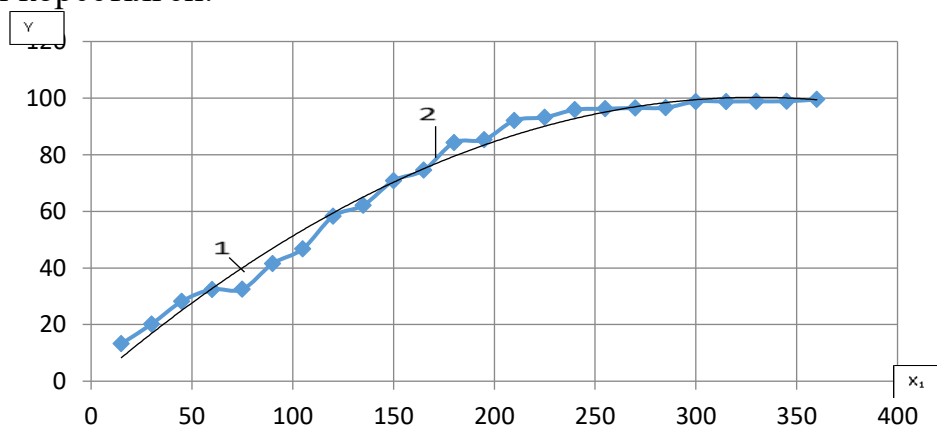
$$Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = 57,877 + 41,584X_1 + 1,371X_2 + 0,124X_3 + 1,787X_4 \quad (3.43)$$

Кодталған мәндер  $X_j = (X_j^* - X_{j,n})/I_j$ ,  $I_j$ -вариация аралықтарының мәндері:

$$I_1 = 180, I_2 = 10, I_3 = 2, I_4 = 1,5.$$

Негізгі мәндер  $X_{1,n} = 180, X_{2,n} = 85, X_{3,n} = 17,5, X_{4,n} = 3,25$ .

Факторлардың кодталған мәндерін, жауап функциясының мәндерін есептеу, сызықтық регрессия графикалық тәуелділігін құрастыру үшін EXCEL электрондық кестесін қолданамыз. 3.3-сүретте температура 75°C болғанда шикізаттың орташа ыдырау дәрежесінің уақытқа байланысының графикалық тәуелділігі көрсетілген.



1 – Сызықтық регрессия теңдеуі бойынша тәуелділігі; 2 – эксперименталды зерттеулер нәтижесінде алынған тәуелділік мәндері

Сүрет 3.3 –  $X_1$ -уақыт (τ); Y- шикізаттың орташа ыдырау дәрежесі, температура 75°C, абсолютті қателігі 5-10%

### 3.2 Экстракциялық фосфор қышқылын алу және тазалау көрсеткіштерін анықтау

Қазақстан көп пайдалы қазбалы минералды және басқада шикізаттарының қорына және химия өнеркәсібінің әртүрлі салаларында кеңейту болашақтарына иелі, әлемдегі ең ірі аймақтарының бірі.

Минералды шикізатты ұтымды және кешенді пайдаланған кезде экологиялық проблемаларды шешу қажет. Осы кезеңдегі проблемалардың бірі фосфоритті химиялық немесе термиялық әдістермен бағалы өнімдерге айналдыру болып табылады [10, с. 13; 12, с. 13].

Экстракциялық фосфор қышқылын (ЭФҚ) өндіруі негізгі химия өнеркәсібіндегі ең ірі өндірістердің бірі. Өндірілген фосфор қышқылының негізгі үлесі дигидратты әдіспен өңделетін фосфориттің құрамында 24,5%  $P_2O_5$  кем болмауы қажет. Өңделетін шикізатты сапасына байланысты құрамында 22-32%  $P_2O_5$  болатын қышқыл алуға мүмкіндік береді. Дигидратты әдісі өндірістік тәжірибеде ең дамыған әдістердің бірі болып табылады. Оны жақсарту негізінен процесті қарқындатуға, температура тәртібін (режимін) оңтайландыруға және тұрақтандыруға бағытталған жаңа аппараттық шешімдер қабылдау жолында жүреді. Фосфор қышқылы өндірісінің заманауи дамуы маңызды технологиялық өзгерістерге ұшырауы мүмкін. Сондықтан ЭФҚ алу технологиясына өзгертулер енгізу, сондай-ақ осы процестің тиімді технологиялық көрсеткіштерін зерттеу үрдісті өткізу үшін қажетті қондырғыларды таңдау бүгінгі күні өте өзекті мәселелердің бірі.

Фосфоритті химиялық өндеудің бағыттарының бірі - одан фосфор қышқылын алу үшін кең таралған дигидратты әдісті пайдаланып күкірт қышқылмен ыдырайды. Технологиялық процесті жеңілдету мақсатында ыдырату кезінде пульпаны сусындандыру үшін айналмалы фосфор қышқылын қолданады [10, с. 13; 12, с. 13]. Фосфоритті күкірт қышқылымен ыдыратқанда фосфогипс және газ фазасына фтор  $HF$  және  $SiF_4$  түрінде бөлінеді. Бөлінген фтор газдарын кремнийфтор қышқылына дейін өңдейді.

Экстракциялық фосфор қышқылын алу зерттеулері дигидратты әдіспен жүргізілді. Оны алу үшін баланстан тыс Жаңатас кен орнының кремнийлі фосфориттері пайдаланылды. Технологиялық үрдістің анықталған тиімді көрсеткіштері диссертацияның 3-ші тарауының 3.2 бөлімінде келтірілген. Тәжірибе нәтижесінде алынған экстракциялық фосфор қышқылының құрамы: (сал. %):  $P_2O_5$ -21;  $MgO$ -0,66;  $F$ -1,64;  $Al_2O_3$ -0,19;  $Fe_2O_3$ -0,53;  $SO_3$ -2,28;  $CaO$ -0,2; ерімейтін қоспалар -2,28;  $Na_2O$ -0,19 бар экстракциялық қышқыл алынды.

Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфат-кремнийлі шикізатынан экстракциялық фосфор қышқылын алудың әдісі бойынша тиімді кремнийлі фосфат шикізатын ыдырату коэффициенті-95%; фосфогипсті шаю коэффициенті 98,5-99,0; дигидратты режимді экстракция процесінің уақыты 120-240 мин; экстракция процесінің температурасы-65-80<sup>0</sup>С. көрсеткіштер анықталды.

Алынған технологиялық дигидратты тәртіп бойынша алынған қышқылдың құрамы 3.4-кестеде берілген.

Кесте 3.4 – Баланстан тыс кремний фосфаты Жаңатас мекен жайынан алынған қышқылдың құрамы

Тәжірибе номері	Экстракциялық фосфор қышқылының құрамы, %								
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Е.Қ	F
1	21,8	0,20	0,66	0,19	0,53	2,28	0,19	2,28	1,64
2	20,8	0,22	0,67	0,19	0,54	2,28	0,19	2,28	1,63
3	21,7	0,21	0,66	0,18	0,53	2,29	0,18	2,29	1,64
4	19,8	0,20	0,65	0,19	0,52	2,27	0,19	2,27	1,64
5	20,9	0,20	0,65	0,18	0,54	2,28	0,18	2,28	1,63
6	21,3	0,21	0,66	0,17	0,53	2,28	0,17	2,28	1,64
7	21,2	0,21	0,67	0,18	0,53	2,29	0,18	2,29	1,63
8	19,5	0,225	0,65	0,20	0,52	2,27	0,20	2,27	1,63
9	21,2	0,21	0,65	0,19	0,54	2,28	0,19	2,28	1,64
10	21,8	0,19	0,66	0,19	0,53	2,28	0,19	2,28	1,64
Орташа	21	0,2	0,66	0,19	0,53	2,28	0,19	2,28	1,64

Қаратау бассейнінің фосфориттерінен алынған ЭФҚ құрамында бірқатар қоспалар бар. Олардың негізгілері кремний, темір, алюминий, натрий, калий, магний, кальций, күкірт және фтор қосылыстары [8, с. 13, 12, с. 13]. Қышқылдың қолдану бағытына және шикізат түріне байланысты кремний фосфаты шикізат аталған қоспалардың қайсысынан және қандай жолмен тазартылу керек екендігі ізденушілердің [21, с. 1-5; 22, с. 1-5; 23, с. 3-6] еңбектерінде көрсетілген.

Экстракциялық фосфор қышқылын қолдануын шектейтін ең зиянды фтор қоспалары болып табылады, олар фторидтер мен кремнийфторидтер түрінде ерекшеленді.

Фтор мен фтор қосылыстары экономиканың әр түрлі салаларында қолданылып келеді [24, с. 1-4; 25, с. 1-5; 26, с. 1-5]. Сондықтан ЭФҚ-ын құрамындағы фтор және оның қосылыстарынан тазарту мәселелері өзекті болып табылады. Осыған орай қышқылдан фтордан тұндыру арқылы тазалау мақсатында реагенттер ретінде құрғақ натрий тұздары, натрий тұздарының сулы ерітінділері және натрий тұздарының фосфат ерітінділері пайдаланып зерттеулер жүргізілді.

Біздің ойымызша, ең перспективалы - тұндыру әдісі және құрамында фтор бар қышқылды қыздыру немесе буландыру арқылы газ фазасына бөлу әдісі. Фторды қышқылдан Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> түрінде тұндыру негізгі мақсат болды. Фтордан тазартылған ЭФҚ-ын аммофос өндірісінде пайдалану өте тиімді. ЭФҚ құрамында натрий иондарының болуы фосфор қышқылын аммиакпен бейтараптандыру, кейіннен бейтарапталған қоймалжыңның булануы, аммофосты түйіршектеу және кептіру процестеріне айтарлықтай әсер етпейді.

Экстракциялық фосфор қышқылын фтордан тазалау процесі реактивтердің әрекеттесу уақытына, оны тұндыру жылдамдығына, сілтінің концентрациясы мен температураға байланысты зерттелді. Фторсыздану дәрежесі, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> кристалдарының мөлшері және қышқылдағы Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O және P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> мөлшері анықталды.

Экстракциялық фосфор қышқылын тазарту процесі келесі әдіс бойынша өткізілді: винтті араластырғышпен жабдықталған термостатталған үш мойын колбаға экстракциялық фосфор қышқылының белгілі бір мөлшері құйылды. Содан кейін оған реактивтің есептелінген мөлшері енгізілді. Тәжірибелер 25-70<sup>0</sup>С температура және уақыты 10-60 мин аралығында зерттелінді.

Тәжірибелі сатыда қатты фаза сұйық фазадан 0,06 МПа вакуум астында сүзгілеу арқылы бөлініп алынды.

Тұнбаны сумен шайғаннан кейінгі фильтрат қалдық ерітінді Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O және P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> құрамына талданды.

Процестің тазалау дәрежесі  $\alpha$  төмендегі теңдеу бойынша есептелінді:

$$\alpha = (m_{\text{бас}} - m_{\text{соң}}) / m_{\text{бас}} \cdot 100\% \quad (3.44)$$

мұнда  $m_{\text{бас}}$  – бастапқы қышқылдағы қоспа массасы, г;

$m_{\text{соң}}$  – тазаланған қышқылдағы қоспа массасы, г.

Экстракциялық фосфор қышқылын қоспалардан тазартуға қажетті реагенттердің стехиометриялық мөлшері келесі теңдеумен есептелінеді:



Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> кристалдарының өлшем белгілері фотоседиментометр көмегімен анықталды. ЭФҚ құрамын анықтау үшін дифференциалды фотометриялық, комплексометриялық және жалындық фотометрия әдістері қолданылды.

Қышқылды процестің фторсыздандыру температурасы мен уақытқа тәуелділігі 25-70<sup>0</sup>С, 10-60 мин сәйкесті диапазонында, сонымен қатар тұндырғыш нормасы 140% және натрий тұздарының концентрациясы 6,75% (Na<sub>2</sub>O бойынша) жүргізілді. Зерттеулер нәтижелері 3.5-кестеде және 3.5-суретте көрсетілген.

Кесте 3.5 - Қышқылды фторсыздандыруға уақыт пен температураның әсері. Тұндырғыштың мөлшері-стехиометриялықтан 140%

T, °C	$\tau$ , мин	ЭФҚ құрамы, %			Фторсыздандыру дәрежесі, %	Кристалдардың орташа мөлшері, мк
		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F		
1	2	3	4	5	6	7
25	10	0,539	0,198	0,250	84,22	21,8
25	20	0,561	0,201	0,252	83,01	34,3
25	30	0,604	0,205	0,255	83,02	50,8
25	45	0,607	0,181	0,268	82,41	32,4
25	60	0,512	0,157	0,253	83,92	34,6
40	10	0,607	0,181	0,282	81,71	39,2
40	20	0,606	0,220	0,285	81,67	46,4
40	30	0,604	0,241	0,288	81,62	54,2
40	45	0,608	0,193	0,30	81,54	48,0
40	60	0,610	0,169	0,32	80,85	34,8
50	10	0,600	0,181	0,325	80,32	46,0

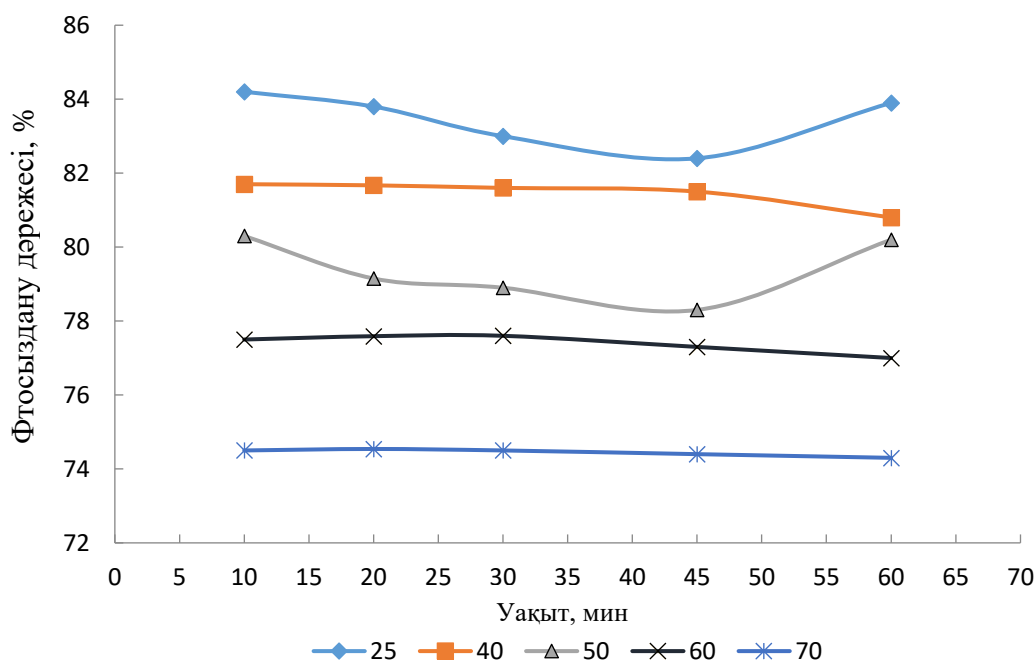


### 3.5-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7
50	20	0,602	0,210	0,331	79,15	49,2
50	30	0,604	0,217	0,33	78,9	53,6
50	45	0,610	,193	0,343	78,32	34,6
50	60	0,613	0,169	0,332	80,22	33,0
60	10	0,604	0,145	0,348	77,54	28,4
60	20	0,607	0,153	0,352	77,59	31,5
60	30	0,609	0,169	0,367	77,63	36,6
60	45	0,619	0,181	0,37	77,35	34,6
60	60	0,620	0,145	0,378	77,02	32,4
70	10	0,604	0,169	0,388	74,56	24,8
70	20	0,610	0,174	0,392	74,54	25,7
70	30	0,614	0,169	0,40	74,53	26,6
70	45	0,615	0,241	0,35	74,42	24,0
70	60	0,618	0,193	0,396	74,34	20,0

3.5-кестені талдауы көрсеткендей, температураның 25-тен 70<sup>0</sup>С-қа дейін жоғарылауы натрий кремнийфторидтерінің ерігіштігінің жоғарылауына, демек, қышқылдағы фтор қалдық концентрациясының жоғарлауына және фторсыздану дәрежесінің төмендеуіне алып келеді. Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> ең үлкен кристалдары 40 және 50<sup>0</sup>С-қа түседі. Олардың орташа өлшемдері сәйкесінше 54,2 және 52,6 мкм құрайды.

3.4-суретте натрий кремнийфторидінің кристалдарының өсуінің температураға тәуелділігі 10, 30, 60 минут уақыт бойынша байланысы көрсетілген. Мұнда қисықтардың максимумы 40-50<sup>0</sup>С температураға сәйкес келеді. Бұл жағдайда кристалдардың өлшемдері 10 мин ішінде 45 мкм, 30 мин ішінде 53-54 мкм, ал 60 мин ішінде ~ 35 микрон құрайды. Айтарлы, кристалдар негізінен «друздар», яғни байланысты кешендер түрінде баяу кристалданады. Жай араластыру кезінде кристалдардың шектеулі өсуімен құрылғының түбіне немесе қабырғаларына, өсіп келе жатқан бірқатар кристалдардың шеттеріне тиген кезде пайда болады деп болжамдауға болады. Кристалды друзалардың пайда болуы негізінен кристалл ядроларының пішінімен, олардың өсетін беткеймен және өсіп келе жатқан бірқатар кристалдардың өзара әрекеттесуімен анықталады. Біздің зерттеулерімізде друзаларды түзілуіне, баяу араластыру процесі және қышқылдағы қоспалар әсер ететіні анық. Температураның 60-70<sup>0</sup>С дейін кристалдардың мөлшерінің жоғарылауы да осы температурада, әлдеқайда аз болуында оларға айтарлықтай әсер етуі мүмкін.

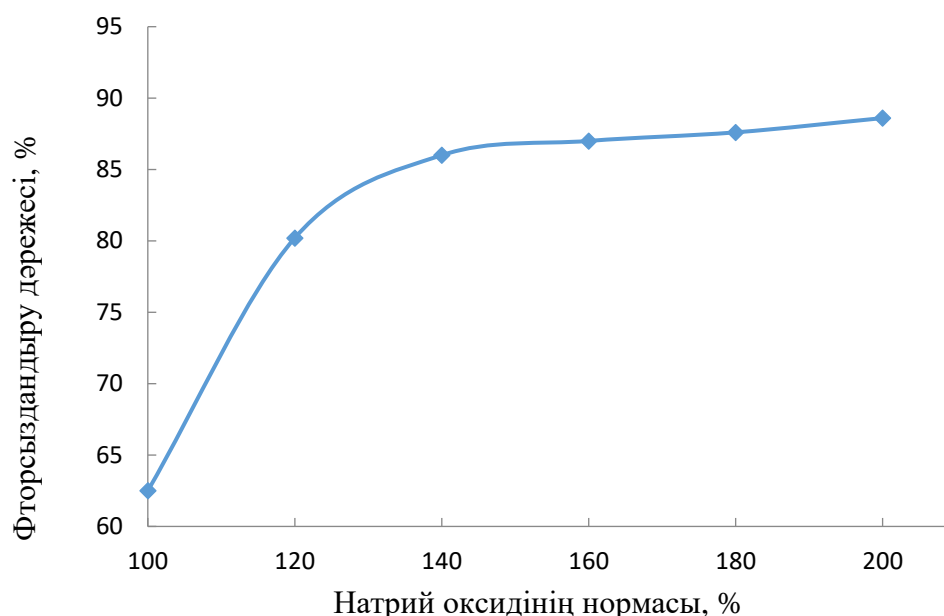


Сурет 3.4 – Фторсыздандыру дәрежесінің уақыт пен температураға тәуелділігі

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$  кристалдарының өсуіне өзекті тұнба қосқаннан кейінгі араластыру уақыты да әсер етеді. Бастапқы кезеңде араластыру уақытының 10-нан 30 минутқа дейін ұлғаюымен кристалдар друз түрінде шөгіп өседі. 45-60 минут уақыт араластыру ішінде кристалдардың бір бірімен соқтығысуына, өсінділерінің бұзылуына және орташа кристалл өлшемдерінің ығысуына әкеледі. Температура  $40^\circ\text{C}$ -да және уақыттың 10-30 минут ішінде кристалдардың орташа өлшемдері 54 мкм дейін жетеді, ал содан соң уақыт 60 минутқа жеткенде кішірейіп 34 мкм дейін кішірейеді.

Ертіндіні ағынының ертіндідегі натрий тұздарының жылдамдығы стехиометрия бойынша 100-ден 200%-на дейін өзгерткенде натрий кремнийфторидін ЭФҚ-нан натрий тұздарының сулы ертінділерімен тұнбалау тұндырғыштың жылдамдығына байланысты жүргізілді. Фторсыздандыру процесінің зерттелу температурасы  $40^\circ\text{C}$ -да және 30 минут уақытында жүргізілген және тәжірибелі температурасына дейін қыздырылған натрий тұздарының сулы ертіндісі анықталып жатқан жүйеге енгізілген. Ертіндінің концентрациясы ізденіс барысында 9%  $\text{Na}_2\text{O}$  (6,7% Na) және 0,35%  $\text{K}_2\text{O}$  (0,29% K) мөлшері алынған. Зерттеулер нәтижесінде анықталынған деректер бойынша натрий тұзының нормалы мөлшерінің ЭФҚ фторсыздану дәрежесіне әсері 3.6-суретте көрсетілген.

3.5-суреттегі талдауы бойынша көрсеткендей, қышқылдағы фтордың қалдық мөлшері 0,6-дан 0,2%-ға дейін төмендеді, ал фторсыздану дәрежесі сәйкесінше 63-тен 88,6%-ға дейін жоғарылады. Яғни натрий тұзы экстракциялық фосфор қышқылының құрамындағы фтор қосылыстарымен жақсы реакцияға түседі, де нәтижесінде ірі кристалдар түзеді.



Сурет 3.5 – Қышқылды фторсыздандыру дәрежесінің натрий тұзының мөлшеріне тәуелділігі

Фторсыздандыру деңгейінің өсуі тұндырғыштың мөлшері 100-ден 140% -ға дейін жоғарылаған кезде байқалады. Тұндырғыштың мөлшерін 200%-ке дейін арттыру ешқандай өзгеріске әкелмейді, себебі экстракциялық фосфор қышқылынан фторды бөліп алу дәрежесін 2,6%-ке ғана артатынын тәжірибе нәтижесінен байқауға болады.

Натрий кремнийфторидінің тұнбалған кристалдарын толқынметриялық бақылаулардың нәтижелері олардың изометриялық, алты бұрышты пішіндердің кристалдары түрінде тұнба түзетіндігін көрсетті. Тұндырғыш  $\text{Na}_2\text{O}$ -ның нормалы мөлшері 100% болған кезде кристалдар түсе бастайды, олардың орташа өлшемі 15,6 мкм тең. 120%  $\text{Na}_2\text{O}$  стехиометриялық нормададан бастап  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  кристалдары жеті бөлек кристалдан жинақталынған друзды кристалдардың агрегаттары түрінде тұнбаға түседі.  $\text{Na}_2\text{O}$  шамасының 120% кезінде кейбір друзалардың өлшемдері 52,5 мкм-ге жетеді, ал натрий кремнийфторидінің жеке кристалдарының өлшемдері 40,0 мкм тең. Тұндырғыштың нормалы мөлшері стехиометриядан 140-тан 160%-ға дейін жоғарылағанда орташа кристалл өлшемдері 50-51 мкм дейін өседі және 78-88 мкм өлшемді друзаларда түзілетіні байқалды.

$\text{Na}_2\text{O}$  стехиометриялы нормалы мөлшері 160% деңгейінде друзалардың өлшемдері басқа нормалы мөлшерімен салыстырғанда сәлде болса өсетіндігі байқалады [99, с. 100-104]. Алайда тұндырғыштың нормалы мөлшері 160% тең жағдайда ұсақ кристалдардың өлшемі 16 мкм 200% дейін яғни 140% нормамен салыстырғанда көптеу болатындығы анықталды. Ерітіндіні натрий тұздарымен стехиометриядан артық қанықтыру, натрий кремнийфторидінің кристалдарының орташа өлшемдері 41,3 мкм дейін кішірейеді. Яғни ерітіндінің аса қанықтылығы пайда болған  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  кристалдардың өлшемдерінің ұсақталуына алып келеді. 3.6-суретте мәліметтерді талдауы көрсеткендей, натрий кремнийфторидінің ең үлкен кристалдарын алу үшін тұндырғыштың

өлшемдері стехиометриялық мөлшерден 20-40% артық болуы керек, бұл кезде фторсыздану дәрежесі шамамен 86% құрайды және қышқылдағы фтордың мөлшері 0,23%-дан аспайды. Құрамында натрий бар ерітіндіні 140% стехиометрия мөлшерінде енгізген жағдайда қышқылдың концентрациясы 2,0-2,5% дейін төмендеген осы кезде қышқыл құрамындағы  $P_2O_5$  құрамы шамамен 19,05% дейін сұйылтылған.

Осы нәтижелер бойынша сілтілі заттардың артық мөлшерде енгізілуі қышқылдағы натрий мен калий иондарының құрамының жоғарылауына алып келеді. Осыған байланысты, фторсызданудың жеткілікті жоғары дәрежесіне тұндырғыштың ең аз шығындары және стехиометриялық нормасы 140% анықталды. Бұл нормалы мөлшер тұнбаға түскен натрий кремнийфторидтерінің кристалдарының ең үлкен өлшемдерінің тұзілуіне әкеледі. Нәтижесінде фторсыздандырылған қышқыл құрамы:  $P_2O_5$  – 19,34; F - 0,23;  $Na_2O$  - 0,77;  $K_2O$  - 0,27 теңдігі табылды [99, с. 100-104].

Экстракциялық фосфор қышқылын буландыру және фторсыздандыру процестерінің зерттеу барысында тиімді көрсеткіштерін анықтау үшін реагент ретінде натрий құрамдас ерітінділер қарастырылды.

Натрий тұзының шоғырының экстракциялық фосфор қышқылын фторсыздандыру дәрежесіне әсері келесідей анықталды: процестің температурасы  $40^{\circ}C$ , тұнбалағыштың нормалы мөлшері 140%, фторсыздандыру уақыты 30 мин және бастапқы қышқылдың мөлшері 60 г.

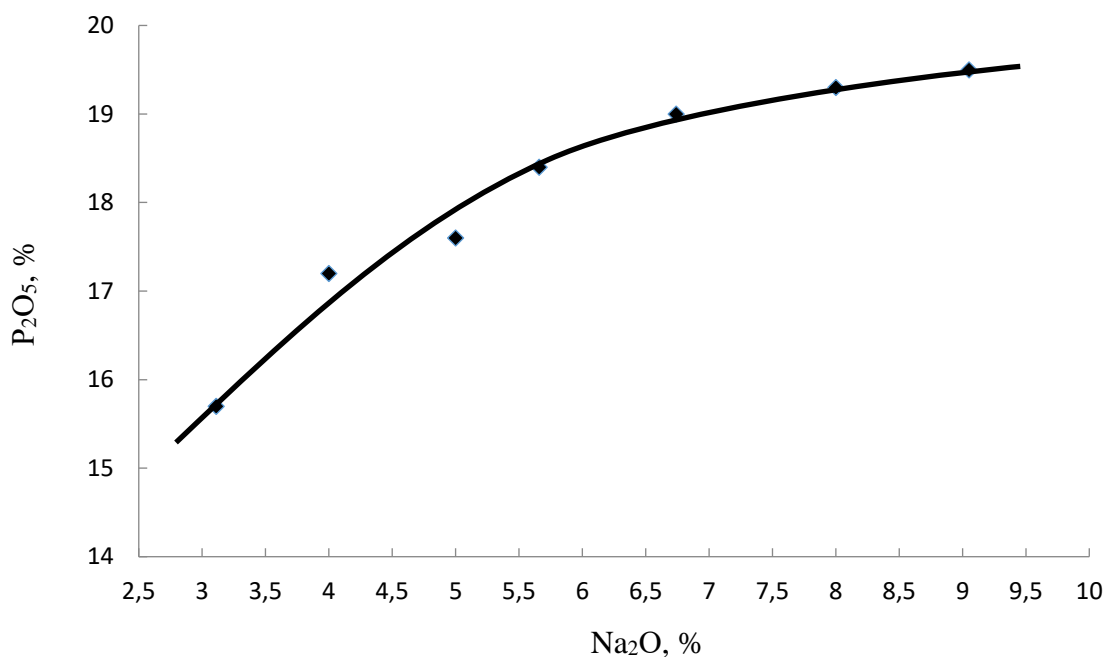
Тәжірибе ізденісте пайдаланылған ерітіндінің шоғырлары 3,11; 5,66; 6,74; және 9,05%  $Na_2O$  тең. Өткізілген тәжірибелерде алынған нәтижелер 3.6-кесте келтірілген.

Кесте 3.6 – Қалған фтор мөлшерінің және экстракциялық фосфор қышқылын натрий тұзының ерітіндісімен фторсыздандырудың сілті шоғырына тәуелділігі

Сілті шоғыры, % $Na_2O$	Сілтінің мөлшері, г	Фторсыздандыру дәрежесі, %	ЭФҚ-н фторсыздандырудан кейінгі құрамы						Кристалл өлшемдері мен мөлшері,	
			F		г	$K_2O$		мкм	%	
			%	г		%	г			
3,11	21,42	87	0,162	0,128	0,404	0,283	0,145	0,116	64	20
									48	50
									28	20
									20	10
5,66	11,76	85	0,225	0,157	0,539	0,375	0,241	0,169	80	60
									52	20
									20	20
6,74	9,88	84,5	0,240	0,163	0,606	0,412	0,241	0,166	88	20
									72	30
									56	20
									24	10
									20	20
9,05	8,79	84	0,25	0,170	0,625	0,425	0,217	0,147	64	20
									48	50
									28	25
									20	5

Келтірілген мәліметтер бойынша экстракциялық фосфор қышқылын фторсыздандыруға ерітіндінің шоғыры айтарлықтай әсер етпейді де ерітіндінің шоғыры 3,11% Na<sub>2</sub>O болған кезде фторсыздандыру дәреже 87% дейін жетеді. Натрий тұзының шоғырын әрі қарай жоғарылату кезінде экстракциялық фосфор қышқылын фторсыздандыру дәрежесі сәйкесінше 85, 84,5, 84,0% төмендеуі байқалады. Себебі, натрий және калийдің мөлшері қышқыл құрамында фтор қосылыс түрінде қалады.

Натрий, калий және P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> шоғырлары фторсыздандырылған фосфор қышқылында тұндырғыштың шоғыры төмендеуіне байланысты азаяды. Осыған орай P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> шоғырының өзгеру тәуелділігі 3.6-суретте көрсетілген.



Сурет 3.6 – Экстракциялық фосфор қышқылының шоғырының натрий оксидінің шоғырына байланысты өзгеруі

3.6-суреттің талдау нәтижесінде натрий тотығының шығыны қаншама көбейсе P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> мазмұнының шамамен жоғарылауы көрінеді, мысалы:

3,11%Na <sub>2</sub> O	15,7% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5,66%Na <sub>2</sub> O	18,4% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
6,74%Na <sub>2</sub> O	19,0% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
9,05%Na <sub>2</sub> O	19,5% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

3.6-суретте көрсетілгендей фосфордың пентаоксидінің мазмұнының ең жоғары шоғыры 19,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-тің ертіндідегі сілтілі Na<sub>2</sub>O тұзының 7-8% мөлшерінде тұрақталады.

### **3.3 Экстракциялық фосфор қышқылын буландыру және фторсыздандыру процестерінің тиімді көрсеткіштерін зерттеу**

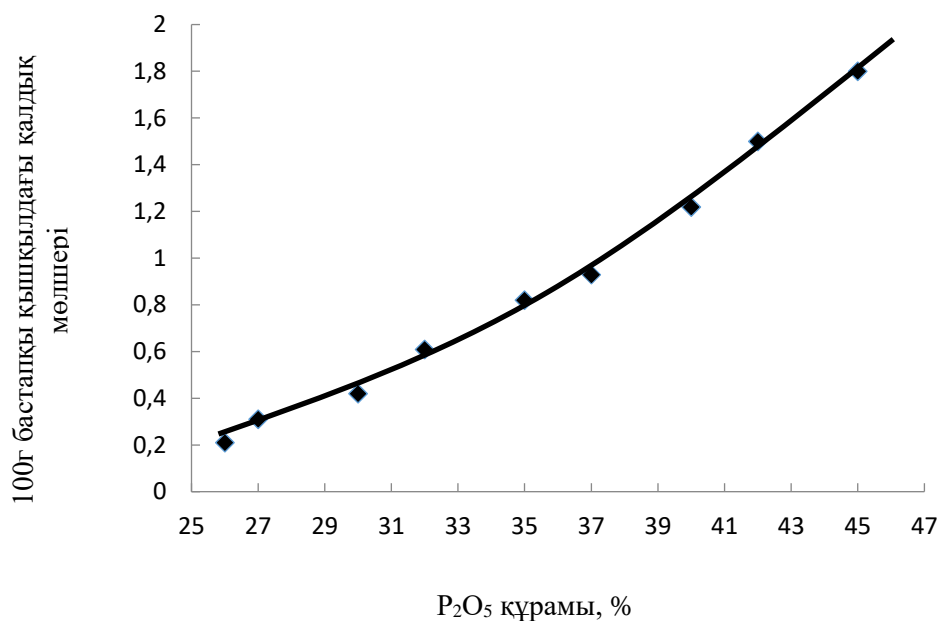
Экстракциялық фосфор қышқылынан тыңайтқыштар алу мақсатында құрамында 40-50%  $P_2O_5$  бар фосфор қышқылын пайдаланылатыны белгілі. ЭФҚ-ның мұндай шоғырына қол жеткізу үшін баланстан тыс кремнийлі фосфориттен алынған экстракциялық фосфор қышқылын буландыру қажет. Экстракциялық фосфор қышқылының лас болуы оны буландыру сатысының күрделі өтуіне алып келеді. ЭФҚ-ның құрамына кіретін кальций сульфаты, магний, темір, алюминий және т.б. қоспалар тұнбаға шоғы булану үрдісіне кері әсерін көрсетуі мүмкін. Құрамында магний ретінде және фтор бар ЭФҚ буландыру сатысында 38-39%  $P_2O_5$  бар қышқыл алуға болады. Осыған орай, экстракциялық фосфор қышқылын буландыру натрий тұзының ( $Na_2O$ ) көмегімен зерттелінген.

Зерттеу әдебиеттік мәліметтерді пайдалан отырып [2, б. 3-38; 3, б. 340-342], тиімді технологиялық тәртіп ретінде жүйедегі қысым 400 мм.сн.бағ және температура 80-90<sup>0</sup>С таңдалынды.

Зерттеудің негізгі мақсаты баланстан тыс фосфат кремнийлі Жаңатас фосфоритінен алынған ЭФҚ-ның және оны буландыру кезінде түзілетін қалдықтың құрамын анықтау болып табылады. Экстракциялық фосфор қышқылын буландыру процестерінің тиімді көрсеткіштерін анықтау үшін тәжірибелік ізденістерінде пайдаланған экстракциялық фосфор қышқылының құрамы келесідей (сал.%):  $P_2O_5$ -23,4,  $MgO$ -1,25, F-1,91,  $Al_2O_3$ -0,19,  $Fe_2O_3$ -0,53,  $SO_3$ -2,56,  $CaO$ -0,2 және Na-0,36.

ЭФҚ фторсыздандыру кезінде пайда болған қалдықтар қышқыл шоғыры 44-46%  $P_2O_5$  жеткенде аз мөлшерлі түзілуі мен өтуі байқалады. Буландыру кезінде түзілген қалдықтың түзілу мөлшерінің өзгеруі 3.7-суретте берілген, ал қышқылдағы фтор мен сульфат ионының қышқыл құрамына қарай өзгеруі 3.6-кестеде келтірілген.

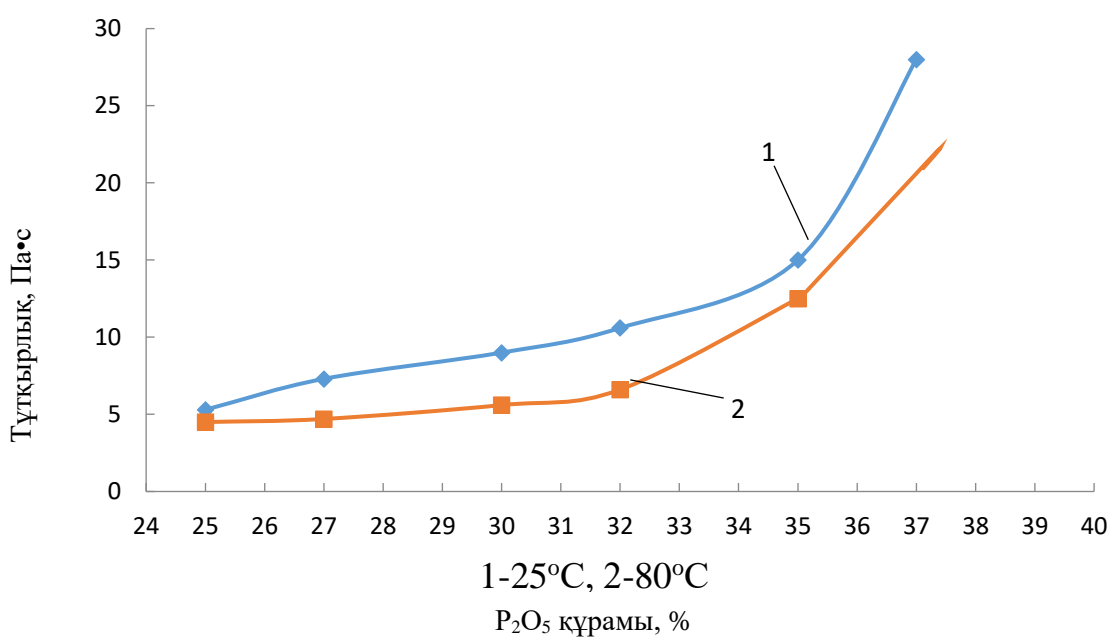
Фтор мен сульфат иондарының өзгеруі сәйкес емес, әртүрлі. Олар натрийкремнийфториді мен магнийкремнийфторидінің әртүрлі ерігіштігімен түсіндіруге болады. Буландыру процесс 80-100<sup>0</sup>С – пен 60-70 мин уақыт аралығында өткізіледі. Буландыру сатысынан кейін алынған қышқылдың құрамындағы  $P_2O_5$  мазмұны 38-40% болуы керек. Буландырылмаған ЭФҚ фторсыздандыру кезіндегі тұнбаның түзілуі [106, с. 4-6] әдебиеттік мәліметтермен салыстырғанда 3,5-4 есе аз мөлшерде екенін байқалынған. Буланған қышқылдың тұтқырлығы мен тығыздығын буландырылмаған қышқылмен салыстырғанда бірдей мәндерге иелігі анықталды.



Сурет 3.7 – Қышқылды буландыру кезіндегі түзілген қалдықтың мөлшерінің өзгеруі

3.7-суретті талдау нәтижесінде қышқылдың құрамындағы P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-тің жоғарылауынан түзілетін қалдықтың мөлшерінің өсуі де байқалады. Қышқылдың құрамы 30%-дан 45% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ке дейін жоғарылағанда қышқылда түзілген қалдықтың мөлшері 0,2 г-нан 1,8 г дейін жоғарылайды. Қышқылдың құрамындағы магний тұнбаға түседі, ал газды фазаға фтор бөлініп шығады да, нәтижесінде оның фторсыздандыру дәрежесі жоғарылайды.

Ертіндіні салқындатқанда қышқылдың тұтқырлығын анықтау өте қиын, яғни ол салқындау кезінде қайтадан тұнбаның түзілуімен байланыстыда оның тәуелділігі 3.8-суретте берілген.



Сурет 3.8 – ЭФҚ шоғырына байланысты тұтқырлықтың өзгеруі

БТК қондырғыдан шығатын тастанды газдың температураға тәуелді ДАФ катаюы 3.8-суретте көрсетілген. Келтірілген тәуелділік бойынша ең төмен катаюдың мәні БТК шығатын тастанды газдың температурасы 95-100°C-тан төмен жағдайда байқалады.

Температура 100°C жоғары кезінде ДАФ ыдырау жылдамдылық дәрежесі жоғарылауы мүмкін. Тастанды газдағы аммиактың мазмұнының көбеюі осы ДАФ түйіршектерінің құрылымы мен қасиеттерінің нашарлауымен байланысты деуге болады. Өндірістік жағдайда жоғарыда көрсетілген 95-100°C БТК-тен кейін шыққан тастанды газдың температурасы. Бұл технологиялық тәртібі бойынша ДАФ өнімін алған жағдайда БТК ішіндегі температураның 450-500 °C тең.

БТК-те дайын өнім алу жағдайында кезеңді ДАФ гранулометриялық құрамының өзгеруімен байланысты дайын өнім және майда ұсақтардың өлшем белгісінің ауытқылығы нәтижесінде өсуі мүмкін. Мұның бәрін пульпаның түйіршектер беттігіне қабаттанып оның өлшемін үлкейтуге немесе пульпаның талшыларынан жаңа майда ұсақты түйіршектердің пайда болуы мен түсіндіруге болады.

Пульпаны белгілі себелеу тығыздығы мен сапалы жағдайда және кептіру тәртібінде түйіршектеу процес тұрақты өтедіде алынатын ДАФ өнімі бір келкілі болып шығады. Айтарлы себелеу кезінде тастанды ірі қайтарымды өнімде (ретурде) тамшылардың бос ұшып түсу ұзындығы үлкейедіде бұл процес пульпадағы майда ұсақты түйіршектерінің пайда болып көбеюіне алып келеді. Белгілі уақытта, тастанды қайтарымда, яғни ретурдің құрамында майда түйіршектердің мөлшері жоғарлайдыда бұл пульпаның тамшыларының бос ұшу арақашықтығын азайтады. Түйіршек беттігінде пульпаның шөгуі мен өсуі белгілі ірілікке дейін қайтадан майда ұсақтардың пайда болуына алып келеді [90, p. 124-125].

Осы тұжырымға байланысты кезеңді тербелістер бойынша бастапқы шикізат тамшысымен дайын өнімінің өлшем белгілік құрамы өзгеріп ретурдың да мөлшері ауытқы болады. Ұсақталған жағдайда ретурдың көбеюі, ал түйіршектердің өлшем белгісі жоғарлаған сайын тастанды қайтарымды өнімнің (ретурдің) азаюы байқалады. Осының салдарынан БТК қондырғыдан шығатын өнімнің тербелісіне тәуелді келесі салқындалу, ұсақтау және тасмалдауы жабдықтардың тербеліс тәртібінде жұмыс істейді.

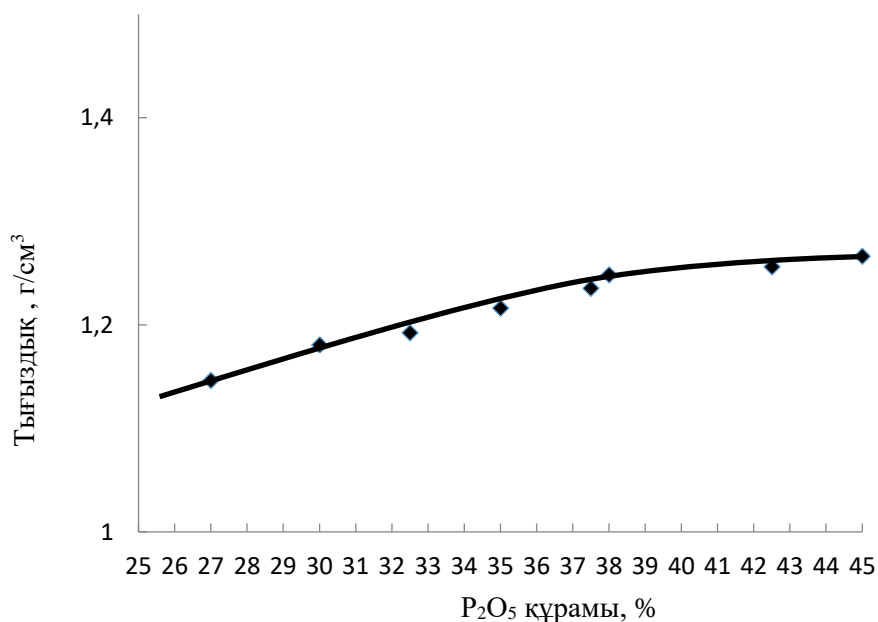
Осы тербелісті процестер түйіршектеу сатысына және ДАФ өнімнің қасиеттеріне әсер жасайды да негізгі өніммен тастанды технологиялық тізбектің басына қайтарымды ретурдың ағындары мен дайын ДАФ сапасы және оның қасиеттеріне мәнді өзгерістерге алып келуі мүмкін.

Осы тербелістерді төмендету (азайту) үшін түйіршектеу мен ДАФ-тың қасиеттерімен сапасын тұрақтандыру жағдайда БТК түсет кристалдату сатысынан өткен пульпаның шихталық құрамындағы майда бөлшектердің шоғырын (концентрациясын) бір қалыпты ұстап тұру қажет. Мұндай жағдайға жету үшін процестің басына түсетін ретурдың сапасын бір қалыпты жасау керек. Осыған байланысты зерттеулер нәтижесінде, яғни ДАФ түйіршектер



диаметрі мен ретурдың мөлшерін алынған тәуелділік мәліметтер жоғарыда келтірілген. Эталон ретінде толық буланған ЭФҚ-дан өңделініп ДАФ алынған.

Фторсыздандырылған ЭФҚ тұтқырлығы өте жоғары, ол оның құрамындағы натрий тұзының артық мөлшерінің болуымен түсіндіріледі. Сонымен қатар қышқыл ыстық кезде қозғалысты болады. Құрамында: F, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO Суытылған қышқылда оның тұтқырлығын анықтау өте қиынға соқтырды. Себебі, суыған қышқылда қайта тұнбаның түсуі байқалады. Соның нәтижесінде қышқыл суғанда оның дәл нақты тұтқырлығын анықтау қиындыққа соқты. Қышқылдың шоғыры жоғарлаған сайын тұтқырлықтың мәні де өседі. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> мөлшері 25%-дан 45%-ға дейін жоғарылағанда сәйкесінше тұтқырлықтың мәні 5,3-тен 32-ке дейін көтерілгенін 3.6-кестеден көруге болады. 3.9-суретте қышқылдың шоғырына байланысты тығыздықтың өзгеруі келтірілген.

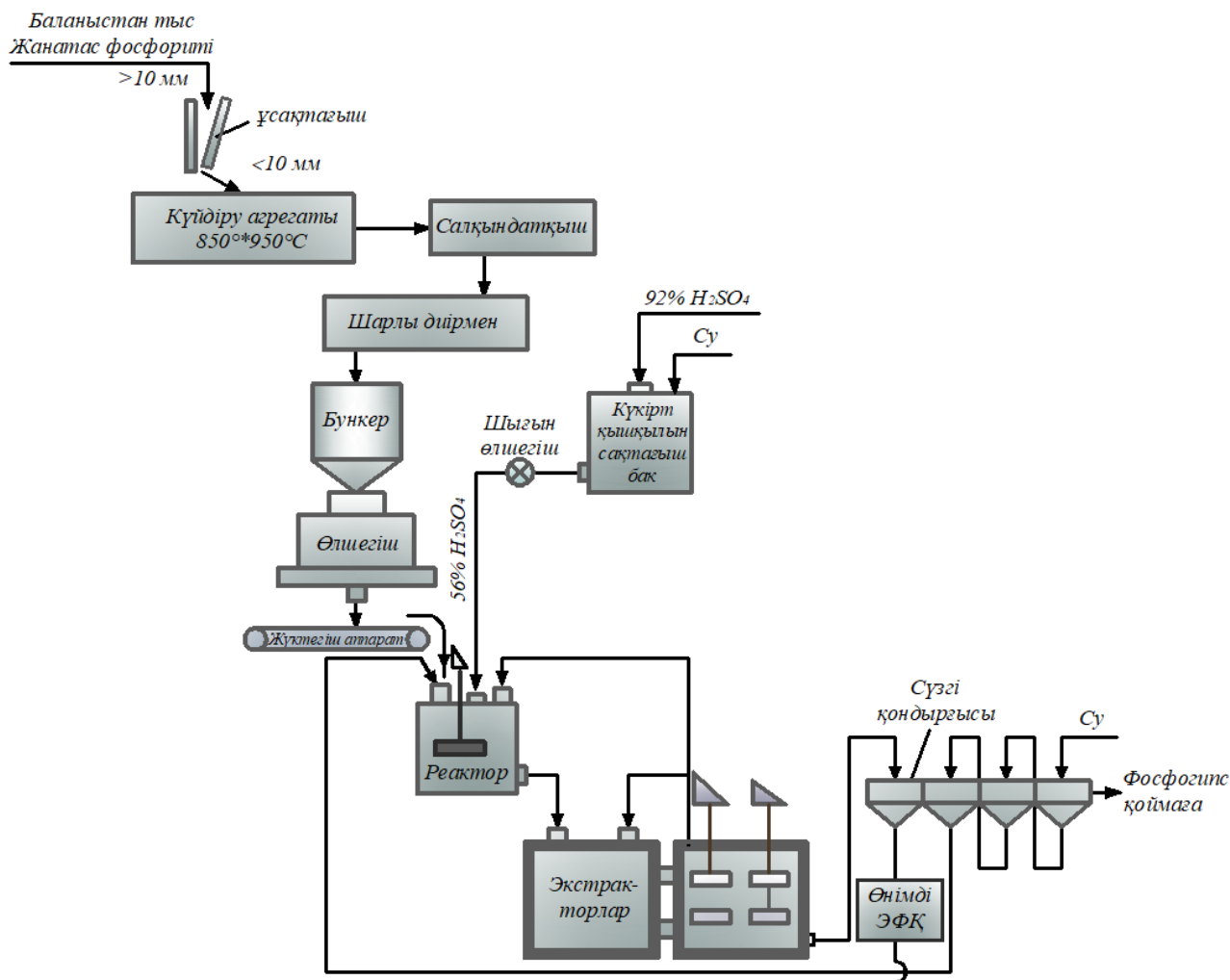


Сурет 3.9 – Буланған қышқылдың мөлшері мен тығыздықтың өзгеру тәуелділігі

Тығыздықтың өзгеруі буландыру процесіне тәуелді деп айтуға болады. Себебі қышқылдың шоғырының жоғарылауы оның тығыздығына да әсер ететіндігі белгілі. Осыған байланысты экстракциялық қышқылдағы P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> өзгеруіне оның тығыздығы да заңды түрінде өзгереді. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> мөлшері 25%-дан 45%-ға дейін жоғарылағанына сәйкес оның тығыздық мәні 1,142-ден 1,254-ке дейін өсуі көрінеді [111, с. 42; 112, р. 47; 113, р. 15; 114, р. 8; 115, р. 3-15; 116, с. 428-430; 117, с. 59-60].

### 3.4 Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен буланған және фторсыздандырылған экстракциялық фосфор қышқылын алу технологиясын әзірлеу

Өткізілген зерттеулер нәтижелері негізінде Жаңатас кен орнының баланстан тыс фосфат-кремнийлі фосфоритінен ЭФҚ алудың технологиялық үлгісі әзірленіп оның көрінісі 3.10-суретте келтірілген.



Сурет 3.10 – Жаңатас кен орнының фосфат-кремнийлі фосфоритінен экстракциялық фосфор қышқылын алудың негізгі технологиялық сызбасы

Баланстан тыс Жаңатас фосфориті жақты ұсақтағыштан (1 поз), өткен соң 850-950<sup>0</sup>С күйдіріледі. Күйдірілген шикізат суытылып (3 поз), шарлы диірменде (4 поз) майдаланады. Майдаланған фосфат шикізаты бункерге (5 поз) беріледі, одан әрі өлшегіш агрегатта (6 поз) өлшеніп шнекті тасымалдағыш (7 поз) арқылы экстракторға (8 поз) келіп түседі. Онда 92,5% күкірт қышқылының есептелген мөлшері және айналымдағы фосфор қышқылы беріледі. Араласқан қоймалжың 30минуттан соң жетілдіру экстракторына (12 поз) айдалады. Экстракторда қоймалжың 2-3 сағат қоюланған соң ленталы вакуум сүзгіде (13 поз) сүзіледі. Пайда болған фосфогипс 3 рет шаймалаудан өтеді. Фосфогипс қалдық ретінде шығады. Оның құрамына талдау жасалған соң

құрылыс саласына жіберіледі. Негізгі фильтрат (ЭФҚ) реакторда (14 поз) жиналады. Содан соң құрамында 51%  $P_2O_5$  бар фосфор қышқылымен реактор (16 поз) араласады. Дайын болған қышқыл аммиакпен екі сатылы аммонизациялауға (17 поз) беріледі. Мұнда 99%  $NH_3$  газы пайдаланылады. Аммонизатордан шыққан газды аммиак абсорберге тазалауға бағытталады. Пайда болған қоймалжың барабанды түйіршектегіш кептіргішке (18 поз) бағытталады. Барабанды түйіршектегіш кептіргішке газ беріледі. Газдың кірердегі температурасы 400-500 $^{\circ}C$ , ал шығарда 80-90 $^{\circ}C$ . Шаң араласып шыққан газ циклонда (21 поз) тазаланады. Содан соң атмосфераға айдалады. Барабанды түйіршектегіш кептіргіште шыққан өнім конусты майдалағышта (19 поз) майдаланады. Майда бөлшектер аппараттың басына қайта қайтарылады. Өнімдік бөлігі жіктеу қондырғысында (20 поз) жіктеліп қораптауға беріледі [104, p. 914-916].

### **Бөлім бойынша қорытынды**

1. Экстракциялық фосфор қышқылын фторсыздандыру бойынша зерттеу барысында процестің тиімді көрсеткіштері: температура, уақыт және тұнбалағыштың нормасы анықталды да нәтижесінде температура 65-85 $^{\circ}C$  уақыт 60-180 мин және тұнбалағыштің мөлшері 85-90% теңдігі табылады.

2. Тұнбалағыштың 120-140% стехиометриядан жоғары шығыны (6,75  $Na_2O$ ). Температураның 40-50 $^{\circ}C$ , және тұндырғыш процесінің ұзақтығы 30 минут жағдайда фторсыздандырылған экстракциялық фосфор қышқылы құрамы (%-бен):  $P_2O_5$ -19,3%, F-0,23%,  $Na_2O$ -0,77,  $K_2O$ -0,27 және фторсыздану дәрежесі 80% дейін болуы анықталды. Мұндай тиімді технологиялық тәртіпте натрий кремнийфторидінің кристалдарының өлшемдері 40-50 мкм теңдігі табылды.

3. Экстракциялық фосфор қышқылын фторсыздандыру процесінде кристалдардың температураны төмендететіні тұрақтанылды, кристалдардың ең үлкен өлшемі 54 микрон, 30 минут араластыру уақытында және 40-50 $^{\circ}C$  температурада қол жеткізіледі және  $Na_2O$  нормасы 140%, ерітінді концентрациясы 6,75%  $Na_2O$  құрайтыны анықталынды.

4. Тұнбалағыштың шығыны мен оның концентрациясының стехиометриядан 200% дейін жоғарылауы экстракциялық фосфор қышқылының фторсыздану дәрежесіне айтарлықтай әсер етпейтіндігі анықталды. Тұнбалағыштың стехиометриясы 160% кезінде кристалдардың өлшемдері үлкейіп 80-88 мкм кристалды друзалардың түзілуі тұрақталынды.

5. Температураны 25 тен 70 $^{\circ}C$  дейін жоғарылауы натрий тұзының ерітіндісі 6,75%  $Na_2O$ , тұнбалауға кететін нормасы 140% болғанда экстракциялық фосфор қышқылының фторсыздандыру дәрежесі 84 тен 74% дейін төмендейтіні анықталынды.

## 4 ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫНДАҒЫ ҚОСПАЛАРДЫҢ ДИАММОНИЙФОСФАТТЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

### 4.1 Тазаланған және буланған экстракциялық фосфор қышқылынан диаммонийфосфатын алу

Диаммонийфосфат (ДАФ) – екі қоректік фосфор және азот элементтері бар шоғырлы жемді ретінде тұздарға жатады да сонымен қатар тыңайтқыш ретінде қолданылуға болады. Жемдік фосфаты және тыңайтқыштан басқа ДАФ-ты тамақ өндірісінде, медицинада саласында және басқа да көптеген өндірістерде қолданылады [99, с. 100-104, 100, с. 42].

Диаммонийфосфатты тек термиялық фосфор қышқылынан ғана емес, сонымен қатар ЭФҚ алуға болады. Ол үшін ЭФҚ екі сатылы тазалау процесінен өткізіледі. Технологиялық үлгінің бірінші сатысында ЭФҚ құрамындағы кальций, кремний, темір, алюминий, ауыр металдар, сирекжер элементтері толығымен түндырылып, фтор 50-60% дейін бөлініп алынуы қажет. Екінші сатысында триаммонийфосфатты кристалдау арқылы фтор, сульфат және хлоридтерден, егер олар бар болса химиялық тазалау жүргізу қажет.

Экстракциялық фосфор қышқылынан алынған диаммонийфосфаттың құрамы жоғарыдағы талаптарды қанағаттандыруы үшін фтордың шектік мөлшері 0,2%, ал мышьяк 0,006% дейін болуы қажет [90, р. 124-125; 98, с. 163].

Жаңатас кенорының баланстан тыс кремнийлі фосфорит шикізатынан дигидратты әдісімен алып тазарту және буландыру зерттеулер жүрісінде ЭФҚ қолдануы ұсынылады бастапқы қышқылдың химиялық құрамы 3 тарауда 3.1 бөлімде көрсетілген.

Қоспалар мен фтордан тазаланған және буланған қышқылды араластырғышпен жабдықталған реакторда анықталған молярлық қатынас  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4(\text{МО})$  аммиакты сумен бейтараптандырылады. Реакторда қоймалжың пайда болған буландырып түйіршектеу қондырғыда түйіршектеледі де түйіршектерді түрлі кептіру пештерде кептіреді. Кептірілген ДАФ-тың химиялық құрамына талдау жасалады [106, с. 1-6; 107, с. 10-16].

Баланстан тыс кремнийлі фосфориттерден алынған шоғырсыз ЭФҚ алынатын ДАФ өңдеу процесінен кейінгі өнімді жемдік ДАФ-тың химиялық құрамы мен технологиялық көрсеткіштеріне теріс әсер етуі мүмкін.

Осыған орай шоғырсызданған ЭФҚ-дан нормативті-техникалық шарттарға сәйкес MeCT-4204, ДАФ өндірістің үрдісінің технологиялық параметрлерінің мәнін білу өте маңызды.

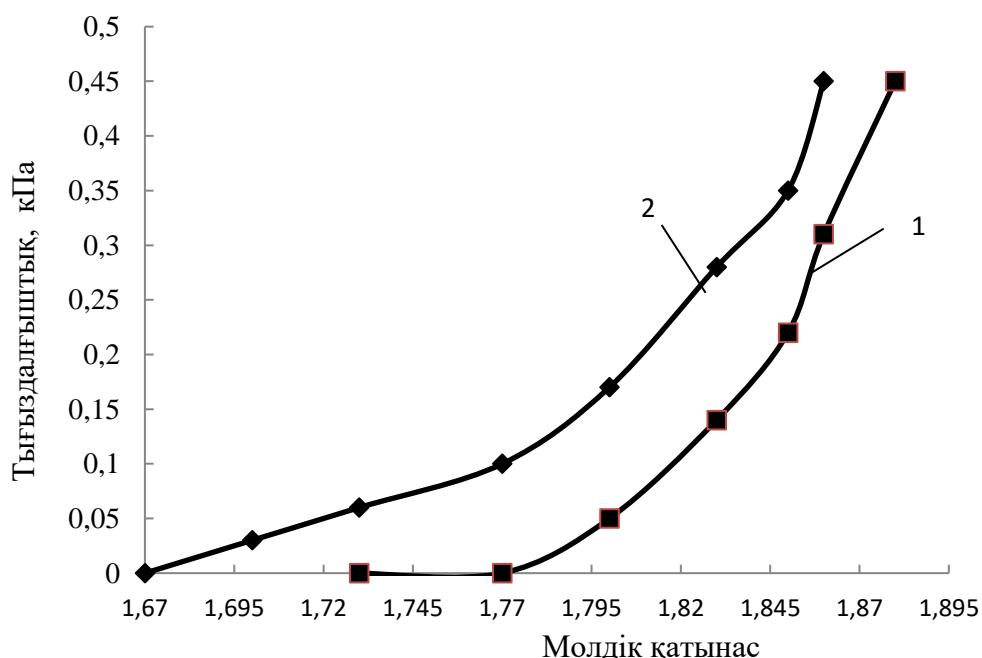
Технологиялық жүйенің өнімділігі, энергоресурстардың меншікті шығымдары мен өнімнің өзіндік құнынан бөлек, тыңайтқыштардың қасиеттеріне әсерін тигізеді де ағымдағы ЭФҚ шоғыры маңыздылы. Сонымен қатар қоймалжыңдағы және сәйкесінше дайын өнімдегі  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  мольдік қатынасты (МК).

Бейтараптандыру сатысындағы қоймалжыңның максималды жылжымалығын есепке ала отырып, мольдік қатынасының (МК) тиімді мәні

1,4±0,05 тең болған жағдайда бейтараптандыру екінші сатысындағы және дайын өнімдегі МК тиімді мөлшері басқа да факторлармен қатар тыңайтқыштардың физикалық қасиеттерімен де анықталады.

3.2 тарауда айтылғандай тыңайтқыштарды және олардың ішінде ДАФ алу үшін ЭФҚ-дағы  $P_2O_5$  мөлшері 40% жоғары болуы қажет. Осыған байланысты баланстан тыс Жаңатас фосфат кремнийлі шикізаттан дигидратты әдісімен алынған құрамында 21%  $P_2O_5$  бар қышқылды буландыру сатыдан өткізуіміз қажет. Осы мақсатпен алынған ЭФҚ бір бөлшекті мөлшерін технологиялық үлгі бойынша ұсынылып жатқан реакторына жіберіледі де оның технологиялық үлгісі келесі 4.1-суретте келтірілген.

БТК қондырғысы бар сызба 5.1-сурет бойынша Жаңатас кенорынан алынған баланстан тыс фосфоритті шикізаттан алынған тазаланған және буланған ЭФҚ қоспаларынан өндірістік-сынақ тәжірибелерінен алынған ДАФ үлгілерінің тығыздығы зерттелді де алынған нәтижелер 4.1-суретте көрсетілген. 4.1-суретті талдауы бойынша тығыздалғыштың ең төменгі мәні МК~1,7 сәйкес.



1 - H<sub>2</sub>O-0,6%; 2 - H<sub>2</sub>O-0,7%

Сурет 4.1 – ДАФ тығыздатылған тыңайтқыштың әртүрлі ылғалдылық мәніндегі мольдік қатынасына  $NH_3:H_3PO_4$  (МК) тәуелділігі

Қоймалжындық  $NH_3:H_3PO_4$  қоспаның мольдік қатынасы 1,75 жоғары болған жағдайда оның ылғалдылығы мен аммоний фосфатының ерігіштігі төмендейді де түйіршектердің майда ұсақтарының мөлшері жоғарылайды. Бұл түйіршектер өте кристаллизацияланбаған, яғни олардың пайда болатын тамшылардың көлемі түйіршектің бетіндегі үлдірікші қаптамадан үлкен және түйіршектер осыған тәуелді көп жағдайларда амфотерлі болуы мүмкін [4, с. 12; 107, с. 10-16].

Осыған және әдебиеттік мәліметтер бойынша майда ұсақты

түйіршектердің БТК (барабанды түйіршектеу кептіргіш) болу уақыттың аздығымен жылу тасмалдағыш агенттен майда уақтарды алып шығуына тәуелді олардың ірі түйіршектерден мөлшері аздау. Майда түйіршектердің аздау болу себебіне БТК ішкі конструкциялық ерекшеліктерінде әсер етеді.

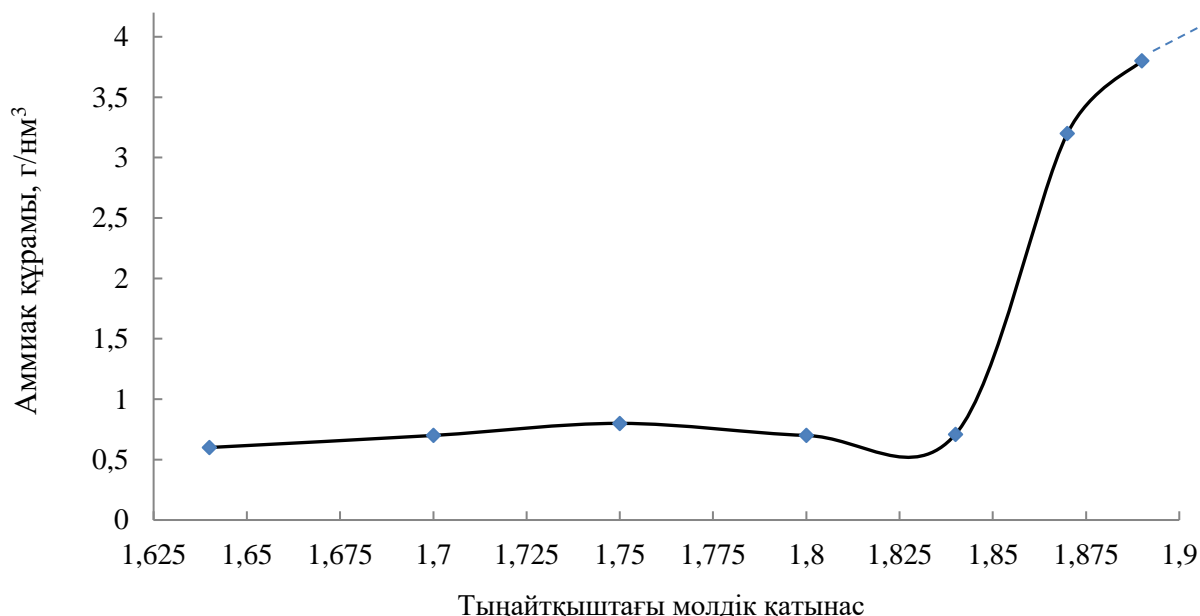
Қатынастың мөлшері 1,8 жоғары жағдайда диаммонийфосфаттың түйіршектеу және кептіру кезінде ыдыратылуына алып келіп соғадыда түйіршектердің құрылымын бұзады.

Мөлдік қатынас өлшеміне бейтараптандыру, түйіршектеу және кептіру сатыларында газды фазаға бөлінетін аммиактың мөлшері де әсер етеді. Өнімдегі мөлдік қатынас бірінші тазалау сатысынан кейінгі барабанды кептіргіш түйіршектегіштен бөлінуші газдардың құрамындағы аммиак мөлшері анықталған және нәтижелер 4.2-суретте келтірілген.

Осыған байланысты олардың кәуешектігі жоғарылап су тұзды кешендердің енуіне жол бередіде ДАФ қоймаларда сақтаған жағдайында бір біріне түйіршектерін тығыздалу жабысқыштық әсерін жоғарылатады.

Егер қоймалжынды  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  қоспаның молдік қатынасы 1,65 төмен болған жағдайда ДАФ сапасы төмендеген азоттық мөлшері нормативті техникалық құжаттарға сай келмей шектіктерден шығын кетеді, алынып жатқан тыңайтқыштың физикалық қасиеттеріне әсер етіп кристалдану үрдісін тежеленуі жабысқыш көрсеткішін жоғарылатады.

Барабанды түйіршектеу кептіргіштен шыққан тастануы газдың бірінші тазалау сатысынан кейін алынған сынақтағы аммиактың мөлшері анықталып оның нәтижелері 4.2-суретте келтірілген.



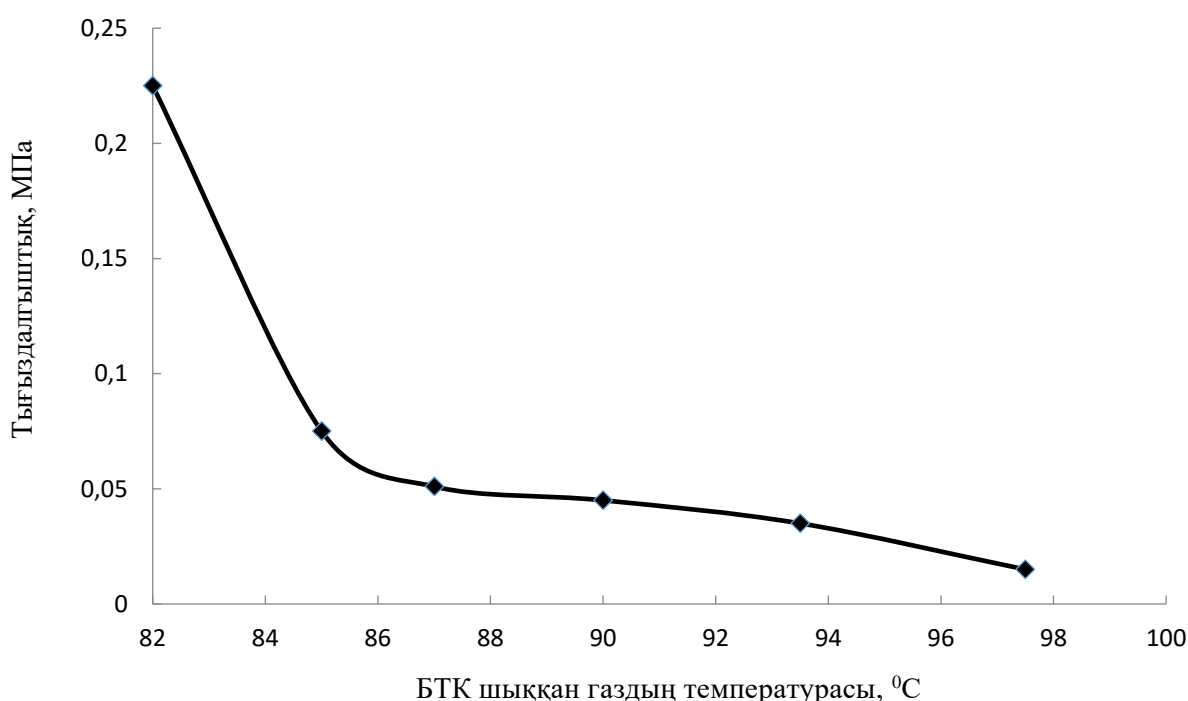
Сурет 4.2 –  $\text{NH}_3$  құрамының ДАФ тыңайтқышындағы молдік қатынасына тәуелділігі

4.2-суреттегі тәуелділік мәліметтері бойынша, өнімдегі аммиак құрамының төмендеуіне байланысты ДАФ мөлдік қатынас көлемі  $\sim 1,7$  ұстап тұру қажеттілігін көрсетеді. Яғни 1,85 бастап аммиактың құрамы тыңайтқышта

жоғарлауы анықталады.

Барабанды түйіршектеу кептіргіште баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен ДАФ физикалық қасиеттеріне, тыңайтқыштардың кебуі мен түйіршектенуіне температура да елеулі әсер етеді. Осы көрсеткіштің өлшеміне орай дайын өнімнің ылғалдылығы ғана емес, түзілетін түйіршектердің құрылымы да анықталады. Барабанды түйіршектегіш кептіргіштен шығудағы газ температурасын төмендеткенде түйіршектердің беріктігі төмендейді және ДАФ тығыздалғыштығы артады.

Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған ДАФ тығыздалғыштығы барабанды түйіршектегіштен шыққан өнімнің түйіршекті құрамы мен оның құрамындағы ылғалға байланысты әртүрлі температураға байланысты зерттелінді (4.3-сурет).



Сурет 4.3 – ДАФ тығыздалғыштығының БТК шыққан газ температурасына тәуілділігі

Баланстан тыс Жаңатас кремнийлі фосфориттерінен алынған ДАФ өнімнің ғалымдардың [121, 122] еңбектерінде келтірілген мәліметтер бойынша тығыздалғыштың ең аз мәні барабанды түйіршектегіш кептіргіштен шыққан газ температурасы 95-100°C аралғында 0,015 тең екенін байқауға болады. Егер температураны 100°C арттыратын болсақ, ДАФ ыдырау дәрежесі мен жылдамдығы артып, аммиактың тыңайтқыш құрамынан бөлінуінен әкеліп соғады. Сонымен қатар алынған өнімнің түйіршек құрамы мен сапасына әсер етеді. Шығып жатқан газдардың температурасы (95-100°C) ДАФ алу кезіндегі пешке келіп жатқан газ температурасына (400-500°C) сәйкес келеді.

Барабанды түйіршектегіш кептіргіш тыңайтқыштарды түйіршектеу мен кептіру кезінде шихтаның түйіршекті құрамының кезеңді өзгеруі, сонымен

байланысты дайын өнім мен ретур санының да өзгеруі ықтимал.

Барабан түйіршектегіш кептіргіш түйіршектегенде бар түйіршектердің бетінде пульпаның қабаттануымен қатар, пульпа тамшыларынан жаңа ұсақ түйірлердің өсуі де орын алады. Қоймалжың белгілі бір сапасы және шашырауында, сонымен қатар кептіру тәртібінде, түйіршектену үрдісі тұрақты. Бірақ қоймалжың аса ірі ретурда шашыратқанда тамшы бос ұшуының көлемі ұлғаяды, бұл ұсақ түйірлердің түзілуіне алып келіп соғуы мүмкін.

Нәтижесінде уақыт өткен сайын ретурдағы ұсақ фракцияның құрамы артады, бұл бүркенгіштің тығыздалуына әкеп соғады, тамшының бос аралығының ені қысқарады, беткі қабат бойынша түйіршектің ірілігінің өсуі басталады, түйіршектердің іріленеді және олардың жетерліктей ұлғайғанында тамшылардан ұсақ фракцияның түзілуі қайта басталады [101, с. 42]. Мұның барлығы шихта мен дайын өнімнің, сонымен қатар ретур санының периодты ауытқуын білдіреді. Осы орайда, ұсақтау кезінде ретурдың саны артса, ірілету үрдісі кезінде, керісінше, кемиді. Соның салдарынан, барабанды түйіршектеу кептірігіштен шыққандағы шихта саны, шашу-уату және суыту қондырғыларының торабы, сонымен қатар тасымалдау құралдары да ауытқиды, бұл қондырғының белгілі уақытынан бұрын істен шығуына алып келіп соғуы мүмкін.

Бұл үрдістер түйіршектенуге және алынатын тыңайтқыштардың сапасына әсер етеді. Үрдістің осындай жұмыс жасауында негізгі ағымдармен қатар (ретур, дайын өнім), тыңайтқыштың сапалық көрсеткіштері мен қасиеттері де едәуір ауытқуға ұшырайды.

Осы ауытқулардың азайту, түйіршектену үрдісін реттеу, ДАФ қасиеті мен сапасына тұрақтандыру үшін шихтада толық кристалдану циклын өткен ұсақ бөлшектердің тұрақты шоғырын қамтамасыз ету қажет. Бұған сыртқы ретурды саны мен сапасын тұрақтандыру арқылы жетуге болады.

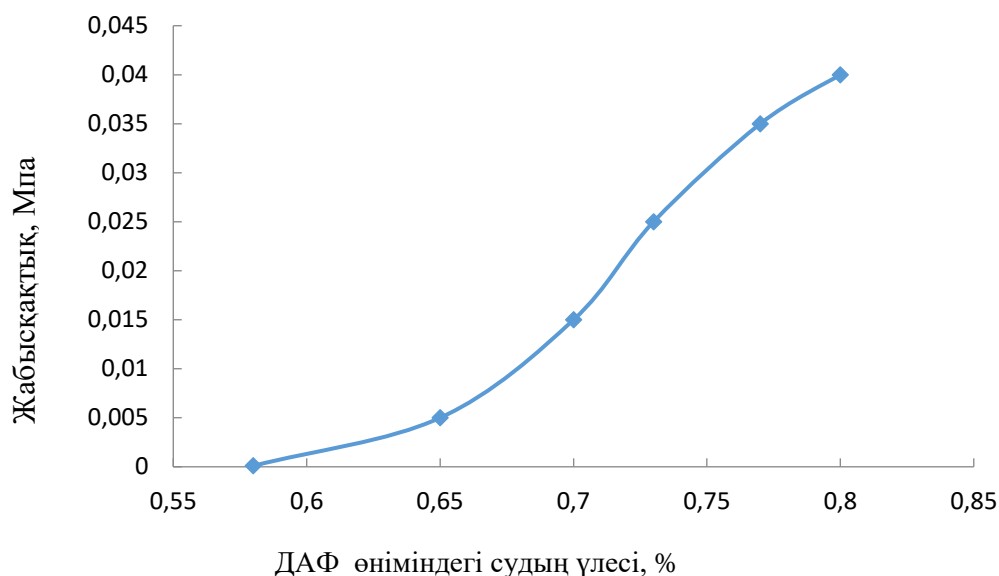
Тыңайтқыш тығыздалғыштығы олардың ылғалдылығына да байланысты, бұл әдеби мәліметтерден белгілі [101, с. 42]. Тыңайтқыштағы ылғал мөлшерінің артуымен тығыздалғыштық айтарлықтай көбейеді. Әсіресе беткі қабаттағы ылғал мөлшерінің маңызы зор. Аталмыш жұмыста ылғал мөлшері әртүрлі буланбаған ЭФҚ алынған ДАФ өндірістік үлгілерінің тығыздалғыштығы зерттелді, нәтижелері 4.4-суретте келтірілген.

Әдебиеттік мәліметтер бойынша [123-131] толық буланған ЭФҚ-дан алынған БТК-тен шыққан ДАФ өнімдерінің эквиваленттік диаметрі 3,1-3,2 мм құрауы керек ретурдың қайтармалық дәрежесі 2-2,5-ке тең. ДАФ-тың құрамындағы ылғалдың мөлшеріне тәуелді қаншама оның мазмұны жоғарылау болса соншама өнімнің ылғалданып бір-біріне жабысып қатаюы артабереді, әсіресе үймелі тыңайтқыштың беттік қабатында.

Осы мәліметтерге сүйене отырып баланстан тыс Жаңатас мекенжайының кремнийлі фосфатты шикізаттан алынған ЭФҚ-дан буланбаған және буланған қышқылдың қосылысынан алынған ДАФ-тың құрамындағы ылғалдық (мольдік қатынас 1,72-1,76) мөлшеріне тәуелді ылғалдылығы 0,65-0,8 тең. Егер ылғалдылықтың мәні 0,8%-дан жоғары болса түіршіктер бір-біріне жабысып



қатайып қалуы мүмкін. Тиімді ылғалдылықтың зерттелген анықталуы 4.4-суретте келтірілген.



Сурет 4.4 – ДАФ-тың жабьсақтығының құрамындағы судың үлесіне байланыстылығы

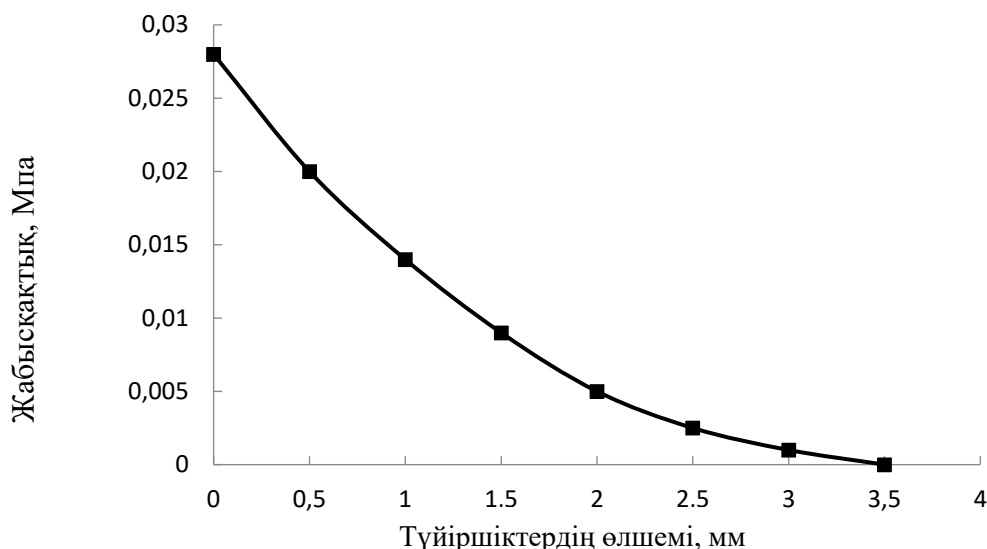
Тәуелділікті талдай отырып келесі тұжырым шығаруғы болады:

Буланған және сысыздандырылмаған [132-137] ЭФҚ-дан алынған ДАФ құрамында 1,8% көп судың мөлшері болмауы керек. Мұнда буланбаған ЭФҚ мөлшері  $P_2O_5$  бойынша 70% құрау керек және де дайын өнімнің ылғалдылығы 0,65-0,7% жоғары болмауы қажет. Бұл мәндерден ДАФ құрамында жоғары болса оның қатайып қалу дәрежесі арта береді де өнімнің физикалық қатаюы бойынша қасиеті шектен шығып кетеді.

Ылғалдылық пен қатар ДАФ өнімнің түйіршектік өлшемінде әсер жасайды. Неге десек өнімнің шашылуы, жабьсып қатайып қалуы майда ұсақтардың мазмұны да осы физикалық кері қатып қалу көрсеткішті арттырады.

Кептірілген тәуелділікті талдау бойынша, қаншама өнімнің ірілігі жоғарыласа соншама ДАФ өнім түйіршектердің бір-біріне жабьсып қатайып қалу көрсеткіші төмендегенін айтуға болады.

4.5-суретте көрсетілген мәліметтердей, ДАФ рұқсат етілген нормативті техникалық құжатта көрсетілуі бойынша ылғалдық деңгейі 1,8%, буланған және буланбаған ЭФҚ алынған осы тыңайтқыштағы буланғанның мөлшері (~70%  $P_2O_5$  жалпы) болатын, шамамен 2% фтор болуы қажет болса да, тыңайтқыштың физикалық қасиеттерін қажетті деңгейде ұстап тұру үшін ылғалдылық мөлшері 0,7% болуы керек. Түрлендіруші қоспаларды қосу арқылы тыңайтқыштың физикалық қасиетін және түйіршектердің беріктігін жақсартқанда ДАФ-ғы судың мөлшері 1,0% және одан жоғары болуы мүмкін.



Сурет 4.5 – ДАФ нормативті техникалық құжаттарына сәйкес ылғалдылық пен жабысқақтылығының деңгейі

ДАФ түйіршектік өлшем белгілері де оның тығыздалуы әсер етеді. Жүргізілген зерттеулер бойынша түйіршек өлшемі 2 мм аз ДАФ түйіршектерінің тығыздалуы 2 мм асатын түйіршектердің тығыздалуы 1,8-4,4 есе көп. Сондықтан фракция құрамы 2 мм болатын түйіршектер дайын ДАФ өнімінде 5% аспайды. Ұсынылатын 2-5 мм фракция құрамы - 95% тең.

Технологиялық жүйенің өнімділігі (ТЖ) үлкен маңызға ие, өйткені газды тиімді тазартуды және сіңіру сұйықтығын толық өңдеуді болжаған кезде процесті жабық (тұйық) схема бойынша жүргізуге мүмкіндік беретін белгілі бір мәннен төмен болмауы керек [138, 139]. Тәжірибе жүзінде де, есептеу арқылы да бұл жағдайларда технологиялық жүйенің (ТЖ) ең аз жүктемесі (өнімділігі) шамамен 35 тонна/сағ анықталды. Төмен жүктемелерде жұмыс істегенде, пайдаланылған газдарды ШМК стандарттарына сәйкестікті қамтамасыз ететін қажетті деңгейге дейін тазарту және ағынды суларды схемадан қоспай, абсорбциялық сұйықтықты толығымен өңдеу қиын болады.

Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен ДАФ өнімін алғанда диссертациялық жұмысты орындау кезінде аммиактың газды фазаға бөлінетін бөлігін сіңіріп алуға жеткілікті қышқыл шығымын ескере отырып, өнімділікті есептеу әдістемесі жасалған болатын. Барабанды түйіршектеу кептірігіш ылғал, аммиактың жылдам өтімі және оған пропорционалды қышқыл шығымы, яғни өнімділік жылу өткізгіш шығымы арқылы байланысқан. Өңделген кептіргіш агенттің (ӨКА) шығымы мен технологиялық қажетті, яғни шығарылатын өнімге тең, аммиак мөлшеріндегі абсорбцияға түсетін аммиактың абсолютті санын анықтайды. Осы тораптағы қышқыл аммонизациясы аммоний фосфаттарының өндірісінде мольдік қатынасы  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4=0,4$  дейін жалғасады. Бұдан қышқылдағы әрекет етуші белсенді зат пен дайын өнім бойынша өнімділік есептеледі. Кейбір жағдайларда, мысалы, кептіргіш агентте шаңның азаюы немесе қышқылдағы қоспа заттардың төмендеуі кезінде абсорбциядағы аммонизацияны  $\text{MҚ}>0,4$  дейін жалғастыруға болады. Алайда өнімділік

шығымын есептеу қатары өзгеріссіз қалады, ал қышқылдың артық шығымын бейтараптандырудың алғашқы сатысына жібереді, мысалы жылдамдатқыш аммонизатор-буландырғышқа (ЖАБ).

Тыңайтқышты аммоний фосфатын ЖАБ-ТР-БТК сызбасы 5 тараудағы 5.1-сурет бойынша баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған ДАФ өндірудегі негізгі технологиялық параметрлерді есептеу әдістемесі келесі бірізділік бойынша жүзеге асады да оның технологиялық көрсеткіштері 4.1-кестеде келтірілген.

Кесте 4.1 – ДАФ алудың технологиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштердің аталуы	Мәні
Тыңайтқыштың кептіргіште жүріп өту жылдамдығы, м/с	1,9-2
БТК шығатын газ температурасы, °С	90-110
БТК кіретін газ температурасы, °С	400-600
БТК газдарындағы аммиак шоғыры, г/нм	13-17

1. Баланстан тыс Жаңатас фосфориттен алынған экстракциялық фосфор қышқылынан өңделінген диаммонийфосфат «жылдамдылықты бейтараптандырғыш аммонизатор муржалы реактор-барабанды түйіршектеу кептіргіш» технологиялық тізбекті бойынша өңделетін өнімді үлгісінің негізгі көрсеткіштері келесі кезектілікте өткізіледі:

Бастапқы шикізатына ірілігі және муржалы елитордың жүк түсетін сүйемелі сакиналы қуындысындағы іс жүзінде мүмкіндік алып кетулік бойынша жылу тасмалдағыштың ең жоғары жылдамдылығы анықталады. Түйіршектерге өзекті орталықтар емес бөлшектерді алып кету жылдамдылығын біле отырып, мысалы минералды тыңайтқыштарға  $V_{\text{алып кету}} = (1,9-2,0)$  м/с, және БТК диаметрін жылутасмалдағыш агенттің барабанды агрегаттың толық қиындылығына мүмкіндік жылдамдылығын және берілетін оның  $Q$  шығынын анықтаймыз, мұнда  $Q = a_{\text{ауа}}$  мен ылғалдық толық буланып шығуы. Әдеттей технология бойынша барабанды түйіршелектеу кептіргіште тастанды ауаның температурасы 90-100°С тең.

Бұл температурада экстракциялық жағдайда қызмететіп шыққан кептіргіштің (ҚШК) талап бойынша сапалы өнімдегі ылғалдан мөлшерін анықтаймыз ( $d_2$  кт/кт кету ауаға).

Осы келтірілген мәліметтерді еске ала отырып муржалы реакторға үрлеуге берілетін кету ауаның мөлшерін келесі теңдіктен табуға болады:

$$d_2 * G_{\text{кету ауа}} + G_{\text{к.а}} = \rho * Q_{\text{ауа}} \quad (4.1)$$

мұнда  $\rho$ -ауаның  $t$  және  $d_2$  кезіндегі тығыздығы кт/м<sup>3</sup>

2. Бастапқы атмосфералық ауаның  $d_1$  ылғалдылығының мөлшерін еске ала отырып оның мөлшерін келесі теңдіктен анықталады:

$$G_{\text{атм}} = (1 + d_1) * G_{\text{кету ауа}} \quad (4.2)$$

1. Барабанды түйіршектеу, кептіргіштен.
2. Қызмететіп шыққан кептіргіш агенттің құрамындағы ылғалдық мөлшерін келесі формула арқылы табылады.

$$G_{\text{ылғал}} = d_2 * G_{\text{кету ауа}} = \text{кг/сағ} \quad (4.3)$$

3. Жылдамдылықты буландырғыш аммонизатор мен абсорбцияда буланып шыққан ылғалдық мөлшерін химиялық реакциясының бөлініп шыққан жылу мен сіңірілген аммиактың балансынан анықталынады. Бұл жағдайда осы агрегаттарда мүмкіндік аммонизациялануға берілген дәрежесі еске алу керек.

4. Пульпаның қайнау және кептіру температураларында алынатын дайын өнімнің қасиеттері бойынша БТК және ЖБА-лардағы аммиактің тепе-теңдік мөлшері анықталады.

5. Өнеркәсіптік жағдайда ДАФ ЖБА және БТК агрегатында өндіргенде газдағы аммиактың мөлшері келесі мәндер арқылы табылады.

$$\text{ЖБА-дан } G_{\text{NH}_3} = (35 - 4) \text{ г/нм}^3.$$

$$\text{БТК-тен } G_{\text{NH}_3} = (13 - 17) \text{ г/нм}^3.$$

Абсорбцияға жалпы жіберілетін аммиактың мөлшері 2 және 3 позициялар арқылы есептелінеді.

6. Экстракциялық қышқылдың мүмкіндік бейтарту дәрежесін 100% әсерлі зат бойынша абсорбция сатысына түсетін қышқылдың шығынын анықтау. Экстракциялық қышқылдың шығыны бойынша технологиялық үлгінің өнімділігін (құаттылығын) есептеу.

7. Муржалы реакторда реакцияға түскен аммиактың мөлшерін ЖБА және БТК-дан кейін абсорбцияға түсетін аммиакпен оның дайын өнімнің құрамындағы мөлшерлерінің айырмашылығы арқылы анықталады.

Муржалы реактордағы (МР) аммонизация жылуы арқылы буланып шыққан судың мөлшерін МР жылулық балансы арқылы анықтайды.

8. Отынды жаққан кезінде шыққан ауаны есепке алмаған кезде қызметтен шыққан кептіргіш агенттің құрамындағы ылғал менен, МР-дан буланып шыққан айырым нәтижесі бойынша отындық және БТК-ке кіретін (түсетін) жылутасмалдағыштың температурасы есептелінеді.

9. Технологиялық жүйеге түсетін экстракциялық қышқылдың бастапқы шоғыры қышқылдағы әсері заттың мөлшерінің осы заттың жинақтысы мен буланған судың мөлшеріндегі қатынасы ретінде есептелінеді (2 және 3 пунктке қара).

Егер технологиялық бойынша абсорбциялауға аспирациядан соң және БТК-тің абсорбиялы екінші сатысында су қолданса, бұл жағдайда жоғарыда аталған қатынастың бөлгіштегін осы судың мөлшеріне кеміту (азайту) қажет.

Диаммонийфосфат шығаратын диаметрі 4500 мм барабанды түйіршектегіш кептіргіштің өнімділігі 36-дан 48 т/сағ құрайды.

Өнімділігі 36 т/сағ кем жағдайда абсорбциялық сұйық бойынша технологиялық жүйенің ағынсыз болуы жойылады.

Кептірілген әдістемелік бойынша негізгі технологиялық жабдықтардың

жұмыс істеу көрсеткіштерінің барлығы бір келкі қорылықпен алынған. Осыған орай диаммонийфосфат шығаратын жүйенің өнімділігін корректив жасап белгілі мезеттерде (уақыттарда) өте үлкен мәндерге ие болуы мүмкін. Бірақ өнімділікті төмендететін кейбір факторлардың бір қатарын еске алуға болсада келтірілген әдістемелік өндірісті технологиялық үлгінің өнімділігін белгілі дәлдікпенен болжамдауға мүмкіндік береді (4.2-кесте).

Кесте 4.2 – Өндірістік жағдайда абсорбция сатысын жобалау жасауға келесі тиімді технологиялық көрсеткіштер таңдап алынған

Көрсеткіштің аталуы	Көрсеткіштің мәні
<b>I. Бастапқы қышқылдар қоспасы</b>	
1. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> массалық үлесі	36% кем емес, абсорбциялық сұйықпен
2. Қышқылдық тығыздығы - ρ	1,4 г/см <sup>3</sup> кем емес
3. Булансыздырылған қышқылдың құрамындағы жалпы P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> мөлшері	30% мм емес
4. Бастапқы қышқылдар қоспасындағы SO <sub>3</sub> қосымша қосылысы, өнімділігі 40 т/сағ дейін	35-40 г/л
<b>II. Аммонизациялаудың бірінші сатысы ЖАБ</b>	
1. Пульпадағы NH <sub>3</sub> :H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> мольдік қатынасы	1,4 ± 0,05
2. Пульпаның тығыздығы	1,45 г/см <sup>3</sup> кем емес
<b>III. Аммонизациялау екінші сатысы</b>	
1. Муржалы реакторға берілетін пульпаның шығыны	32 м <sup>3</sup> /сағ кем емес
<b>IV. Барабанды түйіршектеу кептіргіште түйіршектеу және кептіру</b>	
1. БТК-ке берілетін газдың температурасы	400-500°C
2. БТК-ден шығатын газдың температурасы	90-110 °C
3. БТК-ға берілетін диаммонийфосфаттағы судың массалық үлесі	0,7% кем емес
<b>V. Өнімді салқындату</b>	
1. Өнімді жүктеу алдындағы температура	45 °C жоғары емес
<b>VI. Кондициаландыру (сапалықты қалыптау) кондициаланатын қоспаның шамалы мөлшері (нормасы) 4 кг/т фирмалық массасына</b>	
<b>VII. Дайын өнім - диаммонийфосфат</b>	
1. ДАФ құрамындағы қоректендіргіш заттар	техникалық шарттарға немесе контрактке сәйкес
2. Судың массалық мөлшері	0,7% жоғары емес
3. NH <sub>3</sub> :H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> мольдік қатынасы	1,7 ± 0,05
4. Дайын өнімнің құрамындағы 2-5 мм түйіршектердің мөлшері	95% кем емес
5. Дайын өнімнің құрамындағы-2 мм түйіршектер мөлшері	5% жоғары емес
6. Өнімнің құрамындағы құрылымдылық қоспасының мөлшері	0,406% MgO
<b>VIII. Газ тазалау абсорбция сатысы</b>	
1. Абсорбциялық сұйықтағы NH <sub>3</sub> :H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> қатынасы	0,4-0,6
2. Абсорбциялық сұйықтың тығыздығы	1,4 г/см <sup>3</sup> көп емес

Ескертілімдер:

1. Қосымша берілетін күкірт қышқылының шамасы дайын өнімдегі P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

және азоттың массалық үлестеріне тәуелді.

2. Келтірілген дерек дайын өнім бойынша технологиялық үлгінің 35 т/сағ өнімділікке (құжаттылыққа) тең.

Сонымен қатар баланстан тыс Жанатас фосфориттерінен алынған диаммонийфосфаттың құрамына микроэлементтерді енгізу түйіршектеу кептіру үрдісінде орын алады. Микроэлементте ретінде марагнец, мырыш тұзларын алуға болады.

Газдарды тазалау абсорбциялық сатысы үшін келесі 4.3-кестеде келтірілген оңтайлы технологиялық көрсеткіштер таңдалынған.

Кесте 4.3 – Газдарды тазалау (абсорбция) үшін технологиялық көрсеткіштер

Аталуы	Абсорбциялық сұйықтықтағы МҚ ( $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ )	Абсорбциялық сұйықтықтың тығыздығы, г/см <sup>3</sup>
Газдарды тазалау бөлімі	0,4-0,6 (тиімді 0,5)	1,4

Мөлдік қатынастың - 0,6 жоғары шегінің таңдалған себебі абсорбциялық сұйықтықтың 1,4 г/см<sup>3</sup> төмен тығыздықта жылжымалығын қамтамасыз ету және аммиакты тиімді алу үшін қажетті қышқылдықты қамтамасыз ету үшін жасалған. Төменгі шегі – 0,4, аса жоғары тығыздық көрсеткіштері кезінде, әдеби көздерге сәйкес, газды фазаға фторлы қосылыстардың өтуі ықтимал. Абсорбциялық сұйықтың тығыздығы – 1,4 г/см<sup>3</sup> деп таңдалуы қосымша суды енгізгендегі төменгі аққыштығын ұстап тұру.

Осылайша, жүргізілген зерттеулер мен өндірістік сынақ тәжірибелері негізінде БТК қондырғысы бар технологиялық жүйелерде шоғырсыз ЭФҚ қолданғанда ДАФ өндірісінің тиімді технологиялық тәртіптері келесі мөлшері мен шамалары анықталды:

- 1) ағымдағы қышқылдар қоспасы:
  - $\text{P}_2\text{O}_5$  массалық үлесі - 36% төмен емес (абсорбциялық сұйықтықпен сұйылтуды қосқанда);
  - тығыздық - 1,4 г/см<sup>3</sup> төмен емес;
  - буланған ЭФҚ үлесі – жалпы  $\text{P}_2\text{O}_5$  мөлшерінен 30% жоғары емес;
  - дозалауға қажетті қосымша күкірт қышқылы -  $\text{SO}_3$  деңгейіне дейінағымдағы қышқылдар қоспасында (35-40) г/л (~1 м /сағ өнімділікке (35-40) т/сағ). Қосымша берілетін күкірт қышқылының мөлшері дайын өнімдегі  $\text{P}_2\text{O}_5$  және азот мөлшеріне қарай түзетіліп отырады;
- 2) аммонизациялаудың бірінші сатысы (ЖАБ қондырғылары):
  - қоймалжыңдағы  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  мөлдік қатынасы -  $1,4 \pm 0,05$ ;
  - қоймалжың тығыздығы - 1,45 г/см<sup>3</sup> төмен емес;
- 3) аммонизациялаудың екінші сатысы (Түтікшелі реакторлар ТР):
  - түтікшелі реактор жұмсалатын қоймалжың шығымы - 32 м<sup>3</sup>/сағ төмен емес (дайын өнім бойынша - т/сағ жүктемесіне сай);
  - қоймалжыңдағы мөлдік қатынас  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $1,70 \pm 0,05$ ;
- 4) БТК түйіршектеу және кептіру:
  - БТК кірердегі газ температурасы - (400-500)°С;

- БТК шығардағы газ температурасы - (95-100)°С;
- БТК шығардағы ДАФ судың массалық үлесі - 0,7% жоғары емес;
- 5) өнімді суыту:
  - жүктеуден алдыңғы ДАФ температурасы - 45°С жоғары емес;
- б) кондиционирлеу:
  - кондиционерлеуші қоспаның нормасы – физикалық массаның 4 кг/тоннасы;
- 7) дайын өнім (ДАФ):
  - қоректік заттар құрамы – ТЖ және келісімдерге сай;
  - судың массалық үлесі - 0,7% жоғары емес;
  - мөлдік қатынас  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $1,70\pm 0,05$ ;
  - (2-5) мм фракция құрамы - 95% аз емес;
  - 2 мм аз фракция құрамы - 5% жоғары емес;
  - құрылым түзуші қоспаның мөлшері (магний қосылыстары) - 0,5% (0,4-0,6)%  $\text{MgO}$ ;
- 8) газдарды тазалау (абсорбция):
  - абсорбциялық сұйықтағы мөлдік қатынас  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  - 0,4-0,6;
  - абсорбциялық сұйықтың тығыздығы - 1,4 г/см жоғары емес.

#### **4.2 Фтордың ДАФ түйіршектерінің статикалық мықтылығы мен тығыздығына әсерін зерттеу**

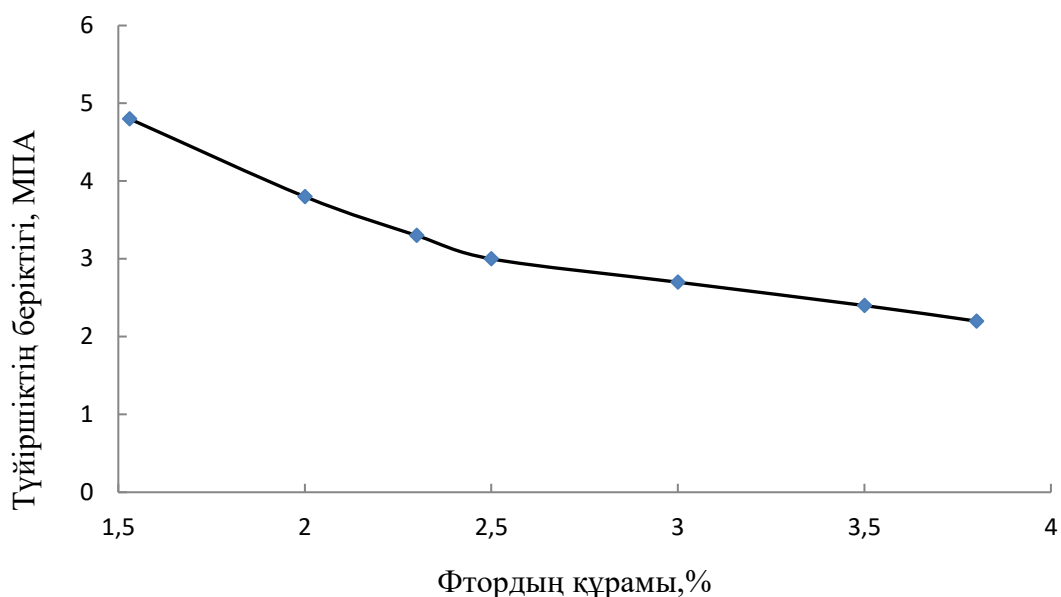
Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған буланған және буланбаған ЭФҚ қоспасынан ДАФ түйіршектерінің үлгілері дайындалды, олар түйіршекті құрамы, мольдік қатынасы, су мөлшері және әртүрлі фтор мөлшері бойынша біркелкі. Дайындалған үлгілердің тығыздалуын жұмыста көрсетілген (әдістеме бойынша) және түйіршектердің статикалық беріктігі анықталды. ДАФ-ғы фтордың массалық үлесінің артуы түйіршектердің беріктігін төмендететіні және нығыздалғыштығын арттыратыны анықталды (4.6-суретте).

Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған ДАФ түйіршектерінің тығыздалғыштығын анықтау кезінде эффектiнiң жақсы байқалуы үшін олар алдын-ала 2,0% дейiнге ылғалдандырылды, себебi ДАФ тығыздалғыштығы төмен тыңайтқыштар қатарына жатады.

Ағымдағы ылғалдылықта (0,75-1,35%) барлық үлгілер түйіршектердің жоғары беріктігі (алайда ол фтор көлемінің артуына байланысты төмендеді) және тығыздалғыштықтың жоқ екендігін көрсетті (түйіршектердің статикалық беріктігі МеСТ 21560.2-82 Минералды тыңайтқыш бойынша анықталды, ал тығыздалғыштық жұмыста көрсетілген әдістеме бойынша).

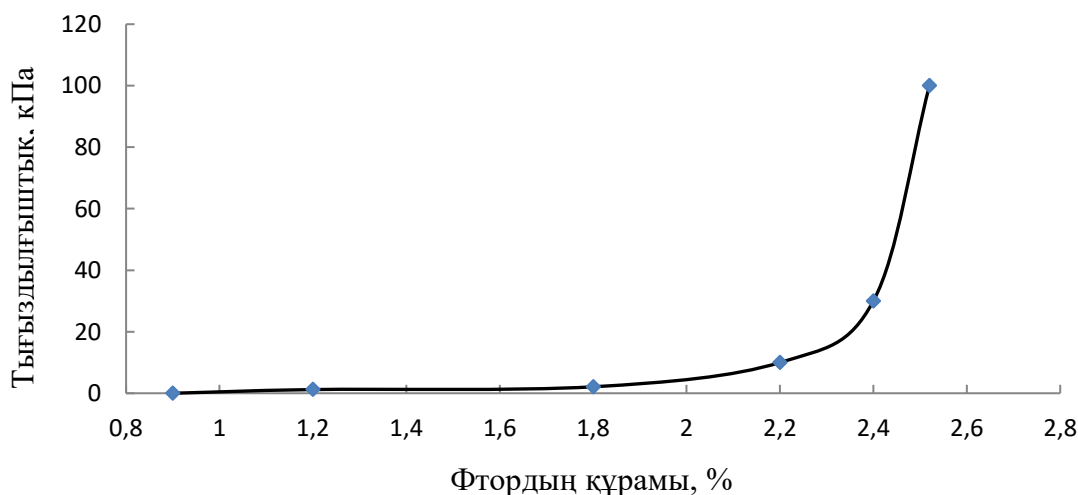
4.6-суретте фтор құрамының өнімнің беріктігіне әсері қарастырылған. Яғни фтордың мөлшері азайған сайын өнімнің беріктігі 4,8-ден 2 МПа дейін төмендейтінін байқауға болады. Өнімнің беріктігі мен тығыздалғыштығы стандартқа сәйкес болуы үшін диаммонийфосфатты алуда пайдаланылатын экстракциялық фосфор қышқылының құрамына аса зейін қою қажет. Яғни Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфоритінен алынған экстракциялық

фосфор қышқылын тазалау процесінен өткізу қажет екендігін білдіреді.



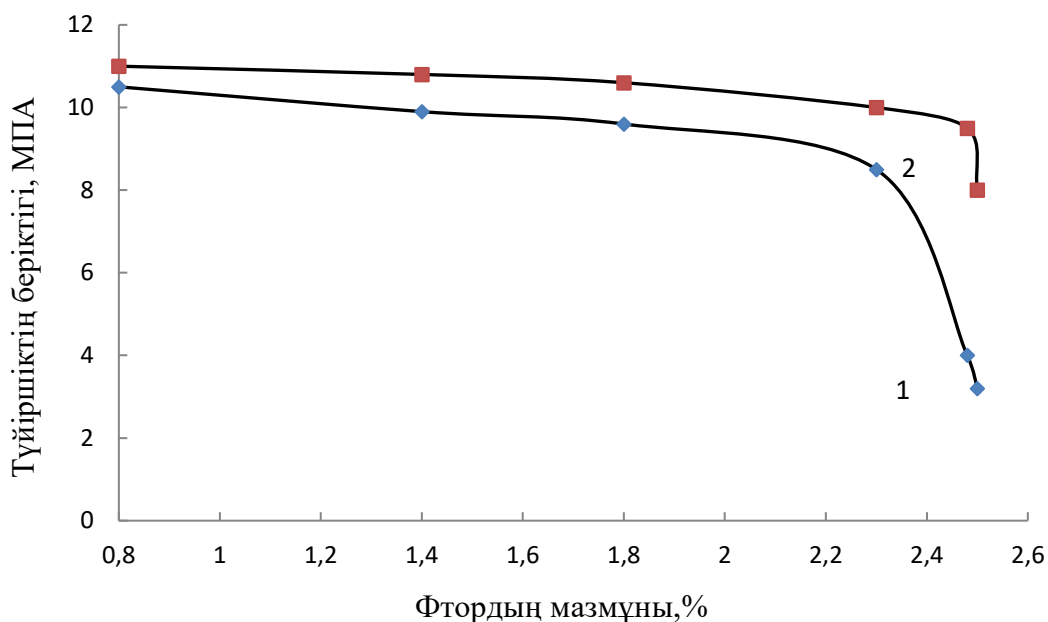
Сурет 4.6 – ДАФ түйіршіктері статикалық беріктігінің фтор мөлшеріне тәуелділігі

Сонымен бірге, Жаңатас кен орнынан баланстан тыс фосфоритінен алынған буланбаған ЭФҚ (36-38 %  $P_2O_5$ ) және буланған ЭФҚ (52%  $P_2O_5$ ) БТК қондырғысы бар технологиялық жүйелерде алынған ДАФ түйіршектерінің тығыздалғыштығы мен статикалық беріктігінің фторға тәуелділігі зерттелген болатын. Нәтижелер 4.6, 4.7 және 4.8-суреттерде келтірілген.



Сурет 4.7 – ДАФ тығыздығының фтор мөлшеріне тәуелділігі (ылғалдылықты 2% дейін жоғарылағанда)





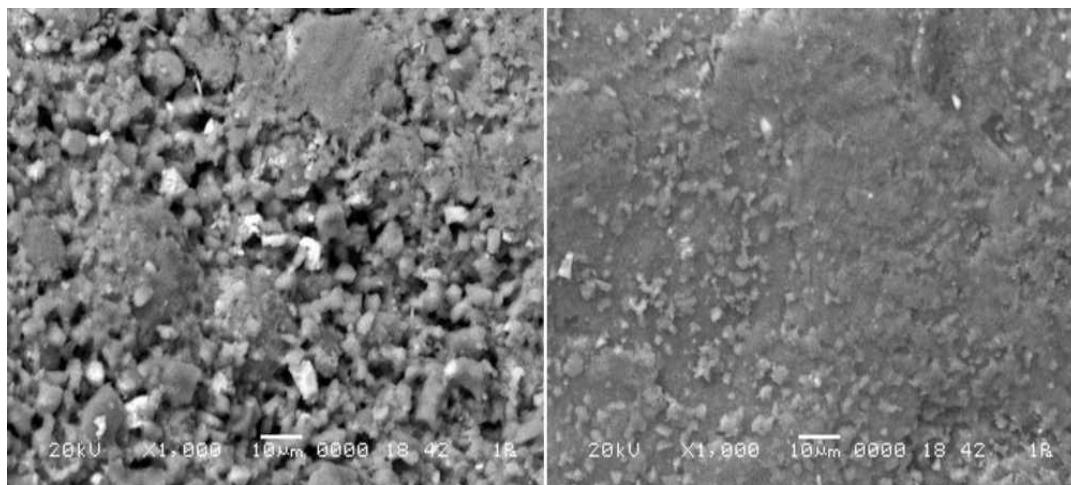
1 – түйіршіктің құрамында, 2%ылғал; 2 – бастапқы түйіршік ылғалымен

Сурет 4.8 – ДАФ түйіршіктері статикалық беріктігінің фтор мөлшеріне тәуелділігі

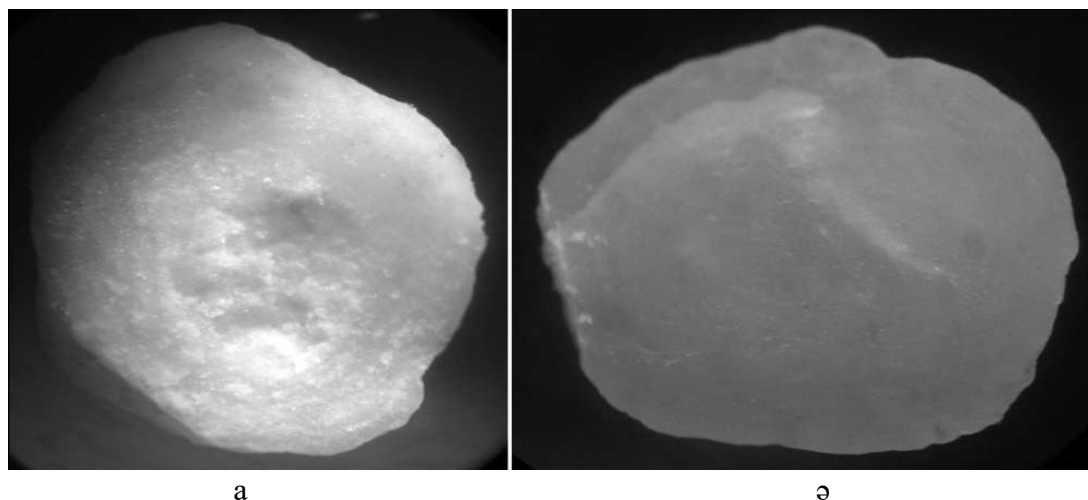
Кейіннен барлық үлгілер судың массалық үлесі шамамен 2,0% (1,9-2,2%) дейін ылғалдандырылды және өнімнің барлық көлемі бойынша судың тарауы үшін оны екі тәулікке герметикалық жабық ыдыста сақталады.

Ылғалданғаннан соң фтор мөлшері аз үлгінің беріктігі сәл ғана төмендеді, тығыздалмады. Қалған үлгілер ылғалдану кезінде көпшілік жағдайда беріктігі төмендеді және тығыздылығы артты, олардың физикалық қасиеттерінің нашарлауы ДАФ фтор мөлшерінің артуымен түсіндіріледі.

Сонымен бірге, фтордың әртүрлі мөлшері бар түйіршектердің беткі қабаттарының және кесінділерінің микроскопиялық зерттеулері жасалған болатын, олардың нәтижелері 4.9, 4.10-суреттерде келтірілген. Суретте көрсетілгендей, фтор мөлшері 1% төмен ДАФ түйіршектерінің құрылымы тығыз, түйіршектің беткі қабаты біркелкі, тегіс, жылтыр. Түйіршек қиындысы да көлемі бойынша біркелкі, бір тегіс, ешбір өсінділері жоқ.



Сурет 4.9 – Фтордың әртүрлі мөлшері бар ДАФ түйіршектерінің беткі қабаты (\*1000 есеге дейін ұлғайтылған)



а – Фтор мөлшері 2% көп ДАФ; ә – Фтор мөлшері 1% аз ДАФ

Сурет 4.10 – Фтор мөлшері әртүрлі ДАФ түйіршектерінің кесінділері (\*25 есеге дейін ұлғайтылған)

Фтор мөлшері 2% ДАФ түйіршектері беткі қабаты және түйіршек көлемі бойынша біркелкі еместігімен ерекшеленеді. Түйіршектің беткі қабаты біркелкі емес, тегіс емес, кейбір жерлерді қиындылар бар, ол өз кезегінде кеукеті құрылымды құрайды. Түйіршек кесіндісі де біркелкі емес, тегіс емес. Түйіршек көлемінің кейбір жерлерінде кристалл өсінділері кездеседі, түйіршекті құраушы құрылымы (ядро, беткі қабаты) анық көрініп тұр.

Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфоритінен алынған буланған және буланбаған ЭФҚ қолдана отырып өндірілген аммофос (МАФ) және ДАФ үлгілерінің химиялық және рентгенфазалық талдаулары жүргізілген болатын. Зерттеу нәтижелері 4.4, 4.5 және 4.6-кестелерде келтірілген.

Кесте 4.4 – Буланған (№1 үлгі) және буланбаған (№2 үлгі) баланстан тыс Жаңатас фосфориттерін пайдаланғандағы ЭФҚ-нан алынған ДАФ үлгілерінің (мкг/г) химиялық талдауының нәтижелері\*

Қосылыстар	Буланған ЭФҚ Үлгі №1	Буландырылмаған ЭФҚ үлгі №2
Na <sub>2</sub> O	0,31	0,17
MgO	0,14	0,096
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	0,55
K <sub>2</sub> O	0,16	0,14
CaO	0,64	0,77
TiO <sub>2</sub>	0,23	0,26

MnO	0,047	0,040
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	0,42
SiO <sub>2</sub>	1,02	0,22
F	3,15	0,67
N	18,3	18,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46,6	46,9
SO <sub>3</sub>	5,18	8,01
* – стандартты әдістеме бойынша зертханада алынған химиялық талдаудың айқындалған мәліметтері		

Кесте 4.5 – Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған ДАФ тыңайтқышының фазалық құрамы

Қосылыстар	Құрамы, салмағ. %	
	Буланған ЭФҚ-дан алынған	Буландырылмаған ЭФҚ-дан алынған
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	75	74
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8,3	8,3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,5	8,5
CaSO <sub>4</sub> • 5H <sub>2</sub> O	1,0	-
AlPO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O	1,2**	-
FePO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O	1,4**	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>4</sub>	-	-
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,3*	0,3*
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,25*	0,25*
CaHPO <sub>4</sub>	3,0**	3,0**
SiO <sub>2</sub> кварц	0,5*	-
SiO <sub>2</sub> гель	2,0**	1,0**
NH <sub>4</sub> AlHPO <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	0,3*	1,6
NH <sub>4</sub> FeHPO <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	0,3*	1,8
NH <sub>4</sub> F	0,2*	0,6*
H <sub>2</sub> O	1,15**	0,6*
* – 0,5% шектік сезгіштіктен төмен; ** – аморфты күйге байланысты		

Кесте 4.6 – Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған ДАФ фазалық құрамы

Қосылыстар	Құрамы, салмағ. %	
	буланған ЭФҚ-дан алынған	буландырылмаған ЭФҚ-дан алынған
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	77,0	78,0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,9	8,5
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	<0,5	4,0
CaSO <sub>4</sub> • 5H <sub>2</sub> O	-	1,0
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> аморф.	4,0	2,5

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	3,45	0,6
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	0,7	0,6
$\text{K}_2\text{SiF}_6$	0,30	0,20
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,45	1,25
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,2	1,4
$\text{LnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5	0,6
$\text{H}_2\text{O}$	1,3	1,3

4.4, 4.5 және 4.6-кестелерде көрсетілгендей фазалық құрамды негізгі макроэлементтерді химиялық талдау нәтижесінде анықталды. Химиялық элементтер құрамы арнайы жасалған әдістеме бойынша жоғары сезімталды «ABC-1» поляграфында «КВАНТ-2АТ» (Ресей) атомды-абсорбционды талдағышында зерттелген болатын. Негізгі химиялық элементтердің құрамын стандартты әдіс бойынша анықталды:  $\text{P}_2\text{O}_5$  - фотоколориметриялық,  $N_{\text{жалпы}}$  - титриметриялық,  $\text{SO}_3$  - гравиметриялық,  $\text{F}$  - ионометриялық,  $\text{CaO}$  - титриметриялық,  $\text{H}_2\text{O}$  - гравиметриялық,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - фотоколориметриялық,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мәні  $\text{R}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  айырмасы бойынша гравиметриялық.

Осы талдаулардың нәтижесінде МАФ фторлы қосылыстар негізінен аммоний, натрий және калий кремнефторидтері түрінде келтірілсе, ДАФ -  $\text{NH}_4\text{AlHPO}_4\text{F}_2$  және  $\text{NH}_4\text{FeHPO}_4\text{F}_2$  фторфосфаттары түрінде болады.

Сулы сілтілігі төмен ортадағы ДАФ өндірісінде аммоний кремнефториді келесі реакция бойынша гидролизденеді:



Түзілетін аммоний фториді аммоний кремнефторидіне қарағанда әлдеқайда ылғал тартқыш болып келеді.

Гидролиз кезінде түзілетін кремнегель фазалы түйісулердің беріктігін төмендетеді және түйіршектердің аса кеуекті, борпылдақ құрылымының түзілуіне әсер ете отырып кристалдану және құрылымдану үрдісіне кері әсер етеді.

Өз кезегінде аммоний фториді темір және алюминийдің аммонизацияланған фосфаттарыменен реакцияға түседі:



Нәтижесінде темір, алюминий және аммоний фторфосфатының нашар сүзілетін, коллоидты тұнбасы бар аморфты қосылыс түзіледі.

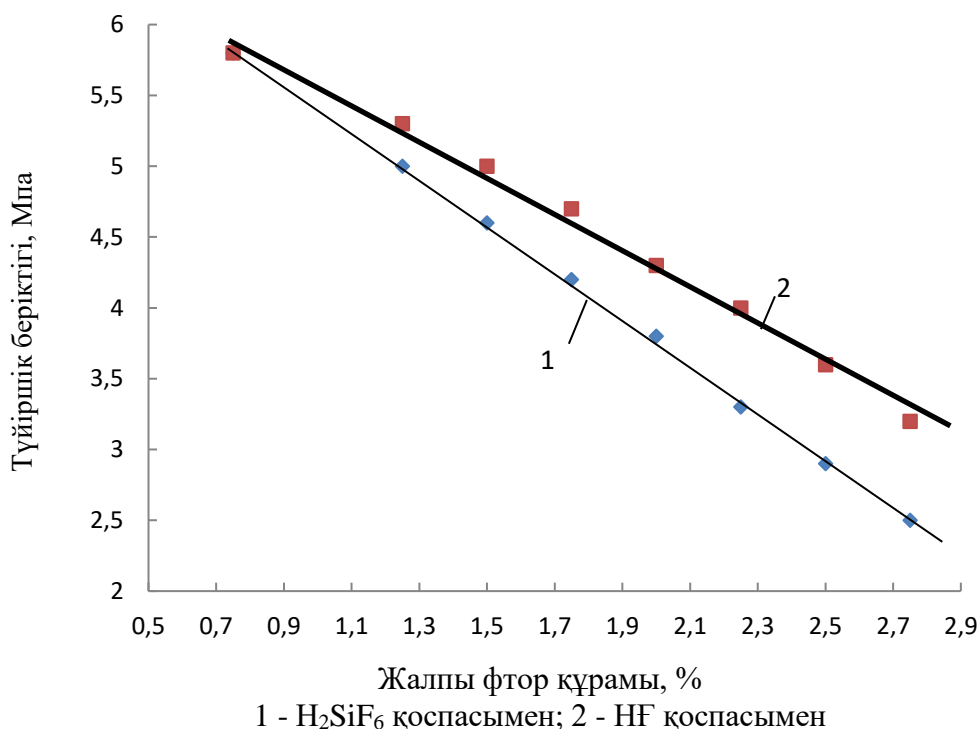
Әдебиеттерден белгілі (1-бөлімде көрсетілген) құрамында фторы бар ЭФҚ-мен аммонизациялау кезінде фтор аморфты гель тәрізді қосылыстар түзеді, нәтижесінде пульпалар қалыңырақ және тұтқыр болады. Олардың қозғалғыштығын қамтамасыз ету үшін жоғары ылғалдылықты сақтау қажет. Ылғалдылықтың жоғарылауы ерітінділердің аса қанығу дәрежесін төмендетеді, бұл сонымен қатар ядролар санының азаюына, кристалдану жылдамдығының төмендеуіне және кристалдардың өлшемдерінің ұлғаюына әкеледі.

Сонымен қатар, аммоний фосфаттарының ерітінділерінде аммоний фторидінің болуы диаммонийфосфаттың кристалдануына кедергі болады және

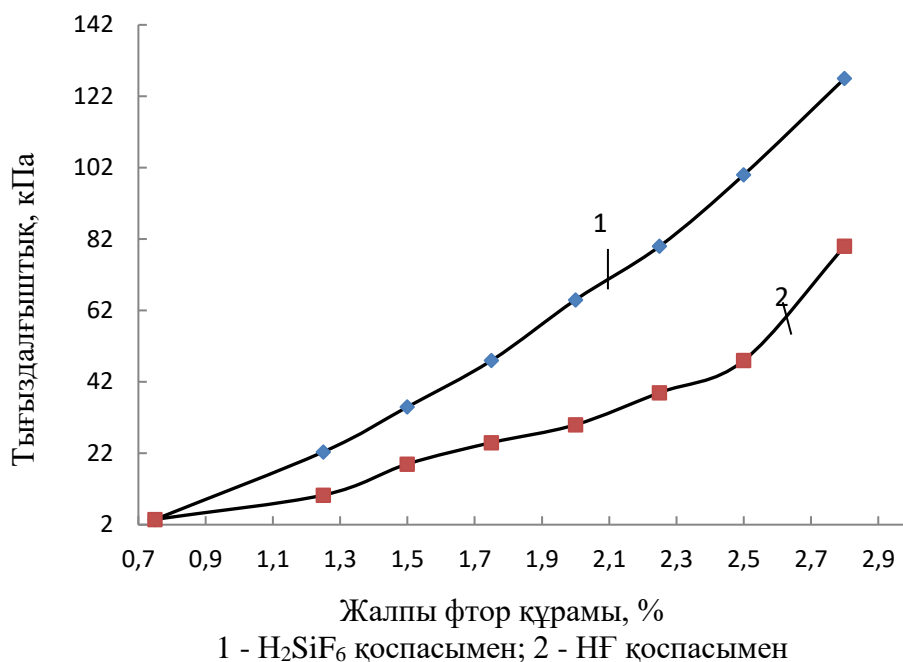
pH мәні жоғары жаққа қарай ығыстырады. Ағымдағы ЭФҚ құрамындағы фтор мөлшерінің артуы аммонизациялау үрдісі өнімдерінің ерігіштігін арттырады.

Мұның барлығы келесідей қорытынды жасауға мүмкіндік береді: фтор мөлшерінің артуы және ағымдағы ЭФҚ шоғырының төмендеуі (аммонизациялау процесінде) түйіршектелу кезіндегі жалпылай кристалдану үрдісіне кедергі келтіреді, кристалдану уақытын және түзілетін кристалл өлшемдерін арттырады. Нәтижесінде кристалдар арасындағы фазалық түйісулердің саны кемиді, түйіршек құрылымы аса кеуекті және беріктігі төмен болады, түйіршектегі сұтұз кешендерінің қозғалғыштығы қамтамасыз етіледі. Бұл өз кезегінде түйіршек беріктігінің төмендеуіне және тыңайтқыш тығыздалуына әкеп соғады. 4.12-суретте көрсетілгендей, фтор мөлшері көп ДАФ түйіршектері (2% жоғары) фтор мөлшері азбен салыстырғанда кристалдары аса ірі, кеуектілігі жоғары, тығыздығы төмен. Жоғарыда айтылғандай, ДАФ өндірісінде аммонизация нәтижесінде кремнегель де түйіршек құрылымына кері әсер етеді.

Әрбір заттардың – фтор мен силикагельдің зертханалық жағдайда түйіршектердің физика-химиялық қасиеттеріне әсер ету дәрежесін жеке бағалау үшін ДАФ үлгілері құрамында фторы төмен (1%-дан аз) бір тазартылған ЭФҚ-дан алынды, сондай-ақ эксперименттің бір сериясында фтордың құрамын HF қосу арқылы, ал басқа серияда  $H_2SiF_6$  пайдаланып жасанды түрде жоғарылатқан. Алынған нәтижелер 4.9 және 4.10-суреттерде келтірілген. Зерттеу барысында ЭФҚ құрамындағы фтордың мөлшерін жоғарылату үшін реактивті ретінде балқытқыш қышқыл және кремнефторсутек қышқылдары пайдаланылды. Алынған тыңайтқыш сынамалары беріктікке және түйілуге сыналған.



Сурет 4.11 – ДАФ түйіршіктерінің беріктігінің фтор мөлшеріне тәуелділігі

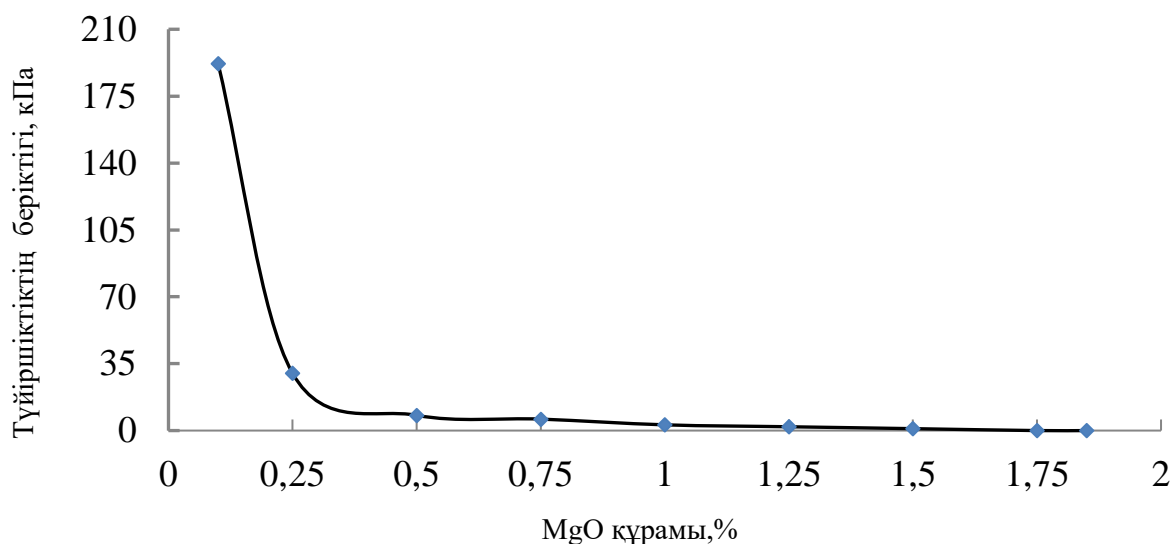


Сурет 4.12 – ДАФ тығыздылығының қышқылдағы фтор мөлшеріне тәуелділігі

4.11, 4.12-суреттерде келтірілгендей, кремнегельдің болуы ДАФ физика-химиялық қасиеттерінің нашарлауына әсер етеді – кремнийфторсутек қышқылын қосқанда түйіршек беріктігі төмендейді, ал тығыздылығы сондай көлемде балқытқыш қышқылды қосқанмен салыстырғанда едәуір ұлғаяды. ДАФ қасиеттерінің нашарлауына ондағы фтор мөлшерінің артуы себеп болады.

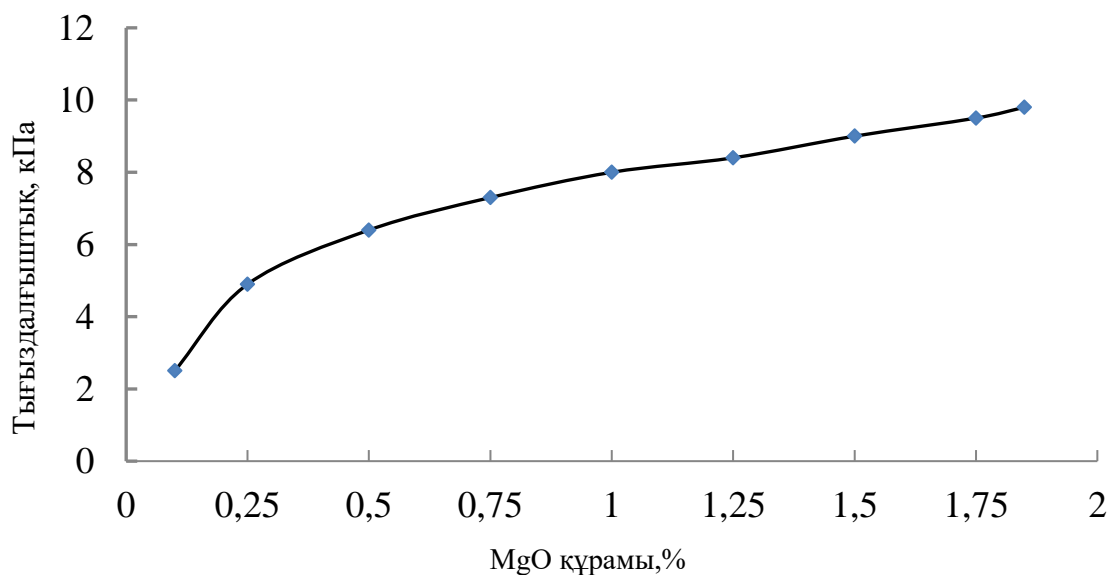
### 4.3 ДАФ түйіршектерінің статикалық беріктілігімен тығыздалғыштығына магний мөлшерінің әсерін зерттеу

Тыңайтқыштардың физика-механикалық қасиеттерін жақсартушы қоспа заттар да баршылық; олардың қатарына магний қосылыстары жатады. Әдеби мәліметтерде көрсетілгендей, баланстан тыс Қаратау фосфоритінен алынған аммонизацияланған суперфосфаттағы магнийдің болуы өнімнің сапасын жақсартады. Магний құрамдас қоспаларды қосу аммиак селитрасы, нитроаммофоска және тыңайтқыштардың басқа да маркілерінің физика-механикалық қасиеттерін жақсарту үшін қолданылады. ДАФ қатысты мұндай мәліметтер кездеспейді. Осыған орай, зертханалық жағдайларда фтор көлемі 2,5% болатын магний қоспасы бар буланбаған ЭФҚ алынған ДАФ түйіршектерінің үлгілері алында және олардың беріктілігі мен тығыздылығы анықталды (2% ылғалға дейін). Зерттеулер нәтижелері 4.13 және 4.14-суреттерде келтірілген.



Сурет 4.13 – Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған ДАФ түйіршіктерінің статикалық беріктігінің тыңайтқыштағы MgO құрамына тәуелділігі (ДАФ фтор құрамының деңгейі 2,5%)

Экстракциялық фосфор қышқылымен келген магний мөлшері алынатын өнімнің беріктігімен тығыздылығына әсер ететінін зерттеу нәтижелерінен көруге болады. ЭФҚ құрамындағы MgO мөлшері 0,25-тен 2% дейін ұлғайтқанда алынған өнімнің нығыздалғыштығы 190 кПа-дан 0 дейін төмендейтінін байқауға болады. Өнімнің сапасына MgO құрамының әсер ететінін байқауға болады. Сондықтан пайдаланылатын қышқылды магний мөлшерінен тазалау арқылы өнімнің сапасына әсерін азайту қажет.



Сурет 4.14 – Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған ДАФ тығыздылығының тыңайтқыштағы MgO құрамына тәуелділігі (ДАФ фтор құрамының деңгейі 2,5%)

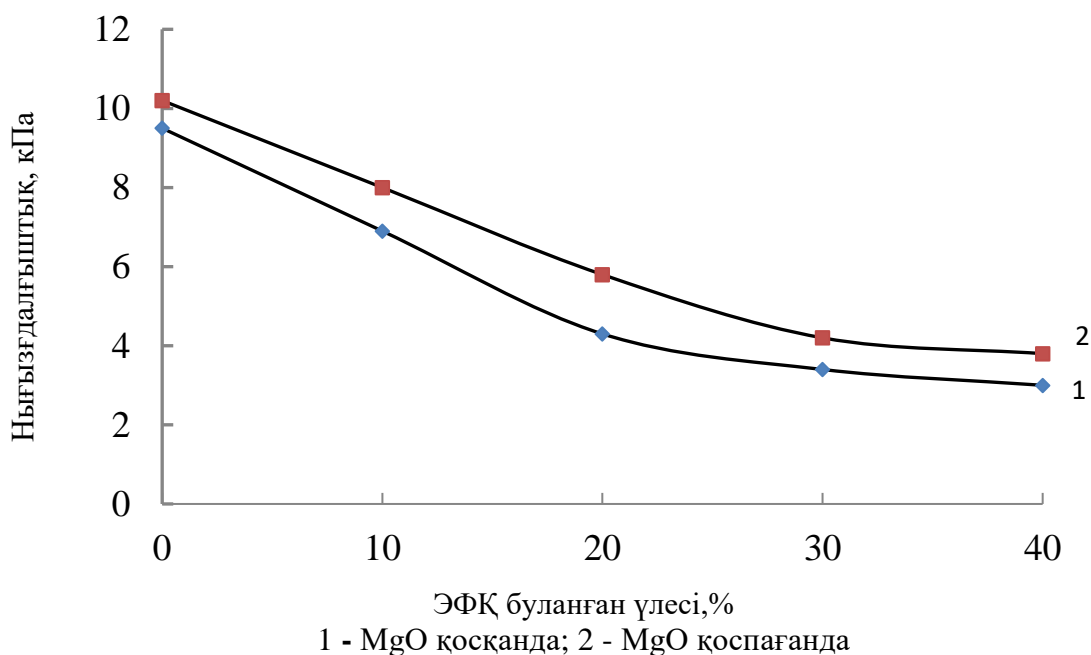
Зерттеу нәтижесінде алынған ДАФ тығыздалғышына фтор мен қатар

магний мөлшеріде әсер етеді. Магний мөлшерінің бастапқы қышқылда көп болуы өнімнің тығыздалғыштығын артырады. Магний мөлшері 0,25% дан 2% дейін артқанда өнімнің тығыздалғыштығы 2,2 кПа-дан 10 кПа дейін артатындығын байқауға болады. Бұл деген сөз өнімнің сапасын төмендетеді және тасымалдау және тыңайтқыштың пайдалану дәрежесін төмендетеді.

Магний қоспалары ағымдағы қышқыл қоспасына табиғи магнезитті күйдіру арқылы алынатын магнезитті каустикалық ұнтақ қосылды. Магнезитті ұнтақтың құрамы (салмағы. %): MgO - 86,4; CaO - 2,36; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,47.

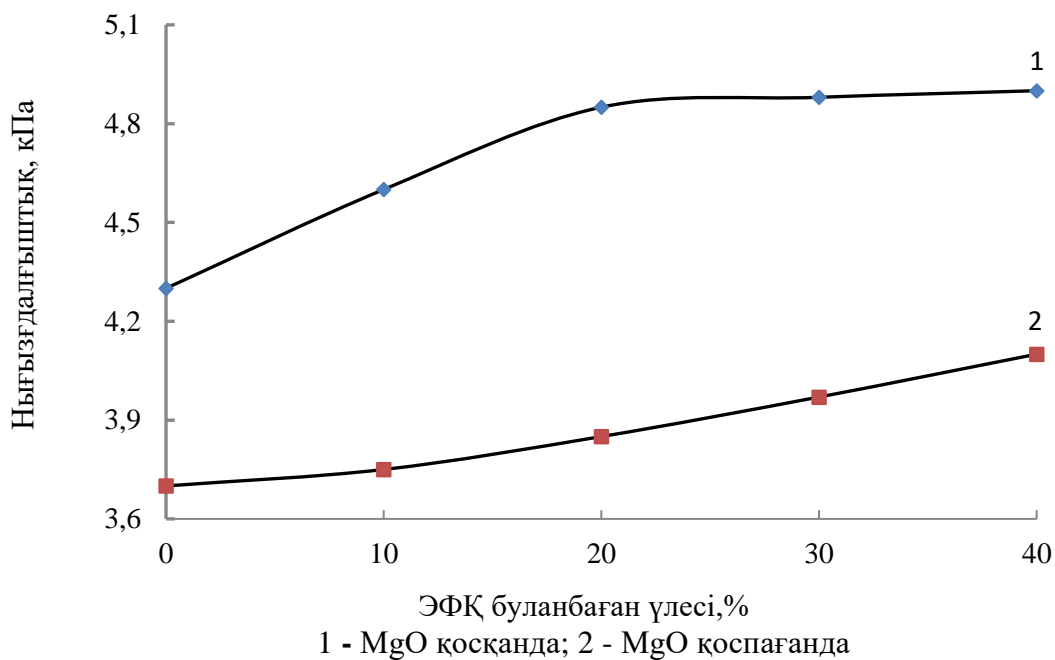
Келтірілген баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған тәуелдіктерден көрсетілгендей, магнийдің MgO қайта есептелгендегі шамасы (0,4-0,6)% болғанда ДАФ тығыздалғыштығы төмендейді және түйіршек беріктігі артады. Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфоритінен алынған ДАФ құрамында магний мөлшері 0,10-0,16% MgO құрайды.

Зертханалық жағдайларда буланған ЭФҚ құрамы әртүрлі, бірақ тыңайтқыштағы MgO мөлшері -0,5 % болатындай магнезитті қосу арқылы ДАФ түйіршекті үлгілері алынды. Алынған нәтижелер 4.7-кестедегі мәліметтермен қоса 4.15, 4.16-суреттерде келтірілген.



Сурет 4.15 – Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған ДАФ тығыздалғыштығының ЭФҚ үлесіне тәуелділігі

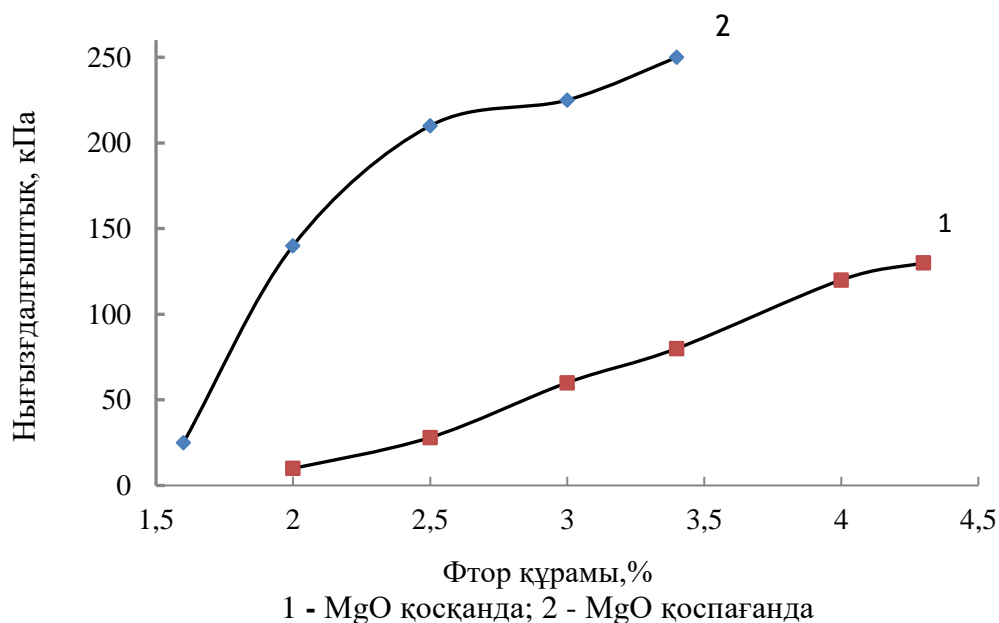




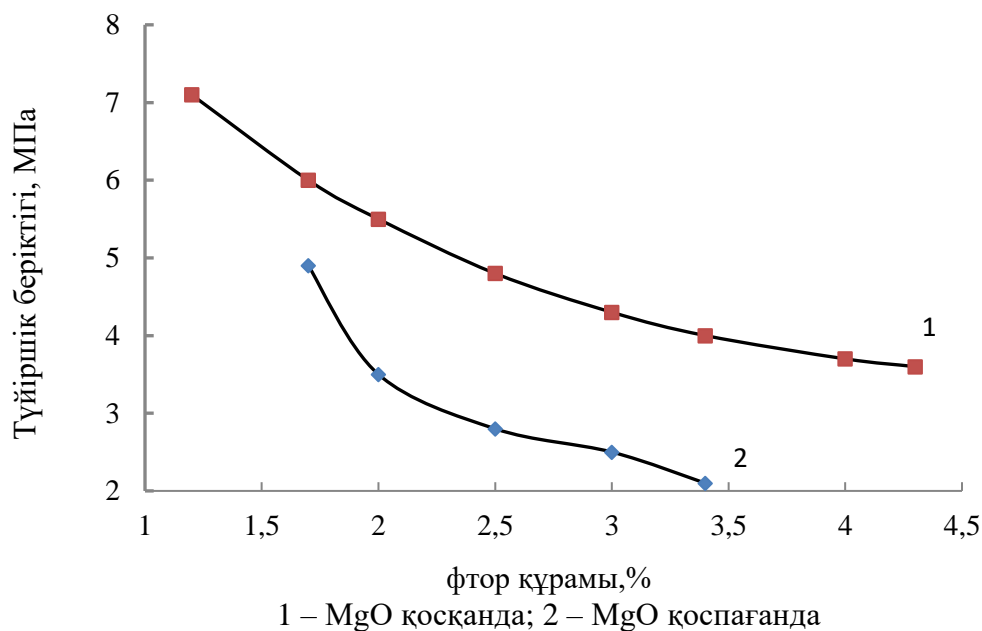
Сурет 4.16 – ДАФ түйіршіктерінің тығыздалғыштығының ЭФҚ үлесіне тәуелділігі

4.15, 4.16-суреттегі баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен алынған мәліметтерге сай магний қоспасы ДАФ беріктігін арттырады және оның тығыздалғыштығын төмендетеді.

Сонымен қатар, буланған ЭФҚ құрамы әртүрлі, бірақ тыңайтқыштағы MgO мөлшері - 0,5% болатындай магнезитті қосу арқылы ДАФ түйіршекті үлгілерінің статикалық беріктігі және тығыздалғыштығы зерттелінді. Зерттеу нәтижелері 4.7-кестедегі мәліметтермен бірге 4.17, 4.18-суреттерде келтірілген.



Сурет 4.17 – ДАФ тығыздалғыштығының фтор құрамына тәуелділігі



Сурет 4.18 – ДАФ түйіршіктерінің статикалық беріктігінің фтор құрамына тәуелділігі

4.17, 4.18-суреттегі алынған мәліметтерден талдау кезінде магний қоспасы түйіршектердің тығыздалғыштығын төмендетеді және керісінше статикалық беріктігін жоғарылатады, алайда олардың фтор мөлшеріне тәуелділігі сипаты дәл сол күйде.

Зертханада алынған мәліметтер негізінде ДАФ өндірісіндегі түрлендіруші құрылым түзуші қоспа ретінде магний қосылыстарын қосу бойынша өндірістік-тәжірибелік сынақ жұмыстары жүргізілді. Магнийқұрамдас қоспа ретінде ағымдағы ЭФҚ қосылушы ретінде магнезитті каустикалық ұнтағы қосылды. Сынақ үрдісі барысында ДАФ магний мөлшері 0,1%-ден 0,9% дейін өзгеріп отырды.

Кесте 4.7 – ДАФ тығыздалғыштығына магний қоспасының әсері

Көрсеткіштердің аталуы	Магний қоспасы жоқ ДАФ	Магний қоспасы бар ДАФ
Өңделмеген ДАФ тығыздалғыштығы, МПа, орташа (мин/макс)	0,695 (0,007/1,777)	0,172 (0,000/1,377)
Аминдері бар кондиционерленген қоспамен өңделген ДАФ тығыздалғыштығы, МПа, орташа (мин/макс)	0,091 (0,005/0,273)	0,007 (0,000/0,063)
ДАФ аминдері бар қоспамен кондиционерлеу тиімділігі, %, орташа (мин/макс)	71 (23/95)	91 (64/100)
ДАФ түйіршектерінің беріктігі, МПа, орташа (мин/макс)	6,8 (3,0/8,7)	10,3 (7,1/15,4)
Кеуектілігі, %, орташа (мин/макс)	6,0 (5,5/6,5)	2,6 (2,0/3,0)
Су мөлшері, %	0,4-0,5	0,8-1,0

4.7-кестедегі мәліметтерге сай, магний қоспасы ДАФ тығыздалғыштығын төмендетіп, түйіршектердің статикалық беріктігін арттырады. ДАФ түйіршектерінің кеуектілігі шамамен екі есеге дейін төмендеді, бұл түйіршек құрылымының жақсарғанын дәлелдейді. Сонымен қатар, тыңайтқыштың беткі қабатын кондиционерлеуші қоспамен өндеудің тиімділігі де артты. Бұл кеуектіліктің азайғандығымен байланысты, соның нәтижесінде кондиционерлеуші қоспалар түйіршек құрылымына аз сіңіріледі.

ДАФ-да судың массалық үлесі де оның физика-механикалық қасиетіне әсер етпей (0,4-0,5)%-ден (0,8-1,0)%-ге дейін артты. Бұл құбылыс магний қосылыстарының құрылым түзуші әрекетінің нәтижесінде кептіру үрдісін лимиттеуші түйіршектің көлемінен беткі қабатына су диффузиясының орын алуы күрделенумен байланысты түсіндірілуі мүмкін [140, 141].

#### 4.4 ДАФ түйіршектерінің тиімді өлшемде шығуы

Диаммонийфосфаттарының тиімді шығатын өлшемдері келтірілген тәжірибе мәліметтерін 3.1 пункттегі тәсілмен өндеуге болады да жоғарыда келтірілгендей математикалық жоспарлау матрицасын құрамыз.

Факторларды және жауап функциясын белгілеп алуға болады:

$X_1$ -буланған және буланбаған ЭФҚ қатынасы;  $X_2$ -температура;  $X_3$ -аммонизациялаудың 1-кезеңі;  $X_4$ -аммонизациялаудың 2-кезеңі;  $Y$ -ДАФ түйіршектерінің тиімді өлшемде шығуы (жауап функциясы).

Тәжірибе мәліметтерін талдау нәтижесінде  $X_1 = 1,60$ ;  $X_2 = 145$ ;  $X_3 = 1,55$ ;  $X_4 = 1,85$  болғанда жауап функциясының орташа мәні 95,5 болатынын көреміз. Сондықтан осы мәнге сәйкес келетін факторлардың мәндерін негізгі деңгей ретінде қабылдауға болады:

$$X_{1,n} = 1,60, X_{2,n} = 145, X_{3,n} = 1,55, X_{4,n} = 1,85. \quad (4.6)$$

Факторлардың кодталған мәндеріне, яғни -1 және +1 мәндеріне өтеміз.

Жазуды қысқарту үшін оларды «-», «+» деп белгілеу тиімді. ДАФ түйіршектерінің тиімді өлшемде шығуы орташа мәндерін есептеуге болады:

$$Y(1)=80,5; Y(2)=82,; Y(3)=82,1; Y(4)= 83,7; Y(5)=84,8; Y(6)= 85,8; Y(7)= 87,7; Y(8)= 90,0; Y(9)= 90,9; Y(10)= 93,8; Y(11)= 94,8; Y(12)= 94,9; Y(13)= 94,4, Y(14)=93,5, Y(15)=94,3, Y(16)=94,4. \quad (4.7)$$

$Y$ -тердің мәндерін факторлардың кодталған мәндерің таңбалары бойынша 4.8-кестеге қойып шығуға болады.

$FFE2$  бағдарламасын жауап функциясының мәндерін өзгертіп іске қосамыз да келесі нәтижелерін аламыз:

$$b_0=89,931; b_1= 1,519; b_2= 1,806; b_3=-0,456; b_4= -10,669; b_{12}=-1,306; b_{13}=-1,044; b_{14}=-12,506; b_{23}=-1,756; b_{24}=10,756; b_{34}=-11,206; b_{123}= 1,656; b_{124}=10,119; b_{134}=-12,669; b_{234}=11,344; b_{1234}=10,281.$$

Демек, ДАФ түйіршектерінің тиімді өлшемде шығуының мәндерін төмендегі (4.8) формуламен есептелуі мүмкін:

$$Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = 89,931 + 1,519 X_1 + 1,806 X_2 - 0,456 X_3 - 10,669 X_4 - 1,306 X_1 X_2 - 1,044 X_1 X_3 - 12,506 X_1 X_4 - 1,756 X_2 X_3 + 10,756 X_2 X_4 - 11,206 X_3 X_4 + 1,656 X_1 X_2 X_3 + 10,119 X_1 X_2 X_4 - 12,669 X_1 X_3 X_4 + 11,344 X_2 X_3 X_4 + 10,281 X_1 X_2 X_3 X_4 . \quad (4.8)$$

Жеке жағдайда, сызықтық регрессия (4.9) формуласын мына түрде алдым:

$$Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = 89,931 + 1,519 X_1 + 1,806 X_2 - 0,456 X_3 - 10,669 X_4 . \quad (4.9)$$

Жүптік өзара әсерлесуді есепке алатын функция келесі түрде жазылады:

$$Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = 89,931 + 1,519 X_1 + 1,806 X_2 - 0,456 X_3 - 10,669 X_4 - 1,306 X_1 X_2 - 1,044 X_1 X_3 - 12,506 X_1 X_4 - 1,756 X_2 X_3 + 10,756 X_2 X_4 - 11,206 X_3 X_4 . \quad (4.10)$$

Егер факторлардың негізгі деңгейлері  $X_1 = 1,60$ ;  $X_2 = 1,45$ ;  $X_3 = 1,55$ ;  $X_4 = 1,85$  үшін сызықтық регрессия теңдеуі (4.10) формула бойынша жауап функциясының есептесек мәнін  $Y = 95,125$  тең, яғни эксперимент қателіктері деңгейінде сызықтық регрессия дұрыс нәтиже береді деп санауға болады.

Кесте 4.8 – Тиімді өлшемдердегі бөлшектердің орташа шығымдылығына факторлардың әсері туралы есеп үшін толық факторлық эксперимент матрицасы /ДАФ түйіршектерінің тиімді өлшемде шығуы/

n	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	Y
1	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	80.5
2	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-	82.1
3	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	-	+	-	+	90.9
4	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	93.7
5	+	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	83.6
6	+	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	90.9
7	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	85.8
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	94.9
9	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	94.4
10	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	94.3
11	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+	84.8
12	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	93.8
13	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	93.5
14	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	+	83.7
15	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	87.7
16	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	94.3

4.4.1 ДАФ түйіршектерінің тиімді өлшемде шығуының математикалық моделінің адекваттылығын тексеру

Бұл мәселе үшін сызықтық регрессия (4.11) формуласы:

$$Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = 89,931 + 1,519 X_1 + 1,806 X_2 - 0,456 X_3 - 10,669 X_4. \quad (4.11)$$

Бағдарлама FFE2 (Қосымша В)-да көрсетілгендей жауап функциясының мәндеріне тиісті өзгерістерді енгізуге болады. Алынған нәтижелер келесілерге тең:

$$S^2_{ad} = 4135,3803, \quad S^2\{y\} = 3132,4559, \quad F_{есеп} = 1,3202. \quad (4.12)$$

Б-қосымшадағы Фишер критерийінің кестесінен

$$F_{\alpha; f_{ad}; f_{қайта\ өңдеу}} = F_{0,05; 11, 48} = 2,38 \quad (4.13)$$

саны алынады.

$$F_{есеп} < F_{\alpha; f_{ad}; f_{қайта\ өңдеу}} \quad (4.14)$$

болғандықтан, 2-мәселе үшін (28) формуламен алынған сызықтық регрессия моделін адекватты деп санауға болады.

ДАФ бойынша есеп

Факторлардың табығы мәндері

$$X_j^* = X_{j,н}^* + X_j I_j.$$

$X_{j,н}^*$  – факторлардың негізгі мәндері:

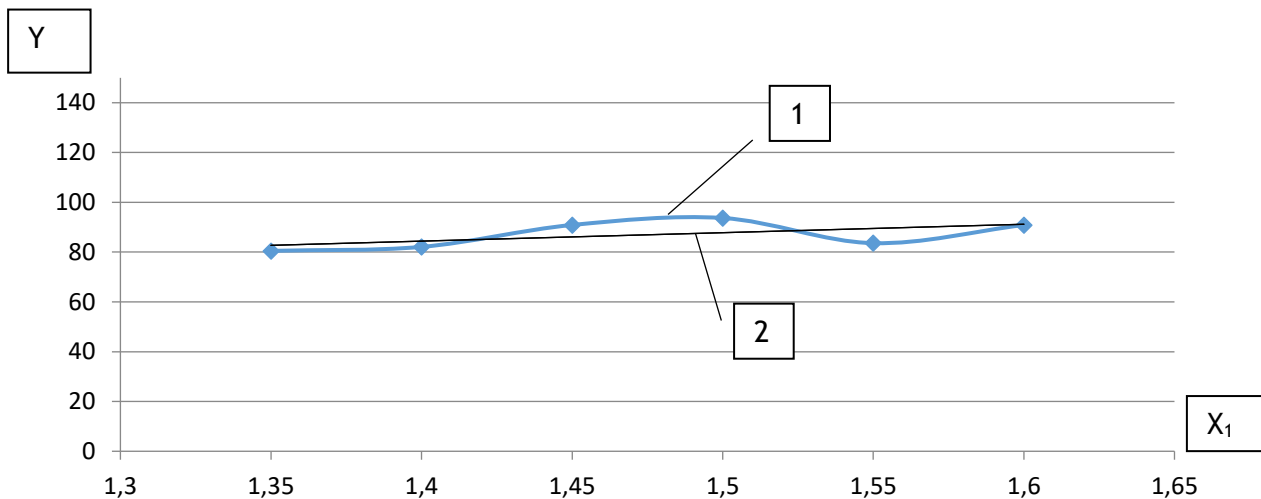
$$X_{1,н} = 1,60; \quad X_{2,н} = 145; \quad X_{3,н} = 1,55; \quad X_{4,н} = 1,85$$

Өзгеру қадамдары  $I_j$ : 0,05; 5; 0,05; 0,05

Эксперимент мәндері: 80,5; 82,1; 90,9; 93,7; 83,6; 90,9; 85,8; 94,9; 94,4; 94,3; 84,8; 93,8; 93,5; 83,7; 87,7; 94,3.

$Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = 89,931 + 1,519 X_1 + 1,806 X_2 - 0,456 X_3 - 10,669 X_4$  сызықтық регрессия графигін саламыз

1-тәжірибелік берілгендер; 2- $Y(X_1, X_2, X_3, X_4) = 89,931 + 1,519 X_1 + 1,806 X_2 - 0,456 X_3 - 10,669 X_4$  сызықтық регрессия функциясы.



$X_1$  - буланған және буланбаған ЭФҚ қатынасы;  $Y$  - ДАФ түйіршектерінің тиімді өлшемде шығуы (жауап функциясы)

Сурет 4.19 – Сызықтық регрессия

4.19-суретте көрініп тұрғандай, есептеп табылған регрессия функциялары тәжірибелік берілгендерді қанағаттанарлы дәлдікпен сипаттайды.

Алынған математикалық моделдер, 3-7 пайыздық қателік пен, мысалы, төмендегі мақсаттар үшін пайдаланылуы мүмкін:

1. Математикалық моделдер факторлардың аралық мәндері үшін зерттелетін жауап функциясының мәндерін тәжірибе жүргізбей есептеп табуға мүмкіндік береді.

2. Ғылыми зерттеулерде, жауап функциясы қажет болған жағдайда, аналитикалық формула ретінде қолданылуы мүмкін. Яғни, есептерде жауап функциясының орнына регрессия теңдеулерін пайдалануға болады.

#### Бөлім бойынша қорытынды

1. ДАФ түйіршектерінің жоғары статикалық беріктігін және төмен тығыздалғыштығын қамтамасыз ету үшін ағымдағы қышқыл қоспасында буланған ЭФҚ мөлшері 30% кем болмауы қажет. Егер 30% кем кезінде алынған өнімнің статиткалық беріктігі мен тығыздалғыштығы стандартқа сәйкес келмейді.

2. ДАФ ылғалдылықтың 2% дейін болса фтордың мөлшері мен түйіршектердің статикалық беріктігін төмендетеді және тығыздалғыштық қасиетін жоғарылатады.

3. Аммонизациялаудың бірінші сатысындағы  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  мольдік қатынасы 1,4, екінші сатыда аммонизациялаудан БТК-ке берілетін  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  мольдік қатынасы 1,7, диаммонийфосфаттағы судың массалық үлесі 0,7% кем емес және температура 400-500°C, ал БТК-тен шығатын газдың температурасы 90-110°C тең болуы қажет.

4. Алынған тәжірибелік мәліметтер толық факторлық тәжірибе тәсілімен өңделді. Алдымен екі қойылған мәселе үшін тәжірибелердің матрицасы құрастырылды. Факторлар, жауап функциясы белгіленіп алып, факторлардың негізгі, кодталған, табығи мәндері анықталды. Әдебиеттегі

белгілі толық факторлық эксперимент үшін  $2^k$  тәсілі бойынша регрессия теңдеулері құрастырылды. ABC Паскаль бағдарламалау тілінде сызықтық, жұптік, үш және төрт факторлар көбейтіндісін қамтитын регрессия формулаларының коэффициенттері есептелінді. Алынған математикалық моделдердің адекваттылығы орнатылды, ол үшін Фишер критерийі қолданылды. Факторлардың жауап функцияларына әсерін нақтылай көрсету үшін сызықтық регрессия теңдеулерінің графиктері салынды.

Алынған байланыс формулалары, факторлардың тәжірибе жүргізілмеген аралық мәндерінде зерттелетін шаманың күтілетін мәндерін, тәжірибе жүргізмей есептеу мәндері өте жақсы келісіледі де коррекциялық дәрежесі 3-7%.



## 5 ЖАҒАТАС КЕНОРЫННЫҢ БАЛАНСТАН ТЫС ФОСФОРИТІНЕН ДИАММОНИЙФОСФАТТЫ АЛУДЫ ТӘЖІРИБЕЛІК СЫНАҚТАН ӨТКІЗУ

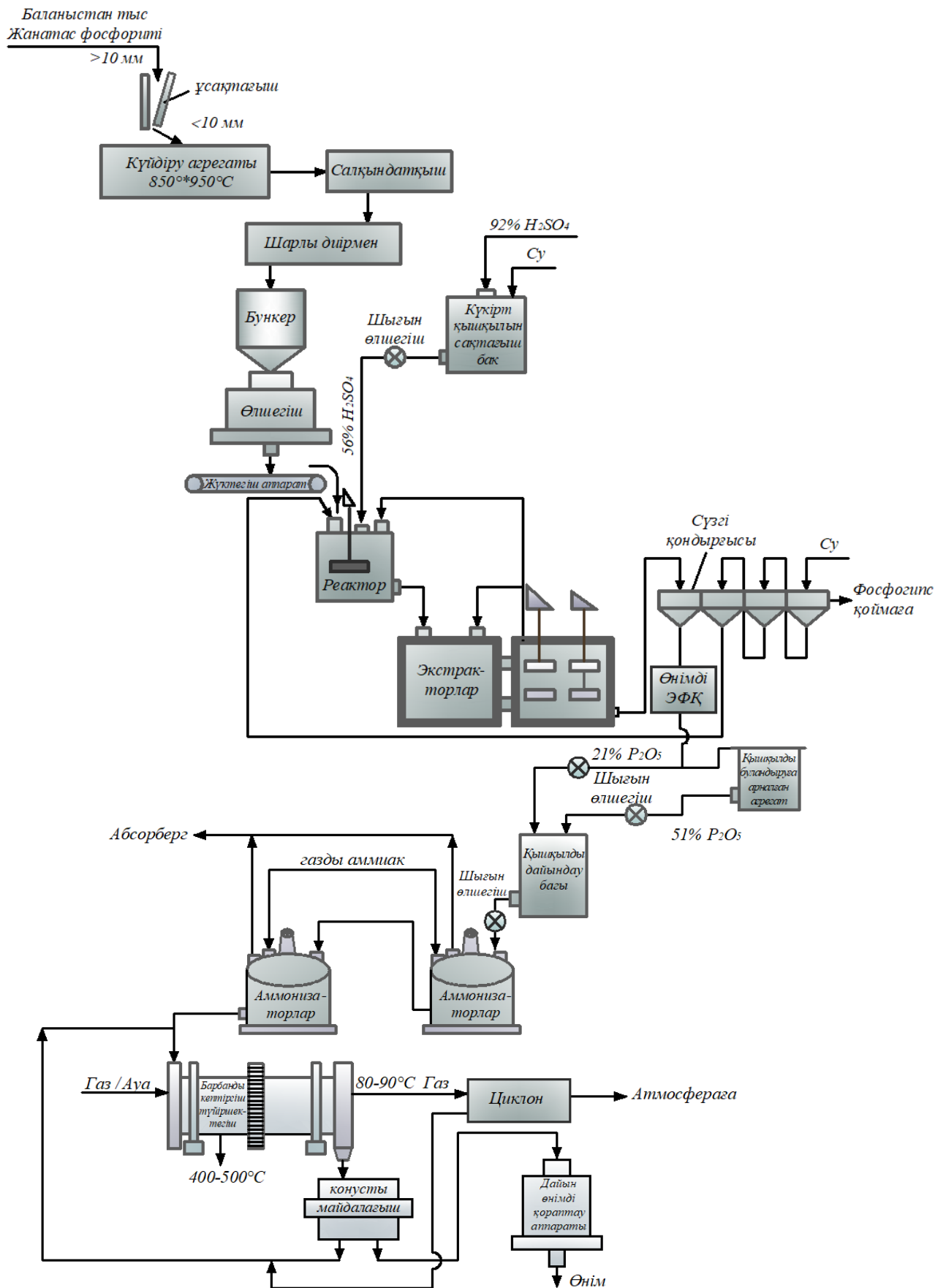
### 5.1 Фосфат шикізатын кешенді өндеудің технологиялық сызбасын әзірлеу

Фосфат шикізаты фосфор және күрделі тыңайтқыштар мен фосфорқұрамдас өнімдері өнеркәсібінде маңызды орын атқарады, ауыл шаруашылығындағы халықтың әл ауқатын жоғарылатын минералды тыңайтқыштар алу үшін шикізат базасы басты көзі болып табылады. Сондықтан Қазақстан Республикасында фосфорқұрамдас минералды тыңайтқыштар өндірісінің фосфатты шикізат базасын кеңейту мақсатында және де төмен сапалы фосфориттерді қолдану өзекті мәселе болып табылады [142-145].

Фосфор құрамдас шикізаттардың материалдық қорларын кеңейту және тиімді қолданудың кешенді сұрақтарын шешу үшін тау-кен және байыту өндірістерінің технологияларын жетілдіру қажет. Сары фосфорды электротермиялық әдіспен және экстракциялық фосфор қышқылын химиялық әдіспен алу көлемін жоғарылату кеннің заттық құрамының өзгеруімен қатар оның құрамындағы фосфор бесоксидінің мөлшерімен анықталады. Сонымен қатар төмендеуіне және химиялық пен гранулометриялық құрамы да белгілі бір мөлшерде болып табылады [146-148]. Осыларға сәйкес келмейтін фосфоритті шикізаттардың көп мөлшерінің пайда болуына алып келді. Осыған орай табиғи фосфорит кендерін минералдық құрамының ерекшеліктеріне және байыту мүмкіндігіне байланысты пайдалы қазбалардың технологиялықтылығын болжамды бағалау аса өзекті мәселе болып саналады.

Фосфориттердің әлемдік қорларының көп бөлігін қиын байытылатын карбонатты, кремний-карбонатты және карбонат-кремнийлі кендер құрайды. Карбонатты фосфориттер, фосфат-кремнийлі тақталы кенді массалар тастар, кремний-карбонатты және кремнийлі кендердің көп бөлігі құрамы бойынша минералды тыңайтқыштар өнеркәсібінің талаптарына сай келмейді ( $P_2O_5 \geq 24,5\%$ ,  $MgO \leq 3,0\%$ ,  $CO_2 \leq 8\%$ ) және қоспаларды бөліп алу мақсатымен байытуды талап етеді.

Тыңайтқыштың физика-химиялық қасиеті және сапасы фосфорит кенінің минералдық, химиялық құрамына көп байланысты. Қаратау бассейніндегі фосфориттердің құрамы біртекті емес және минералды-петрографиялық құрылыстары да әртүрлі. Сондықтан Қаратау фосфоритінен тыңайтқыш өндіру технологиясы кен орнына байланысты. Жаңатас кенорының баланстан тыс кендерін кешенді өндеудің технологиялық сызбасы 5.1-суретте көрсетілген. Экстракциялық фосфор қышқылын алудың технологиялық сызбасы 3 тараудың 3.4 бөлімінде келтірілген. Жаңатас фосфоритінен алынған ЭФҚ-ын газ тәрізді аммиакпен екі сатылы аммонизациялау арқылы ДАФ алу өндірісінің технологиялық сызбасы 5.1-суретте көрсетілген. Диаммонийфосфатты тек термиялық фосфор қышқылынан ғана емес, сонымен қатар ЭФҚ алуға болады.



Сурет 5.1 – Газ тәрізді аммиакпен екі сатылы аммонизациялау әдісі бойынша шоғырсыз ЭФҚ-дан ДАФ өндірісінің принципиалды технологиялық сызбасы

Ол үшін ЭФҚ екі сатылы тазалау процесі жүргізіледі. Бұл схеманың бірінші сатысында кальций, темір, алюминий, ауыр металдар, сирекжер элементтері толығымен тұндырылып, фтор 50-60% дейін бөлініп алынады. Екінші сатысында триаммонийфосфатты кристалдау арқылы фтор, сульфат және хлоридтерден егер олар бар болса соңғы тазалау сатысын жүргізеді.

Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфориттерінен алынған экстракциялық фосфор қышқылының құрамында:  $P_2O_5$ -21%,  $MgO$ -0,66%,  $F$ -1,64%,  $Al_2O_3$ -0,19%,  $Fe_2O_3$ -0,53%,  $SO_3$ -2,28%,  $CaO$ -0,2%, ерімейтін қоспалар-2,28%,  $Na_2O$ -0,19% бар. Тазалау сатысынан өткеннен соң аммиакпен екі сатылы аммонизациялау сатысына беріледі (5.1-сурет).

Тыңайтқыштардың ылғалдылықтың мөлшеріне қарай жабысып түйіршектердің қатайып қалуы әдебиеттерден өте жақсы белгілі. Егер тыңайтқыштың құрамындағы ылғал жоғарыласа түйіршектердің бір-біріне жабысып қабаттың қатаюы өседі. Осы әсерді жою үшін және ДАФ-тың себелеулік көрсеткішін жоғарлату үшін өте жақсы әдебиеттік көзде келтірілген. Осыған орай біздің жұмысымызда мәні 1-1,8% тең қана баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен ЭФҚ алып және оның негізінде ДАФ алу мүмкіндігіне зерттеулер жүргізілді. Осы технологияны әзірлегенде негізгі және өте қасиетті көрсеткіштерін анықтадық.

Әзірленген технологиялық үлгінің көрінісі 5.1-суретте келтірілген.

Диссертациялық жұмыста іс-жүзінде өндірісте қолдану үшін келесі әдістемелік әзірленген.

Баланстан тыс ұнтақталынған Жаңатас фосфоритінен алынған экстракциялық фосфор қышқылының газды фазаға бөлініп шығатын аммиакті сіңіріп алуы шығынына байланысты технологиялық үлгінің өнімділігі есептелінген. Бұл әдістемеліктің негізі көрсеткіштері болып ылғалдылықтың бөліп алуы, барабанды түйіршекте кептіргіштен аммиактың реакцияға түспей өтіп кетуі мен оған пропорционалды қышқылдың шығыны, осыған орай өнімділік пен жылу тасымалдағыш агенттің бір-бірімен тікелей байланыстығы күмәнсіз.

Тастанды кептіргіш агенттің шығынымен оның технологиялық қажетті мөлшері абсорбция процесіне түсіп алынатын өнімнің құрамындағы аммиактың мазмұны тепетеңдікті болуы қажет. Бірінші сатыдағы қышқылды аммонизациялануы мен аммоний фосфаттарын алу пульпаның ағымдығымен анықталынады.

Бірінші сатыдағы қышқылдың аммонизациялануы молдік қатынасы  $NH_3:N_3PO_4$  0,4 кем болмауы қажет, осыған тәуелді қышқылдағы әсерлі заттың, яғни  $P_2O_4$ -тің шығыны есептелініп дайын өнімнің ұуаттылығыда анықталынады. Өндірістік жағдайларда жылулық агенттің құрамындағы шаңдарды немесе экстракциялық фосфор қышқылының құрамындағы қоспаларды азайту үшін абсорбиялау сатысында қышқылымен аммиактын мольдік қатынасын 0,4-тен жоғары ұстауға болады да өндірістің құаттылығын (өнімділігін) есептеуі өзгермейді де қышқылдың артық мөлшерін бірінші бейтараптандыру сатысына беруге болады, мысалы жылдамдылықты

буландырғыш аммонизацияға (ЖБА).

Баланстан тыс Жаңатас фосфоритінен алынған экстракциялық фосфор қышқылында өңделінген диаммонийфосфат өндірісінің негізгі көрсеткіштері келесі кезектілікте өткізіледі. «ЖБА-мұржалы реактар-БТК»

Технологиялық үлгі бойынша аммонизациялаудың бірінші сатысында қоймалжың молдік қатынас 1,4 аралықта алынады. Екінші сатысында реакция жылуына байланысты температураны 110-120<sup>0</sup>С ұстайды, осы кезде судың бір бөлігі буланады. Құрамында 18-22% ылғалы бар қоймалжың айналамалы барабанды аммонизатор-түйіршектегішке түседі, сонымен қатар бұл жерге 2,5-3,5 кратты ретур мен сұйық аммиак беріледі.

Реактордан аммонизатор-түйіршектегіштен және циклонды сеператордан шыққан газ скрубберде 10% эк сүтінің ерітіндісімен сіңіріледі. Онда фосфор және күкірт қышқылы қоспаларынан тазаланады. Аммиактың жалпы жоғалуы 0,5% құрайды. Шикі түйіршектердің ылғалдылығы 2,5-4,5% кептіргіш барабанға ылғалдылығы 1-1,5% дейін кептіріледі. Содан соң түйіршектер сортталады. Тауарлы диаммонийфосфат қорапталады. Қораптау алдында ауада 65<sup>0</sup>С төмен температураға дейін суытылады. Диаммонийфосфатты кептіргіш барабаннан, майдалағыштан және суытқыш барабаннан пайда болған шаңдар циклонда ұсталады да, түйіршектегіш-аммонизаторға қайтарылып беріледі.

Технология бойынша материалдық ағынының нәтижесі (Қосымша Г) көрсетілген.

Диссертациялық жұмыста сипатталған материалдары негізінде «Қазфосфат» жауапкершілігі шектеулі серіктестігінің минералды тыңайтқыштар зауытында технологиялық жүйелерін техникалық қайта жабдықтауды жобалау үшін бастапқы мәліметтер жасалды, оған сәйкес жобалық құжаттама толтырылды, тиісті жұмыстар жүргізілді және бұл технология көрсетілген кәсіпорында енгізілу қолға алынуда.

Диссертациялық жұмыста жасалған ДАФ технологиясын енгізу бұл технологияның жоғары тиімді екендігін көрсетті, өйткені:

- бір технологиялық жүйеден 50 т/сағ дайын өнім үшін өнімділігіне қол жеткізуге мүмкіндік береді;
- өндірілетін өнімнің жоғары сапасын қамтамасыз етеді;
- шикізатты пайдалану дәрежесі жоғары;
- шикізат ретінде тазаланған және буланған ЭФҚ қолдануға мүмкіндік береді;
- әзірленген технологиялық сызба жабдықты минималды пайдалануды және оның жүктемесінің жоғары дәрежесін қарастырады.

Сонымен қатар, бұл технология энергия мен ресурстарды үнемдейді:

- химиялық реакциялардың жылуын барынша толық пайдалану, соның арқасында ДАФ-ты қайта өңдеуге түзілмеген ЭФҚ-ның едәуір бөлігі қатысады;
- қоймалжыңды тікелей БТК-ге жеткізе отырып, өнімді кептіру үшін табиғи газдың шығынын едәуір төмендетеді;
- аммонизацияға тек газ тәрізді аммиакты қолдану бейтараптандырудың жылу эффектісін арттырады;

– бұл технология оңтайлы режимдегі процеске байланысты шикізаттағы минималды шығындарды қамтамасыз етеді.

Бұл технологияның экологиялық қауіпсіздігі мыналармен қамтамасыз етіледі:

– қалдықтарды тазартудың өте тиімді жүйесі қолданылады;

– технологиялық режим экологиялық стандарттарға сәйкестігі тұрғысынан оңтайлы диапазонда жүзеге асырылады.

Осылайша, осы жұмысқа қойылған тапсырманы аяқталған деп санауға болады.

## **5.2 Фосфат шикізатын кешенді өндеудің тәжірибелі сынағы**

Зертханалық зерттеу нәтижелері бойынша Жаңатас кенорынының баланстыан тыс шикізатынан алынған тазаланған және буланған ЭФҚ-нан диаммонийфосфатты алудың тәжірибелік сынақтары «Қазфосфат» ЖШС өткізілді.

Тәжірибелік сынақты өткізуде қолданылған шикізаттар құрамы:

– Жаңатас кенорының баланстан тыс шикізаты, (сал. %):  $P_2O_5$ -18,14,  $CaO$ -25,1,  $MgO$ -13,43,  $Al_2O_3$ -1,01,  $Fe_2O_3$ -0,58,  $CO_2$ -19,55,  $H_2O$ -3,57;

– экстракциялық фосфор қышқылы, (сал. %):  $P_2O_5$ -21;  $MgO$ -0,66;  $F$ -1,64;  $Al_2O_3$ -0,19;  $Fe_2O_3$ -0,53;  $SO_3$ -2,28;  $CaO$ -0,2; ерімейтін қалдықтар-2,28;  $Na_2O$ -0,19

– күкірт қышқылы, (сал. %):  $H_2SO_4$ -92.

Экстракциялық фосфор қышқылын алу дигидратты әдіспен жүргізілді (Қосымша F). Фосфоритті күкірт қышқылымен сұйылту ерітіндісі (22%  $H_3PO_4$ ) қатысуында 85-95<sup>0</sup>С температурада 2-3 сағат аралығында ыдыратады. Алынған қоймалжыңды вакуум-сүзгіде сүзіп, ерімейтін қалдықтан ЭФҚ бөліп алынады. Ерімейтін қалдықты ыстық сумен  $t^0$  -70<sup>0</sup>С шаяды, V-көлем алынған фильтратқа талдау жасап, қоспалардан тазалайды, буландырады. Содан соң аммиакпен екі сатылы буладырып, кептіріп, ДАФ алады.

Диаммонийфосфатты алу үшін келесі параметрлер қарастырылды:

– фосфоритті ыдырату температурасы - 85-95<sup>0</sup>С;

– 92%  $H_2SO_4$  күкірт қышқылы – 3,5 т;

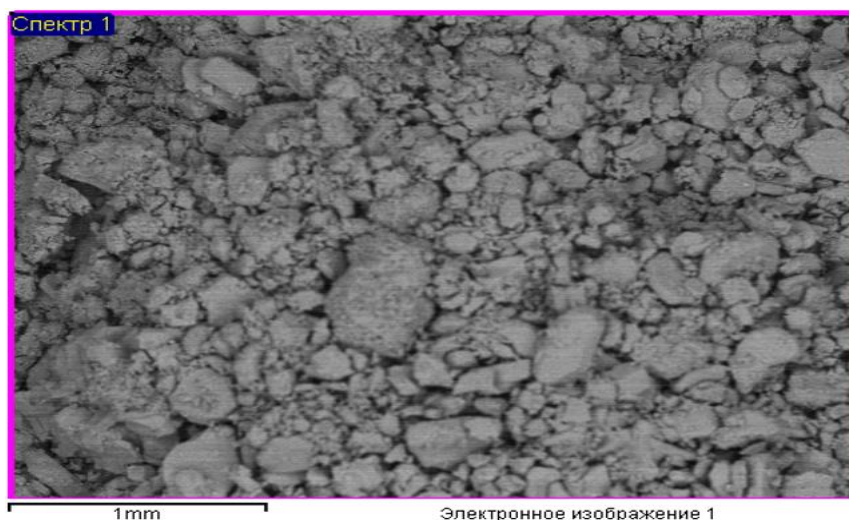
– фосфоритті ыдырату уақыты 2-3 сағат;

– ерімейтін қалдықты сүзу температурасы - 75-80<sup>0</sup>С;

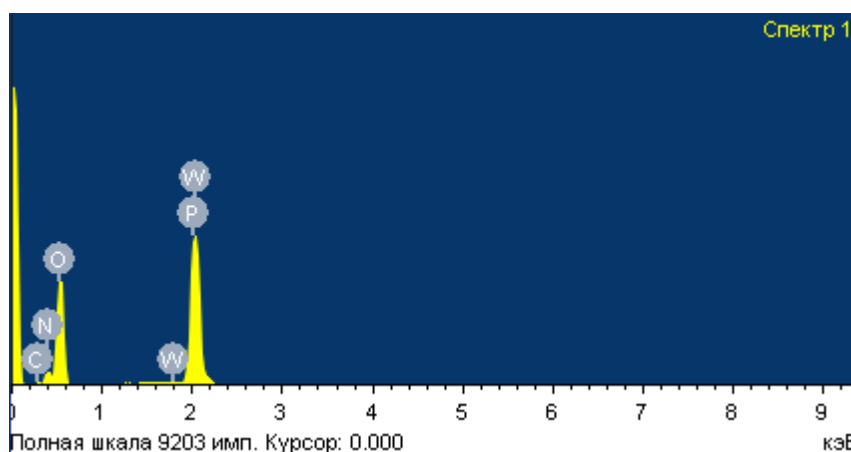
– аммонизациялаудың бірінші сатысындағы молдік қатынасы  $NH_3:H_3PO_4$ -1,4;

– аммонизациялаудың екінші сатысындағы молдік қатынас  $NH_3:H_3PO_4$ -1,7.

Жоғарыда айтылған көрсеткіштерді пайдалана отырып диаммонийфосфат тыңайтқышы алынды және оған микроскопиялық және ИК-спектр, растрло электронды микроскоппен зерттеу жүргізілді. Зерттеу нәтижесі 5.2 және 5.3-суреттерде келтірілген.



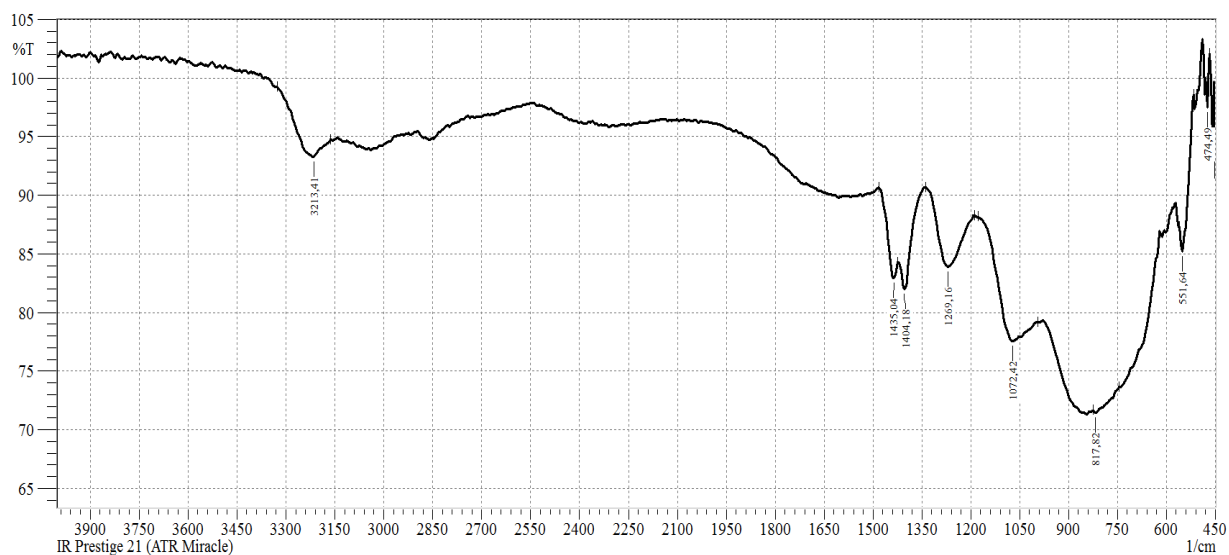
Сурет 5.2 – Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфоритінен алынған диаммонийфосфаттың электронды микроскопиялық зерттеу үлгісі



C-5,17; N-14,07; O-55,95; P -23,31;

Сурет 5.3 – Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфоритінен алынған диаммонийфосфаттың элементтік құрамы мен электрондық кескіні

5.2 және 5.3-суретте Баланстан тыс Жаңатас фосфоритінен алынған диаммонийфосфаттың микроскоппен және растрло электронды микроскоппен зерттелінген суреті келтірілген. Бұл талдау нәтижесінен диаммонийфосфаттың ақ кристал түсті екенін байқауымызға болады. Сонымен қатар расторлы микроскоп нәтижесінен оның құрамында азот фосфор элементтерінің бар екенін нақты айтуымызға болады. Диаммонийфосфат негізгі элементтері азот мен фосфор екені нақтыланды. Содан соң өнімге ИК-спектр талдауы жүргізілді (5.4-сурет).



No.	Peak	Intensity
1	474,49	97,515
2	551,64	85,178
3	817,82	71,468
4	1072,42	77,540
5	1269,16	83,911
6	1404,18	82,026
7	1435,04	82,934
8	3213,41	93,290

Сурет 5.4 – Диаммонийфосфаттың ИК-спектр және растрлы микроскоппен жүргізілген зерттеу нәтижесі

5.4-суретте диаммонийфосфаттың ИК-спектр зерттеу нәтижесі бойынша алынған диаммонийфосфаттың құрамындағы негізгі қосылыс аммонийфосфаттары екенін көруге болады. Олардың мәндері 3213,41, 1404,18, 1072,42, 817,82 мәндеріне сәйкес келеді. Растворлы микроскоп мен ИК-спектр талдау нәтижелері алынған өнімнің диаммонийфосфат екенін және оның мәндерінің стандартқа сәйкес келетінін нақтылады. Сондықтан Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфоритінен диаммонийфосфатты алуға және оны минералды тыңайтқыш ретінде пайдалануға болатыны дәлелдейді.

### 5.3 Өндірістің күтілетін экономикалық тиімділігі

Баланстан тыс кондициялы емес Жаңатас мекен жайын фосфат кремнийлі шикізаттан ЭФҚ алу және ДАФ өндіру технологиясының жалпы есептелінген тиімділігі ғалымдардың еңбектерінде есептелінген нәтижелері бойынша (Қосымша Д) келтірілген.

Дәстүрлі технология бойынша экстракциялық фосфор қышқылының құрамында 24,5% жоғары  $P_2O_5$  бар 0,1 мм дейін ұнталанған табиғи фосфориттердің немесе апатиттерді жоғары шоғырлы күкірт қышқылымен ыдырату нәтижесінде алады. Технологиялық процес жоғарыда келтірілгендей каскатты орналасқан экстракторларда өткізіледі де сүзі және шаю сатылардан өтеді. Фосфатты шикізатты ыдырату процесінде 1 тонна қышқылға 6 т

фосфогипс алынады.

Алынған экстракциялық фосфор қышқылынан түрлі минералды тыңайтқыш алынады. Жай суперфосфат, қос супперфосфат, аммонийленген суперфосфат, аммофос, преципитат және басқа тыңайтқыштар.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты бойынша экстракциялық қышқылда Жаңатас мекенжайының алуы баланстан тыс кондициялық емес фосфат кремнийлі шикізат дайындап ал одан диаммонийфосфат алу технологиясын жасау.

Диаммонийфосфат өндірісінің экологиялық тиімділігінің есебін талдау ЖШС «Қазфосфат» Тараз филиалында минералды тыңайтқыштар зауыты (МТЗ) және аммофостың өндірістік көрсеткіштерін ескере отырып жүргізілді.

Себебі құрамында фосфоры бар шикізат негізгі болып табылатын Қазақстан Республикасында диаммоний фосфаты өндірілмейді, сондықтан ең жақын прототип ретінде аммофос таңдалып алынды.

Жаңатас кен орнының баланстан тыс технологиялық көрсеткіштер стандартқа сай емес фосфатты-кремнийлі кендерінен диаммонийфосфатты алу және ТФ ЖШС «Қазфосфат» (МТЗ) аммофос өндірісінің негізгілік экономикалық 100000 т дайын өнімге салыстырмалы көрсеткіштері төменде 5.1-кестеде көрсетілген.

Кесте 5.1 – Экономикалық әсерді есептеуге арналған бастапқы мәліметтер, 18% экстракциялық фосфор қышқылынан аммофос алу

Аталуы	Өлшем бірлігі	Шығындар		
		бірлікке		
		мөлшері	бағасы, мың теңге	сомасы, мың теңге
1	2	3	4	5
Аммофос технологиясы ТФ ЖШС «Қазфосфат» (МТЗ)				
Фосфорит ұны P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -24,15%	т	2,33	7,31	17,04
Күкірт қышқылы (меншікті) 93%	т	1,53	5,18	7,93
Аммиак 99,96%	т	0,13	77,98	10,14
Әк 70%	т	0,03	12,64	0,38
Фильтроткань (сүзгі шүберек)	м <sup>2</sup>	0,07	3,35	0,24
«Шикізат және ТМҚ» барлығы				35,73
Отын (табиғи газ)	т.нм <sup>3</sup>	0,14	20,66	2,90
Электр қуаты	т.кВтч	0,22	4,15	0,92
Бу	гкал	0,50	3,34	1,67
Жер асты сулары	т.м <sup>3</sup>	0,006	4,06	0,3
Сығылған ауа	т.м <sup>3</sup>	0,62	1,13	0,7
«Энергия ресурстар» бойынша барлығы				6,22
«Шикізат және ТМҚ» пен «Энергия ресурстар» бойынша барлығы				41,95
Өзірленген технология бойынша ДАФ алу				
Жаңатас кен орнының баланстан тыс алынған фосфорит ұсақтары	т	3,12	3,78	11,7936
Аммиак	т	0,2	77,98	15,596



## 5.1-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5
Денені тегістеу	т	0,008	152,5	1,22
«Шикізат және ТМҚ» барлығы				28,6096
Отын (табиғи газ)	т.нм <sup>3</sup>	0,2	4,132	2,90
Электр қуаты	т.кВтч	0,32	4,15	1,33
Бу	гкал	0,50	3,34	1,67
Су	т.м <sup>3</sup>	0,006	4,06	0,03
Сығылған ауа	т.м <sup>3</sup>	0,62	1,13	0,7
«Энергия ресурстар» бойынша барлығы				6,63
«Шикізат және ТМҚ» пен «Энергия ресурстар» бойынша барлығы				35,59

### Бөлім бойынша қорытынды

1. Жаңатас фосфориттерінен ЭФҚ алып және оның негізінде ДАФ алу мүмкіндігіне зерттеулер жүргізілді. Осы технологияны әзірлегенде негізгі және өте қасиетті көрсеткіштерін жоғары тиімді екендігін белгіледі, өйткені бір технологиялық жүйеден дайын өнімнің 50 т/сағ алу құаттылығына қол жеткізуге мүмкіндік береді.

2. Диамонийфосфатты алу үшін негізгі параметрлер қарастырылды:

- ЭФҚ-ын алуы фосфоритті ыдырату температурасы-85-95<sup>0</sup>С;
- уақыты 2-3 сағат; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> күкірт қышқылының шоғыры 56%;
- ерімейтін қалдықты сүзу температурасы -75-80<sup>0</sup>С;
- аммонизациялаудың бірінші сатысындағы молдік қатынасы NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-1,4;
- аммонизациялаудың екінші сатысындағы молдік қатынасы NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-1,7.

3. Зерттеу нәтижелері бойынша Жаңатас мекенжайы баланстан тыс кремнийлі фосфатты шикізаттан өңделіп экстракциялық фосфор қышқылынан 100000 тонна ДАФ-ты алу технологиялық сызбасы ұсынылып отырған технологиялық үрдістің дәстүрлі әдіспен салыстырғанда 23319600 млн теңге экономикалық тиімділігі анықталды.

## ҚОРЫТЫНДЫ

1. Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфат-кремнийлі шикізатынан экстракциялық фосфор қышқылын алудың әдісі анықталды. Зерттеу нәтижесі бойынша Жаңатас кен орнының фосфат-кремнийлі шикізаты үшін тиімді көрсеткіштері:

- фосфат шикізатын ыдырату коэффициенті - 95%;
- фосфогипсті шаю коэффициенті 98,5-99,0%;
- дигидратты режимді экстракция процесінің уақыты 2-3 сағат;
- экстракция процесінің температурасы 65-85<sup>0</sup>С.

2. Экстракциялық фосфор қышқылын фторсыздандыру бойынша зерттеу барысында процестің тиімді көрсеткіштері температура, уақыт және тұнбалағыштың нормасына байланысты анықталынып, зерттеу нәтижесінде тиімді температураның 25-тен 70<sup>0</sup>С-қа дейін жоғарылауы анықталды. Кристалдардың ең үлкен өлшемі 54 микрон, 30 минут араластыру уақытында, 40-50<sup>0</sup>С температурада және Na<sub>2</sub>O нормасы 140% теңде қол жеткізіледі. Ерітінді концентрациясы 6,75% Na<sub>2</sub>O құрайтыны табылды. 120-140% стехиометриядан жоғары тұнбалағыштың шығыны (6,75 Na<sub>2</sub>O), температураның 40-50<sup>0</sup>С және тұндырғыш процесінің ұзақтығы 30 минут жағдайда фторсыздандырылған экстракциялық фосфор қышқылы құрамы (% - бен): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 19,3%, F - 0,23%, Na<sub>2</sub>O - 0,77, K<sub>2</sub>O - 0,27 және фторсыздану дәрежесі 80% дейін болуы анықталды да натрий кремнийфторидінің кристалдарының өлшемдері 40-50 мкм теңдігі табылды. ЭФҚ өндірудің түрлі әдістері бар, бірақ табиғи фосфориттен экстракциялау нәтижесінде алынған фосфор қышқылының сапасы төмен болғандықтан одан алынатын тыңайтқыштардың құрамы мен сапасы да төмен болады. Анықталған мәліметтер бойынша қазіргі уақытқа дейін пайда болған экстракциялық фосфор қышқылын тазалаудың өндірістік негізгі әдістері өнімнің қажетті сапасын қамтамасыз ете алмайды немесе техникo-экономикалық көрсеткіштер бойынша қажеттіліктері қанағаттандыра алмайды да қышқылын тазалаудың тиімді әдісі ретінде бейорганикалық реагенттер қолдану өзекті мәселердің бірі болып табылады.

3. Жаңатас фосфориттерінен ЭФҚ алып және оның негізінде ДАФ алу мүмкіндігі дәлелденді. Осы технологияны әзірлегенде негізгі және өте қасиетті көрсеткіштерін жоғары тиімді екендігін белгіледі, өйткені бір технологиялық жүйеден дайын өнімнің 50 т/сағ шығару құаттылығына қол жеткізуге мүмкіндік береді. Жаңатас және Көкжон кен орнынан алынған баланстан тыс фосфорит - тердің химиялық құрамы анықталды, оның негізінде рентгендік фаза мен ИҚ-спектроскопиялық анализ деректерін ескере отырып кеннің минералогиялық құрамы есептелді. Фосфат-кремнийлі шикізат құрамындағы минералдардың мазмұны (%): фосфорит Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F - 48,72; кремний - 32,76; доломит CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 18,52 бар екендігі анықталды. Экстракциялық фосфор қышқылын алу үшін Жаңатас кенорының баланстан тыс фосфат-кремнийлі шикізаты таңдалынды.

4. Диамонийфосфатты алу негізгі параметрлері қарастырылып табылды:
- ЭФҚ-ын алуға фосфоритті ыдырату температурасы  $65-85^{\circ}\text{C}$ ;
  - уақыты 2-3 сағат;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  күкірт қышқылының шоғыры 56%;
  - ерімейтін қалдықты сүзу температурасы  $-75-80^{\circ}\text{C}$ ;
  - аммонизациялаудың бірінші сатысындағы молдік қатынасы  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4-1,4$ ;
  - аммонизациялаудың екінші сатысындағы молдік қатынасы  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4-1,7$ .

ДАФ түйіршектерінің жоғары статикалық беріктігін және төмен тығыздалғыштығын қамтамасыз ету үшін ағымдағы қышқыл қоспасында буланған ЭФҚ мөлшері 30% кем болмауы қажет. Егер 30% кем кезінде алынған өнімнің статиткалық беріктігі мен тығыздалғыштығы стандартқа сәйкес келмейді. ДАФ ылғалдылықтың 2% дейін болса фтордың мөлшері мен түйіршектердің статикалық беріктігін төмендетеді және тығыздалғыштық қасиетін жоғарылатады.

5. Алынған тәжірибелік мәліметтер толық факторлық тәжірибе тәсілімен өңделді. Алдымен екі қойылған мәселе үшін тәжірибелердің матрицасы құрастырылды. Факторлар, жауап функциясы белгіленіп алып, факторлардың негізгі, кодталған, табығи мәндері анықталды. Әдебиеттегі белгілі толық факторлық эксперимент үшін  $2^k$  тәсілі бойынша регрессия теңдеулері құрастырылды. ABC Паскаль бағдарламалау тілінде сызықтық, жүптік, үш және төрт факторлар көбейтіндісін қамтитын регрессия формулаларының коэффициенттері есептелінді. Алынған математикалық моделдердің адекваттылығы орнатылды, ол үшін Фишер критерийі қолданылды. Факторлардың жауап функцияларына әсерін нақтылай көрсету үшін сызықтық регрессия теңдеулерінің графиктері салынды. Көп санды эксперименттер жүргізбеу үшін ЭФҚ және ДАФ өңдеу процестерінің математикалық модельдеу нәтижесінде жалпыланған теңдіктері Фишер критерийі табылып ұсынылды.

6. Зерттеу нәтижелері бойынша баланстан тыс кремнийлі фосфатты Жаңатас шикізатынан алынған экстракциялық фосфор қышқылы негізінде ДАФ-ты өңдеу технологиялық сызбасы ұсынылады. Ұсынылып отырған технологиялық үрдістің оңтайлығы 100000 тонна ДАФ өнімін алғанда, дәстүрлі әдіспен салыстырғанда 23319600 млн теңге пайдалығы анықталды.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Қазақстан Республикасының Президенті Қ-Ж. Тоқаев. Жаңа жағдайдағы Қазақстан: іс-қимыл кезең: Қазақстан халқына Жолдауы // <https://www.akorda.kz/kz/addresses/addresses>. 15.04.2020.
- 2 Абдулин А.А. Геология и минеральные ресурсы Казахстана. – Алматы: Ғылым, 1994. – 400 б.
- 3 Жантасов К.Т., Шаймерденова Г.С. Жаңатас кенорынында пайда болған төмен сапалы фосфатты шикізатынан диаммонийфосфат алу технологиясын әзірлеу // Жастар әлеуметінің қазақстанның үшінші жаңғыруына қосатын үлесі: халық. жас. ғыл.-практ. конф. – Рудный, 2018. – Б. 340-343.
- 4 Фосфаты в XXI веке: монография / под ред. Ю.А. Кипермана. – Алматы; Тараз; Жаңатас, 2006. – 208 с.
- 5 Техногенные минерально-сырьевые ресурсы: монография / под ред. К.В. Караганова, Б.С. Ужкенова. – Алматы, 2003. – 304 с.
- 6 Жантасов К.Т., Жантасова Д.М., Шаймерденова Г.С. и др. Эколого-экономические аспекты в фосфорной подотрасли // Modern scientific challenges and trends: mater. konf. nauk.-prakt. – Warsawa, 2019. – P. 6-9.
- 7 Технологии добычи и обогащения фосфатно-кремнистого сырья Каратау: монография / под ред. К.Т. Жантасова. – Тараз, 2018. – 366 с.
- 8 Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. – Л.: Химия, 1981. – 224 с.
- 9 Жантасов К.Т., Айбалаева К.Д., Франгулиди Л.Х. и др. Технологическое оснащение производства желтого фосфора: учеб. – Алматы: Эверо, 2014. – 444 с.
- 10 Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л.: Химия, 1983. – 336 с.
- 11 Kurmanbek T., Shaimerdenova G., Kenzhibayeva G. et al. Production and Use of Phosphate Fertilizers // Mater. of the 5th internat. scient.-pract. conf. «Integration of the Scientific Community to the Global Challenges of Our Time». – Tokyo, 2020. – P. 376-380.
- 12 Новые исследования по технологии минеральных удобрений / под ред. М.Е. Позина, Б.А. Копылева. – Л.: Химия, 1970. – 280 с.
- 13 Күрделі және күрделі аралас минералды тыңайтқыштардың технологиясы мен даму тенденциясы: оқулық / ред Қ.Т. Жантасов. – Шымкент, 2015. – 378 б.
- 14 Джанмулдаева Ж.К., Джанмулдаева Ж.К., Шаймерденова Г.С. О возможности получения органо-минерального удобрения // Mater. of the 5th internat. scient.-pract. conf. «Integration of the Scientific Community to the Global Challenges of Our Time». – Tokyo, 2020. – P. 483-489.
- 15 Фосфориты Каратау: сб. ст. / под ред. Б.М. Гиммельфарба и др. – М., 1969. – 298 с.

- 16 Жантасов К.Т., Искандиров М.З., Айбалаева К.Д. Современные технологии переработки минерального сырья: учеб. – Шымкент: Элем, 2015. – 476 с.
- 17 Смирнов А.И. Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. – М.: Недра, 1972. – 196 с.
- 18 Позин М.Е., Копылев Б.А., Белов В.Н. и др. Переработка фосфоритов Каратау. – Л.: Химия, 1975. – 272 с.
- 19 Байбатша А.Б. Инженерная геология месторождений полезных ископаемых с основами геоинформатики. – Алматы: Ғылым, 2003. – 320 с.
- 20 Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. / под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Химия, 2002. – Кн. 1. – 688 с.
- 21 Пат. 2075436 РФ, С01В 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Мошкова В.Г. и др.; опубл. 20.03.97. – 6 с.
- 22 Пат. 2174491 РФ, С01В 25/00. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Бродский А.А., Гриневич А.В., Корнева З.Н. и др.; опубл. 10.10.01. – 6 с.
- 23 Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Волкова В.В. и др. Очистка фосфорной кислоты методом жидкостной экстракции // Мир серы, N, P и K. – 2006. – №2. – С. 3-7.
- 24 Пат. 2149830 РФ, С01В 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Гриневич А.В., Корнева З.Н., Коняхина Л.В. и др.; опубл. 27.05.00. – 4 с.
- 25 Пат. 2205789 РФ, МПК С01В 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Лембриков В.М.; Коняхина Л.В.; Волкова В.В. и др.; опубл. 10.06.2003. Бюл. №8. – 6 с.
- 26 Пат. 2219125 РФ, С01В. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Лембриков В.М., Коняхина Л.В. и др.; опубл. 20.10.03. – 7 с.
- 27 Пат. 2233239 Россия, Кл. С01В25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Гриневич А.В., Левин Б.В., Мошкова В.Г.; опубл. 27.07.04.
- 28 Zhantasov K.T., Dormeshkin O.B., Bazhirova K.N. Energy and resource saving processing of low grade phosphorites // Theoretical foundation of chemical engineering. – 2015. – Vol. 49, Issue 3. – P. 277-279.
- 29 Moldabekov Sh., Zhantasov K., Bazhirova K.N. Brown coal oxidation by nitric acid with the nitrogen - humic fertilizers production // European International Journal of Science and Technology. – 2013. – Vol. 2, Issue 4. – P. 41-52.
- 30 Dumon R., Heurtey S.A. Les precedes de production d «Acide phosphorique par voie humide // Information Chimie. – 1977. – №172. – P. 85-95.
- 31 Пат. 2109681 РФ. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Романовский В.Н., Кесоян Г.А. и др., опубл. 27.04.98, Бюл. №12. – 9 с.
- 32 Елешев Р.Е., Балгабаев Ә.М., Рамазанова Р.Х. Минералдық тыңайтқыштарды қолдану технологиясы. – Алматы: Айтұмар, 2013. – 160 б.

- 33 Бишимбаев В.К., Молдабеков Ш., Жантасов К.Т. и др. Химическая технология неорганических веществ. – Алматы: Китап, 2007. – Т. 3. – 544 с.
- 34 Ильин А.П. Современные проблемы химической технологии неорганических веществ. – Иваново, 2011. – 133 с.
- 35 Жантасов К., Дормешкин О., Молдабеков Ш. Новые фосфоросодержащих комплексных удобрений и тукосмесей. Технологии получения и агрохимическая эффективность. – Минск; Шымкент, 2020. – 325 с.
- 36 Дохолова А.Н., Кармышов В.Ф., Сидорина Л.В. Производство и применение фосфатов аммония. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
- 37 Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
- 38 Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. – М.: Химия, 1977. – 376 с.
- 39 Абашкина Т.Ф. и др. Способ получения фосфатов аммония на основе термической и экстракционной фосфорной кислоты // Реферат. инф. НИУИФ. – 1970. – №1-2. – С. 13-19.
- 40 Кочетков В.Н. Фосфорсодержащие удобрения: справоч. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
- 41 Брицкус Е.Б., Лицова А.И., Портнова Н.Л. Состав осадков, образующихся при аммонизации фосфорной кислоты, содержащей железо и алюминий // Тр. НИУИФ. – 1973. – №22. – С. 35-45.
- 42 Позин М.Е., Копылев Б.А., Ципарис А.Ю. Влияние анионов  $SO_4^{2-}$  и  $F^-$  на содержание воднорастворимых компонентов в продуктах аммонизации магнийсодержащей фосфорной кислоты // Тр. ЛТИ ил. Ленсовета. – 1976. – №5. – С. 128-131.
- 43 Садырова А.Т. Переработка фосфоритов Каратау как приоритетное направление концепции развития химической промышленности Республики Казахстан // Химический журнал Казахстана. – 2005. – №4. – С. 362-378.
- 44 Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
- 45 Скоробогатов В.А. Минеральные удобрения Европейского Союза: справоч. – Таллин, 2009. – 577 с.
- 46 Скоробогатов В.А. Минеральные удобрения. Перегрузка на портовых терминалах: справ. пос. – Изд. 3-е, доп. – Таллин, 2009. – 603 с.
- 47 Шелепова О.В., Потатуева Ю.А. Агроэкологическое значение фтора // Агрохимия. – 2003. – №9. – С. 78-87.
- 48 Дмитриевский Б.А. Свойства, получение и применение минеральных удобрений. – СПб.: Проспект Науки, 2013 – 326 с.
- 49 Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.Н. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
- 50 Чайкина М.В. Механохимические методы переработки фосфатных руд с целью получения удобрений // Известия СО АН СССР. – 1986. – №1(3). – С. 90-106.

- 51 Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. – Киев: Наук. думка, 1987. – 216 с.
- 52 Новые исследования по технологии минеральных удобрений / под ред. М.Е. Позина, Б.А. Копылева. – Л.: Химия, 1970. – 280 с.
- 53 Соколовский А.А., Яхонтова Е.Л. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. – М.: Химия, 1982. – 264 с.
- 54 Кузнецов В.В., Дмитриева Г.А. Физиология растений. – М.: Высшая школа, 2006. – 742 с.
- 55 Temuujin J., Mijidsuren A., Erdentuя T. Characterisation of mechanically activated Aldarkhaan (Mongolia) phosphorite // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – №7. – С. 725-735.
- 56 Пат. 2152374С1 РФ. Способ получения диаммонийфосфата / Бродский А.А., Левичев Н.А., Классен П.В. и др.; опубл. 10.07.00, Бюл. №19. – 7 с.
- 57 Пат. 2224712С1 РФ. Способ получения диаммонийфосфата / Бродский А.А., Гриневич А.В., Родин В.И. и др.; опубл. 27.02.04, Бюл. №15. – 4 с.
- 58 Пат. 2201394С1 РФ. Способ получения фосфатоваммония / Черненко Ю.Д., Бродский А.А., Гриневич А.В. и др.; опубл. 27.03.03, Бюл. №12. – 4 с.
- 59 Fertilizer manual / United Nations Industrial Development Organization. – Dordrecht, 1998. – 615 p.
- 60 Loste R., Toral J.L. Improvements in SA cross pipe reactor technology // Fertilizer 83: internat. conf. – London, 1983. – P. 197-204.
- 61 Чайкина М.В. Механохимический метод переработки некондиционных фосфатных руд // Специальные методы обогащения руд горнохимического сырья: тр. ГИГСХ. – М., 1985. – Вып. 68. – С. 121-136.
- 62 Paudert R., Heinicke G., Phothig R. Phosphordungemittel durch tribomechanische Aktivierung von apatitschen Phosphaten // Chem. Technik. – 1978. – Bd. 30, Issue 9. – P. 470-475.
- 63 Куанышева Г.С., Далабаева Н.С., Балгышева Б.Д. Механохимическое воздействие на состав казахстанских фосфоритов в присутствии гидросульфатов и дигидрофосфатов // Известия НАН РК. – 2005. – №5. – С. 74-80.
- 64 Wesenberg Glen H. Diammonium phosphate plantes and processed // In book: Manual of Fertilizer Processing. – NY.: Basel, 1987. – P. 227-287.
- 65 Нисанбаева Г.М., Капралова В.И., Алыбаев Ж.А. Механохимическая активация фосфоритов Каратау в присутствии отходов птицеводства // В мире научных открытий. – 2010. – №4(10), ч. 7. – С. 115-116.
- 66 Гришаев И.Г., Гриневич В.А. Исследование влияния параметров работы агрегата трубчатый реактор – аммонизатор-гранулятор на гранулометрический состав фосфатов аммония // Тр. НИУИФ. – М., 2009. – С. 95-100.

- 67 Лыков М.В., Головкина С.И. Инженерный метод расчета реакторов для нейтрализации кислот аммиаком // Тр. НИУИФ. – М., 1980. – С. 58-70.
- 68 Гришаев И.Г., Назирова Л.З., Федюшкин Б.Ф. Способы аммонизации в технологии минеральных удобрений. – М.: НИИТЭХИМ, 1988. – 35 с.
- 69 Классен П.В., Гришаев И.Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
- 70 Классен П.В., Завертяева Т.Н., Адамов Е.А. Использование бедного фосфатного сырья для получения фосфорных удобрений // Химическая промышленность сегодня. – 2003. – №12. – С. 4-8.
- 71 Алдибаева Б.Т., Нисанбаева Г.М., Алыбаев Ж.А. Малоотходные технологии производства удобрений из низкосортных фосфоритов Каратау // Современное состояние и проблемы инженерной экологии, биотехнологии и устойчивого развития: труды первой междунар. научно-практ. конф. – Алматы, 2010. – С. 145-146.
- 72 Пат. 2310630 РФ С1. Способ получения диаммонийфосфата / Гриневич В.А., Гриневич А.В., Кержнер А.М. и др.; опубл. 20.11.2007, Бюл. №32. – 6 с.
- 73 Пат. 2255041 РФ, С1. Способ получения фосфатов аммония / Колпаков Ю.А., Гриневич В.А., Гришаев И.Г. и др.; опубл. 27.06.05, Бюл. №18. – 5 с.
- 74 Нуркеев С.С., Казова Р.А., Ахметбекова А. Физико-химические исследования термических превращений минералов фосфоритов // Вестник КазНТУ им. К.И. Сатпаева. – 2005. – №3(47). – С. 82-87.
- 75 Knubovets R. Structural mineralogy and properties of natural phosphates // Reviews in Chemical Engineering. – 1994. – Vol. 9, Issue 3-4. – P. 161-216.
- 76 Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. – М.: Химия, 1982. – 272 с.
- 77 Классен П.В. Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
- 78 Овчинникова К.Н., Норов А.М., Пагалешкин Д.А. и др. Получение удобрительных фосфатов аммония с улучшенными физико-механическими свойствами // Тез. докл. на 19-м Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. – Волгоград, ВолГТУ, 2011. – С. 125.
- 79 Гришаев И.Г. Раработка конструкций барабанных грануляторов – сушилок для производства минеральных удобрений // Тр. НИУИФ. – М., 2009. – С. 154-158.
- 80 Пат. 2296729С1 РФ. Способ получения диаммонийфосфата / Дастикас Й., Гокас Р., Ракаускас А. и др.; опубл. 10.04.07, Бюл. №10. – 7 с.
- 81 Пат. 2122989 РФ, С1. Способ получения диаммонийфосфата / Черненко Ю.Д., Бродский А.А., Зеленов В.А. и др.; опубл. 10.12.98, Бюл. №34. – 6 с.
- 82 Пат. 2152374 РФ, С1. Способ получения диаммонийфосфата / Бродский А.А., Левичев Н.А., Классен П.В. и др.; опубл. 10.07.00, Бюл. №12. – 4 с.



83 Пат. 2277509 РФ, С01В25/28. Способ получения пищевого диаммонийфосфата из очищенной экстракционной фосфорной кислоты / Кочетов С.П., Лембриков В.М., Левин Б.В и др.; опубл. 10.06.06, Бюл. №16. – 8 с.

84 Пат. 2226518 РФ, С05В 7/00. Способ получения окрашенного диаммонийфосфата / Бродский А.А., Грибков А.Б., Корнилова Л.В. и др.; опубл. 10.04.04, Бюл. №21. – 5 с.

85 Пат. 2406713 РФ, С05В 7/00. Способ получения диаммонийфосфата / Шарипов Т.В., Мустафин А.Г.; опубл. 20.12.10, Бюл. №35. – 7 с.

86 Пат. 2368566 РФ, С01В 25/28. Способ получения фосфатов аммония / Гриневич В.А., Кержнер А.М., Гриневич А.В.; опубл. 27.09.09, Бюл. №27. – 7 с.

87 Алдашов Б.А., Лисица В.И. Инновационные технологии химической переработки фосфоритов Каратау и утилизации фосфорсодержащих отходов. – Алматы: Ғылым, 2006. – 248 с.

88 Норов А.М. Разработка технологии диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты с использованием барабанного гранулятора-сушилки: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – М., 2014. – 130 с.

89 Zhantasov K.T., Shaimerdenova G.S., Kozhakhmetova A.M. Development and creation of technology for obtaining diammonium phosphate from substandard phosphate raw materials of the karatau basin // Proceed. 6th internat. conf. «Industrial Technologies and Engineering» (ICITE). – Shymkent, 2019. – P. 158-161.

90 Zhantasov K.T., Shaimerdenova G.S., Kozhakhmetova A.M. Obtaining diammonium phosphate from substandard phosphate raw materials // Proceed. Internat. scient.-pract. conf. «Auezov readings – 18: spiritual heritage of the great Abai» on the 175th anniv. of A. Kunanbayev. – Shymkent: M. Auezov SKSU, 2020. – P. 124-126.

91 Zhantasov K.T., Shaimerdenova G.S., Dzhanmuldaeva Zh.K. et al. On the production of purified diammonium phosphate from extraction phosphoric acid based on off balance ores of the karatau basin // Известия национальной академий наук Республики Казахстан. – 2020. – №4. – С. 44-50.

92 Zhantasov K., Sarypbekova N., Shaimerdenova G. et al. Investigation of coal ash from the ekibastuz and karaganda basins and phosphorite raw materials for the production of fertilizer mixture // Proceed. 7th internat. conf. «Industrial Technologies and Engineering» (ICITE). – Shymkent, 2020. – P. 93-96.

93 Shaimerdenova G., Zhantasov K., Bazhirov T. et al. Optimal parameters for obtaining diammonium phosphate from off-balance phosphate raw materials of the Karatau basin // Revista de Chimie. – 2020. – №12. – P85-96.

94 Zhantasov K.T., Shaimerdenova G.S., Dormeshkin O.B. et al. About the possibility of processing the phosphate-silicony balanced raw materials of the zhanatas deposit // Proceed. 7th internat. conf. «Industrial Technologies and Engineering» (ICITE – 2021). – Shymkent, 2021. – P. 152-155.

95 Пат. 2020/0776.2 РК. Жаңатас кен орнының стандартты емес фосфат шикізатынан диаммонийфосфатын алу тәсілі / Жантасов К.Т., Шаймерденова Г.С., Дормешкин О.Б.; жариял. 25.12.20, Бюл. №5689. – 7 б.

96 Shaimerdenova G.S., Zhantasov K.T., Dormeshkin O.B. Off-balance phosphate raw materials of the zhanatas deposit: comprehensive study of composition and structure // Известия НАН РК. – 2021. – Т. 5-6, №449. – С. 93-98.

97 Shaimerdenova G., Zhantasov K., Kadirbayeva A. Influence of various parameters on the defluorination of wet-process phosphoric acid // Rasayan Journal of chemistry. – 2021. – Vol. 14, №4. – P. 2273-2278.

98 Shaimerdenova G.S., Zhantasov K.T., Dormeshkin O.B. et al. Kinetics and mechanism of decomposition of low-quality phosphorites of the zhanatas deposit // Докл. НАН РК. – 2021. – Т. 6, №340. – С. 163-169.

99 Shaimerdenova G.S., Zhantasov K.T., Bazhirov T.S. et al. Effect of fluorine content on the mechanical properties of diammonium phosphate granules // Известия НАН РК. – 2022. – №450. – С. 100-105.

100 Казов М.Н., Казова Р.А., Альжанов Т.М. Термохимическая подготовка сырья для электротермического производства фосфора. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 216 с.

101 Протащик В.А. Новые закономерности в топохимии. – М.: Химия, 1974. – 60 с.

102 Казаков В.Ю. Планирование и организация эксперимента. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 127 с.

103 Ерещенко Т.В., Михайлова Н.А. Планирование эксперимента. – Волгоград: ВолГАСУ, 2014. – 78 с.

104 Zhantasov K.T., Kadirbayeva A.A., Shaimerdenova G.S. et al. Research of the process of synthesis of diammonium phosphate from extractive phosphoric acid from balanced phosphate-silicon shapes of the Karatau basin // Rasayan Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 15, Issue 2. – P. 914-919.

105 Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.

106 Красильников И.Г., Самигуллина Л.И. Особенности минерального состава фосфоритных концентратов Чилисайского месторождения и возможности их переработки на ЭФК. – Черкассы. 1979. – 7 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ. 08.01.1980. – №12985/79.

107 Коршунов В.В. Эффективность использования низкосортного фосфатного сырья в производстве фосфорных удобрений // Химическая промышленность. – 2001. – №5. – С. 10-17.

108 Хузиахметов Р.Х., Губайдуллина А.М., Бреус И.П. Технология фосфорных и комплексных удобрений из низкокачественных фосфоритов различных месторождений // Вестник Казанского технол. университета. – 2009. – №6. – С. 106-113.

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

- 110 Исходные данные для проектирования суспензионно-флотационной технологии обогащения фосфаритов месторождений Кок-су и Кок-Джон ГПК «Каратау»: отчет о НИР (заключительный) / ОАО «НИУИФ». – М., 2011. – 107 с.
- 111 Выполнение исследований по апробации флотационной технологии обогащения фосфоритов месторождения Кок-Джон: отчет о НИР (заключительный) / ВНИИцветмет. – Усть-Каменогорск, 2011. – Разд. 1. – 71 с.; 2012. – Разд. 2. – 72 с.
- 112 Thompson D.C. Fertiliser Caking and its Prevention. – Billingham, 1972. – 67 p.
- 113 Rawashdeh R. al, Maxwell P. The evolution and prospects of the phosphate industry // Miner Econ. – 2011. – Vol. 24. – P. 15-27.
- 114 Fixen P.E. World fertilizer nutrient reserves – A view to the future // Better Crops. – 2009. – Vol. 3. – P. 8-12.
- 115 Smit A.L., Bindraban P.S., Schröder J.J. et al. Phosphorus in Agriculture: Global Resources, Trends and Developments: report. – Wageningen: Wageningen University, 2009. – 36 p.
- 116 Van Vuuren D.P., Bouwman A.F., Beusen A.H.W. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion // Global Environmental Change. – 2010. – №20. – P. 428-439.
- 117 Алосманов М.С., Алиев А.М., Биннетова Н.М. и др. Исследование процесса получения суперфосфата на основе смеси апатитового концентрата и мазыдагского фосфорита // Химическая промышленность. – 2010. – Т. 87, №2. – С. 59-65.
- 118 Левин Б.В., Давыденко В.В., Сушев С.В. и др. Актуальность и практические шаги по вовлечению низкосортного фосфатного сырья в переработку на сложные удобрения // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – №11. – С. 11-18.
- 119 Блисковский В.З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. – М.: Недра, 1983. – 200 с.
- 120 Кочетков С.П. Научные основы новых высокоэффективных процессов комплексной переработки фосфорсодержащего сырья: автореф. ... докт. хим. наук: 05.17.01. – Иваново, 2004. – 32 с.
- 121 Шакирова А.К., Нургалиева Г.О., Гизатулина Н.Ж. и др. Переработка фосфоритной мелочи - отхода фосфорного производства в органоминеральные удобрения // Сотрудничество для решения проблемы отходов: сб. тр. 6-й междунар. конф. – Харьков, 2009. – С. 99-100.
- 122 Минаковский А.Ф., Шатило В.И. Безкислотный метод переработки фосфоритов (Бассейн Каратау) в комплексные удобрения // Известия НАН Беларуси. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 376-384.
- 123 Юсупбеков Б.К., Тимченко А.И., Шеин А.И. и др. Открытая разработка фосфоритных месторождений Каратау. – Алма-Ата: Наука АН Каз ССР, 1970. – 188 с.

124 Жекеев М.К., Молдабеков Ш.М., Жекеева Н.Б. Физико-химические основы и технология получения чистых и особо чистых фосфорсодержащих веществ. – Алматы: Ғылым, 2000. – 184 с.

125 Susilowati L.E., Syekhfan I. Characterization of phosphate solubilising bacteria isolated from pb contaminated soils and their potential for dissolving tricalcium phosphate // Journal of Degraded Mining Lands Management. – 2014. – Vol. 1(2). – P. 57-62.

126 Park J.H., Bolan N., Megharaj M. et al. Isolation of phosphate solubilizing bacteria and their potential for lead immobilization in soil // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 185. – P. 829-836.

127 Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г. и др. Исследование состава и реакционной способности бедного фосфатного сырья // Высокие технологии и фундаментальные исследования: сб. тр. 10-й междунар. науч.-практ. конф. "Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности". – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – С. 246-247.

128 Bedada W., Karlun E., Lemenih M. et al. Addition of Compost and NP Fertilizer Increases Crop Yield and Improves Soil Quality in Experiments on Smallholder Farms // Agriculture, Ecosystems & Environ. – 2014. – Vol. 195. – P. 193-201.

129 Кирьянов А.О., Засовицкий Л.В. Влияние карбоновых кислот на степень разложения фосфатного сырья // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, №1. – С. 86-88.

130 Борисов В.М., Аникина Ю.В., Гальцов А.В. Физико-химические основы получения сложных фосфорсодержащих удобрений: справоч. пос. – М.: Химия, 1983. – 144 с.

131 Кармышев В.Ф., Самигуллина Л.И., Харитонов А.В. Получение ЭФК из Челисайских концентратов первичного обогащения // Тр. НИУИФ. – М., 1977. – С. 179-183.

132 Нургалиева Г.О. Использование забалансового сырья и техногенных отходов для получения гуматсодержащих органо-минеральных удобрений // Химический журнал Казахстана. – 2008. – №2. – С. 36-42.

133 Шульга Н.В., Крутько Н.П., Бруй И.Г. Физико-химические закономерности разложения механически активированного фосфатного сырья // Химическая технология. – 2014. – Т. 15, №1. – С. 1-7.

134 Беглов Б.М., Ибрагимов Г.И., Садыков Б.Б. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения // Химическая промышленность. – 2005. – Т. 82, №9. – С. 453-468.

135 Ратобыльская Л.Д., Бойко Н.Н., Кожевников А.О. Обогащение фосфатных руд. – М.: Недра, 1979. – 261 с.

136 Пат. 2229460 РФ. Способ получения фосфорного органоминерального удобрения / Бодоев Н.В., Золтоев Е.В., Батуев Б.Ц.; опубл. 2004, Бюл. №15. – 4 с.

137 Ангелов А.И., Левин Б.В., Барбашин А.А. Возможности промышленности фосфорных удобрений в обеспечении продовольственной безопасности России // Мир серы, N, P и K. – 2005. – №5. – С. 3-8.

138 Меркушева М.Г, Убугунов Л.Л, Кожевникова Н.М. Агрохимическое минеральное сырье: P, K, S и микроэлементы. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. – 592 с.

139 Соболев Н.В. Переработка низкосортного фосфатного сырья с получением удобрений, обогащенных серой, кальцием и магнием: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – М., 2007. – 157 с.

140 Комаров В.И., Комарова Н.А., Гришина А.В. Оценка применения фосфоритной муки и динамика фосфатного режима почв // Агрохимический вестник. – 2008. – №6. – С. 32-34.

141 Казак В.Г. Направления использования низкосортного фосфатного сырья в производстве фосфорных и фосфорсодержащих удобрений // Мир серы, N, P и K. – 2005. – №1. – С. 13-17.

142 Классен П.В., Сушев С.В., Кладос Д.К. и др. Изучение возможности использования отечественных фосфоритов (на примере егорьевских) для получения экстракционной фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – №2. – С. 24-31.

143 Ряшко А.И. Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Коксу: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – М., 2015. – 147 с.

144 Ангелов А.И., Соболев Н.В., Сырченков А.Я. и др. Разработка технологии суперфосфата из Егорьевской фосфоритной муки // Мир серы, N, P и K. – 2005. – №4. – С. 9-16.

145 Мырзахметова Б.Б., Бестереков У., Петропавловский И.А. Получение двойного суперфосфата из фосфоритов Кокдзон и Коксу жидкофазным методом // Объединенный научный журнал. – 2012. – №2. – С. 60-64.

146 Молдабеков Ш.М., Жантасов К.Т., Жанмолдаева Ж.К. Кинетика разложения низкокачественных фосфоритов фосфорной кислотой и получение двойного суперфосфата циклическим способом // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – №11. – С. 107-112.

147 Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды: утв. Постановлением Госплана СССР от 21 октября 1983 года, №254/284/134. – М.: Госстрой СССР АН, 1983. – 123 с.

148 Воровьев О.Г., Кириллов В.М. Методические рекомендации по расчету экономического эффекта от внедрения природоохранных мероприятий в промышленности минеральных удобрений. – Л., 1985. – 56 с.

# ҚОСЫМША А

## Патент

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ**      **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

**REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**ПАТЕНТ**  
**PATENT**

№ 5689

**ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL**



(21) 2020/0776.2

(22) 24.08.2020

(45) 25.12.2020

(54) Жаңатас кен орнының стандартты емес фосфат шикізатынан диаммоний фосфатын алу тәсілі  
Способ получения диаммонийфосфата из некондиционного фосфатного сырья месторождения Жанатас  
Method of obtaining diammonium phosphate from substandard phosphate rock at Zhanatas deposit

(73) «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)  
Некоммерческое акционерное общество «Ожно-Казакхстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)  
«M.Auezov South Kazakhstan State University» Non-Commercial Joint-Stock Company (KZ)

(72) Жантасов Курманбек Тажмаханбетович (KZ)      Zhantassov Kurmanbek Tazhmakhanbetovich (KZ)  
Шаймерденова Гүлдана Смахуловна (KZ)      Shaimerdenova Guldana Smakhulovna (KZ)  
Дормешкин Олег Борисович (BY)      Dormeshkin Oleg Borisovich (BY)  
Қожахметова Айдана Маратқызы (KZ)      Kozhakhmetova Aidana Maratkyzy (KZ)  
Сандт Фридрих Фридрихович (KZ)      Sandt Fridrikh Fridrikhovich (KZ)  
Алтеев Тулепбай (KZ)      Alteyev Tulepbay (KZ)  
Сарыпбекова Нурсулу Кошеновна (KZ)      Sarypbekova Nursulu Koshenovna (KZ)  
Джанмұлдаева Жаныл Кемаладиновна (KZ)      Dzhanmuldaeva Zhanyl Kemaladinovna (KZ)  
Маханова Злиха Ануаровна (KZ)      Makhanova Zlikha Anuarovna (KZ)  
Мүсірепова Әлмира Беркінбайқызы (KZ)      Mussirepova Elmira Berkinbayevna (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды  
Подписано ЭЦП  
Signed with EDS

Е. Оспанов  
Е. Оспанов  
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры  
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

## ҚОСЫМША Ә

Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен тазаланған және буланған экстракциялық фосфор қышқылын зерттеу бойынша математикалық моделдеу

1-есеп бағдарламасының листингі

```
program GULIA1;
const n=16; { ЭКСПЕРИМЕНТТЕР САНЫ }
var s0,s1,s2,s3,s4,a0,a1,a2,a3,a4,a5,a6,b0,S2ad,S2y,fad,d,Fесеп,Fкесте:real;{
Сызықтық регрессия коэффициенттері }
var i,j,t,s,l:integer; { Фактордың көрсеткіштері және оның мәндері }
  X:array[1..4,1..16] of real; { Фактор мәндерінің массиві }
  Y:array[1..16] of real; { жауап мәндерінің массиві }
  b1:array[1..4] of real; { сызықтық коэффициенттерінің жиымы }
  b2:array[1..4,1..4] of real; { қос әсерлесу коэффициенттерінің жиымы }
  b3:array[1..4,1..4,1..4] of real; { үштік өзара әрекеттесу
коэффициенттерінің жиымы }
  b4:array[1..4,1..4,1..4,1..4] of real; { төртінші ретті әсерлесу
коэффициенттерінің жиымы }
begin { Кодталған факторлық мәндер }
  X[1,1]:=-1; X[2,1]:=-1; X[3,1]:=-1; X[4,1]:=-1;
  X[1,2]:=-1; X[2,2]:=-1; X[3,2]:=-1; X[4,2]:=+1;
  X[1,3]:=-1; X[2,3]:=-1; X[3,3]:=+1; X[4,3]:=+1;
  X[1,4]:=-1; X[2,4]:=+1; X[3,4]:=+1; X[4,4]:=+1;
  X[1,5]:=+1; X[2,5]:=+1; X[3,5]:=-1; X[4,5]:=-1;;
  X[1,6]:=+1; X[2,6]:=-1; X[3,6]:=-1; X[4,6]:=-1;
  X[1,7]:=+1; X[2,7]:=+1; X[3,7]:=+1; X[4,7]:=+1;
  X[1,8]:=+1; X[2,8]:=+1; X[3,8]:=+1; X[4,8]:=-1;
  X[1,9]:=-1; X[2,9]:=+1; X[3,9]:=-1; X[4,9]:=-1;;
  X[1,10]:=-1; X[2,10]:=+1; X[3,10]:=-1; X[4,10]:=+1;
  X[1,11]:=+1; X[2,11]:=-1; X[3,11]:=+1; X[4,11]:=-1;
  X[1,12]:=+1; X[2,12]:=-1; X[3,12]:=-1; X[4,12]:=+1;
  X[1,13]:=+1; X[2,13]:=+1; X[3,13]:=-1; X[4,13]:=+1;
  X[1,14]:=-1; X[2,14]:=+1; X[3,14]:=+1; X[4,14]:=-1;
  X[1,15]:=-1; X[2,15]:=-1; X[3,15]:=+1; X[4,15]:=+1;
  X[1,16]:=+1; X[2,16]:=-1; X[3,16]:=+1; X[4,16]:=+1;
  { Тәжірибелік жауап мәндері }
  Y[1]:=13.24; Y[2]:=13.41; Y[3]:=13.89; Y[4]:=19.33; Y[5]:=99.50;
Y[6]:=99.20; Y[7]:=99.50; Y[8]:=99.50;
  Y[9]:=18.81; Y[10]:=18.86; Y[11]:=99.49; Y[12]:=99.50; Y[13]:=99.50;
Y[14]:=18.98; Y[15]:=13.82; Y[16]:=99.50;
  for i:=1 to n do
    begin s0:=s0+Y[i]; s1:=s1+ Y[i]*x[1,i]; s2:=s2+ Y[i]*x[2,i]; s3:=s3+
      Y[i]*x[3,i]; s4:=s4+Y[i]*x[4,i];
```

```

end;
a0:=s0/n; a1:=s1/n; a2:=s2/n; a3:=s3/n; a4:=s4/n;
writeln('a0=',a0:6:3,' a1=',a1:6:3,' a2=',a2:6:3,' a3=',a3:6:3,' a4=',a4:6:3);
for i:=1 to N do b0:=b0+(1/n)*Y[i]; writeln(' b0=',b0:6:3);
for i:=1 to N do b1[1]:=b1[1]+(1/n)*X[1,i]*Y[i];
writeln(' b1=',b1[1]:6:3);
for i:=1 to N do b1[2]:=b1[2]+(1/n)*X[2,i]*Y[i]; writeln('
b2=',b1[2]:6:3);
for i:=1 to N do b1[3]:=b1[3]+(1/n)*X[3,i]*Y[i]; writeln('
b3=',b1[3]:6:3);
for i:=1 to N do b1[4]:=b1[4]+(1/n)*X[4,i]*Y[i]; writeln('
b4=',b1[4]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[1,2]:=b2[1,2]+(1/n)*X[1,i]*X[2,i]*Y[i];writeln('b12=',b2[1,2]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[1,3]:=b2[1,3]+(1/n)*X[1,i]*X[3,i]*Y[i];writeln('b13=',b2[1,3]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[1,4]:=b2[1,4]+(1/n)*X[1,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b14=',b2[1,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[2,3]:=b2[2,3]+(1/n)*X[2,i]*X[3,i]*Y[i];writeln('b23=',b2[2,3]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[2,4]:=b2[2,4]+(1/n)*X[2,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b24=',b2[2,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[3,4]:=b2[3,4]+(1/n)*X[3,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b34=',b2[3,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b3[1,2,3]:=b3[1,2,3]+(1/n)*X[1,i]*X[2,i]*X[3,i]*Y[i];writeln('b123=',b3[1,2,3]:6:3);
for i:=1 to n do
b3[1,2,4]:=b3[1,2,4]+(1/n)*X[1,i]*X[2,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b124=',b3[1,2,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b3[1,3,4]:=b3[1,3,4]+(1/n)*X[1,i]*X[3,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b134=',b3[1,3,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b3[2,3,4]:=b3[2,3,4]+(1/n)*X[2,i]*X[3,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b234=',b3[2,3,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b4[1,2,3,4]:=b4[1,2,3,4]+(1/n)*X[1,i]*X[2,i]*X[3,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b1234=',b4
[1,2,3,4]:6:3);
writeln('1-есепке адекваттықты
орнату*****');
d:=5; {бағаланатын параметрлер саны}
fad:=N-d; {еркіндік дәрежесі}
for i:=1 to 16 do
begin S2ad:=S2ad+(1/fad)* sqrt(57.877+ 41.584*X[1,i]+ 1.371*X[2,i]
-0.124*X[3,i]-12.378*X[4,i]-Y[i]);
S2y:=S2y+(1/(N-1))*sqrt(57.877+ 41.584*X[1,i]+ 1.371*X[2,i] -
0.124*X[3,i]-12.378*X[4,i]-b0);

```



```
end;  
F есеп:=S2ad/S2y;  
writeln(' S2ad=', S2ad:6:4, ' S2y=', S2y:6:4, ' Fесеп=',F есеп:6:4);  
end.
```

Бағдарлама нәтижесі

a0=57.877 a1=41.584 a2= 1.371 a3= 0.124 a4= 1.787

b0=57.877 b1=41.584 b2= 1.371 b3= 0.124 b4= 1.787

b12=-1.332 b13=-0.088 b14=-1.748 b23=-0.044 b24=-1.737

b34= 1.722 b123= 0.008 b124= 1.698 b134=-1.758 b234=-1.684

b1234= 1.721

1-есепке адекваттықты орнату

S2ad=223.2895 S2y=2152.1563 Fесеп=0.1038

## ҚОСЫМША Б

Кесте Б.1 – Фишердің  $F_{\alpha}$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  – таралымының берілген  $\alpha$  ықтымалдық бойынша квантилдері

$\alpha = 0,05$

$\nu_2$	$\nu_1$											
	1	2	4	6	8	10	12	15	20	40	60	$\infty$
1	161	200	225	234	239	242	244	246	248	251	252	254
2	18,5	19,0	19,2	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5
4	7,71	6,94	6,39	6,16	6,04	5,96	5,91	5,86	5,80	5,72	5,69	5,63
6	5,99	5,14	4,53	4,28	4,15	4,06	4,00	3,94	3,87	3,77	3,74	3,67
8	5,32	4,46	3,84	3,58	3,44	3,35	3,28	3,22	3,15	3,04	3,01	2,93
10	4,96	4,10	3,48	3,22	3,07	2,98	2,91	2,85	2,77	2,66	2,62	2,54
12	4,75	3,88	3,26	3,00	2,85	2,75	2,69	2,62	2,54	2,43	2,38	2,30
15	4,54	3,68	3,06	2,79	2,64	2,54	2,48	2,40	2,33	2,20	2,16	2,07
20	4,35	3,49	2,87	2,60	2,45	2,35	2,28	2,20	2,12	1,99	1,95	1,84
40	4,08	3,23	2,61	2,34	2,18	2,08	2,00	1,92	1,84	1,69	1,64	1,51
60	4,00	3,15	2,53	2,25	2,10	1,99	1,92	1,84	1,75	1,59	1,53	1,39
80	3,96	3,11	2,49	2,21	2,06	1,95	1,88	1,79	1,70	1,54	1,48	1,32
100	3,94	3,09	2,46	2,19	2,03	1,93	1,85	1,77	1,68	1,52	1,45	1,28
$\infty$	3,84	3,00	2,37	2,10	1,94	1,83	1,75	1,67	1,57	1,39	1,32	1,00

$\alpha = 0,025$

$\nu_2$	$\nu_1$											
	1	2	4	6	8	10	12	15	20	40	60	$\infty$
1	648	800	900	937	957	969	977	985	993	1006	1010	1018
2	38,5	39	39,3	39,3	39,7	39,4	39,4	39,4	39,5	39,5	39,5	39,5
4	12,2	10,7	9,6	9,2	8,98	8,84	8,75	8,66	8,56	8,41	8,36	8,26
6	8,81	7,26	6,23	5,82	5,60	5,46	5,37	5,27	5,17	5,01	4,96	4,85
8	7,57	6,06	5,05	4,65	4,43	4,30	4,20	4,10	4,00	3,84	3,78	3,67
10	6,94	5,46	4,47	4,07	3,85	3,72	3,62	3,52	3,42	3,26	3,20	3,08
12	6,55	5,10	4,12	3,73	3,51	3,37	3,28	3,18	3,07	2,91	2,85	2,72
15	6,20	4,77	3,80	3,41	3,20	3,06	2,96	2,86	2,76	2,59	2,52	2,40
20	5,87	4,46	3,51	3,13	2,91	2,77	2,68	2,57	2,46	2,29	2,22	2,09
40	5,42	4,05	3,13	2,74	2,53	2,39	2,29	2,18	2,07	1,88	1,80	1,64
60	5,29	3,93	3,01	2,63	2,41	2,27	2,17	2,06	1,94	1,74	1,67	1,48
80	5,22	3,86	2,95	2,57	2,35	2,21	2,11	2,00	1,88	1,68	1,60	1,40
100	5,18	3,83	2,92	2,54	2,32	2,18	2,08	1,97	1,85	1,64	1,56	1,35
$\infty$	5,02	3,69	2,79	2,41	2,19	2,05	1,94	1,83	1,71	1,48	1,39	1,00

## ҚОСЫМША В

Баланстан тыс Жаңатас фосфориттерінен тазаланған және буланған экстракциялық фосфор қышқылынан ДАФ алу зерттеулер ойынша математикалық модельдеу

2-есеп бағдарламасының листингі

```
program GULIA2;
const n=16; { ЭКСПЕРИМЕНТТЕР САНЫ }
var s0,s1,s2,s3,s4,a0,a1,a2,a3,a4,a5,a6,b0,S2ad,S2y,fad,d,Fесеп,Fкесте:real; {
Сызықтық регрессия коэффициенттері }
var i, j,t,s,l:integer; { Фактордың көрсеткіштері және оның мәндері }
X:array[1..4,1..16] of real; { Фактор мәндерінің массиві }
Y:array[1..16] of real; { жауап мәндерінің массиві }
b1:array[1..4] of real; { сызықтық коэффициенттерінің жиымы }
b2:array[1..4,1..4] of real; { қос әсерлесу коэффициенттерінің жиымы }
b3:array[1..4,1..4,1..4] of real; { үштік өзара әрекеттесу
коэффициенттерінің жиымы }
b4:array[1..4,1..4,1..4,1..4] of real; { төртінші ретті әсерлесу
коэффициенттерінің жиымы }
begin { Кодталған факторлық мәндер }
  X[1,1]:=-1; X[2,1]:=-1; X[3,1]:=-1; X[4,1]:=-1;
  X[1,2]:=-1; X[2,2]:=-1; X[3,2]:=-1; X[4,2]:=+1;
  X[1,3]:=-1; X[2,3]:=-1; X[3,3]:=+1; X[4,3]:=+1;
  X[1,4]:=-1; X[2,4]:=+1; X[3,4]:=+1; X[4,4]:=+1;
  X[1,5]:=+1; X[2,5]:=+1; X[3,5]:=-1; X[4,5]:=-1;;
  X[1,6]:=+1; X[2,6]:=-1; X[3,6]:=-1; X[4,6]:=-1;
  X[1,7]:=+1; X[2,7]:=+1; X[3,7]:=+1; X[4,7]:=+1;
  X[1,8]:=+1; X[2,8]:=+1; X[3,8]:=+1; X[4,8]:=-1;
  X[1,9]:=-1; X[2,9]:=+1; X[3,9]:=-1; X[4,9]:=-1;;
  X[1,10]:=-1; X[2,10]:=+1; X[3,10]:=-1; X[4,10]:=+1;
  X[1,11]:=+1; X[2,11]:=-1; X[3,11]:=+1; X[4,11]:=-1;
  X[1,12]:=+1; X[2,12]:=-1; X[3,12]:=-1; X[4,12]:=+1;
  X[1,13]:=+1; X[2,13]:=+1; X[3,13]:=-1; X[4,13]:=+1;
  X[1,14]:=-1; X[2,14]:=+1; X[3,14]:=+1; X[4,14]:=-1;
  X[1,15]:=-1; X[2,15]:=-1; X[3,15]:=+1; X[4,15]:=-1;
  X[1,16]:=+1; X[2,16]:=-1; X[3,16]:=+1; X[4,16]:=-1;
  { Жауап мәндері }
  Y[1]:=80.5; Y[2]:=82.1; Y[3]:=90.9; Y[4]:=93.7; Y[5]:=93.6;
  Y[6]:=90.9; Y[7]:=85.8; Y[8]:=94.9;
  Y[9]:=94.4; Y[10]:=94.3; Y[11]:=84.8; Y[12]:=93.8; Y[13]:=93.5;
  Y[14]:=83.7; Y[15]:=87.7; Y[16]:=94.3;
  for i:=1 to n do
    begin s0:=s0+Y[i]; s1:=s1+ Y[i]*x[1,i]; s2:=s2+ Y[i]*x[2,i]; s3:=s3+
```

```

    Y[i]*x[3,i]; s4:=s4+ Y[i]*x[4,i];
end;
a0:=s0/n; a1:=s1/n; a2:=s2/n; a3:=s3/n; a4:=s4/n;
writeln('a0=',a0:6:3,' a1=',a1:6:3,' a2=',a2:6:3,' a3=',a3:6:3,' a4=',a4:6:3);
for i:=1 to N do b0:=b0+(1/n)*Y[i]; writeln(' b0=',b0:6:3);
for i:=1 to N do b1[1]:=b1[1]+(1/n)*X[1,i]*Y[i]; writeln('
b1=',b1[1]:6:3);
for i:=1 to N do b1[2]:=b1[2]+(1/n)*X[2,i]*Y[i]; writeln('
b2=',b1[2]:6:3);
for i:=1 to N do b1[3]:=b1[3]+(1/n)*X[3,i]*Y[i]; writeln('
b3=',b1[3]:6:3);
for i:=1 to N do b1[4]:=b1[4]+(1/n)*X[4,i]*Y[i]; writeln('
b4=',b1[4]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[1,2]:=b2[1,2]+(1/n)*X[1,i]*X[2,i]*Y[i];writeln('b12=',b2[1,2]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[1,3]:=b2[1,3]+(1/n)*X[1,i]*X[3,i]*Y[i];writeln('b13=',b2[1,3]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[1,4]:=b2[1,4]+(1/n)*X[1,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b14=',b2[1,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[2,3]:=b2[2,3]+(1/n)*X[2,i]*X[3,i]*Y[i];writeln('b23=',b2[2,3]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[2,4]:=b2[2,4]+(1/n)*X[2,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b24=',b2[2,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b2[3,4]:=b2[3,4]+(1/n)*X[3,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b34=',b2[3,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b3[1,2,3]:=b3[1,2,3]+(1/n)*X[1,i]*X[2,i]*X[3,i]*Y[i];writeln('b123=',b3[1,2,3]:6:3);
for i:=1 to n do
b3[1,2,4]:=b3[1,2,4]+(1/n)*X[1,i]*X[2,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b124=',b3[1,2,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b3[1,3,4]:=b3[1,3,4]+(1/n)*X[1,i]*X[3,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b134=',b3[1,3,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b3[2,3,4]:=b3[2,3,4]+(1/n)*X[2,i]*X[3,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b234=',b3[2,3,4]:6:3);
for i:=1 to n do
b4[1,2,3,4]:=b4[1,2,3,4]+(1/n)*X[1,i]*X[2,i]*X[3,i]*X[4,i]*Y[i];writeln('b1234=',b4
[1,2,3,4]:6:3);
writeln(' 2-есепке адекваттықты
орнату*****');
d:=5; {бағаланатын параметрлер саны}
fad:=N-d; {еркіндік дәрежесі}
for i:=1 to 16 do
begin S2ad:=S2ad+(1/fad)* sqr(57.877+ 41.584*X[1,i]+ 1.371*X[2,i]
-0.124*X[3,i]-12.378*X[4,i]-Y[i]);
S2y:=S2y+(1/(N-1))*sqr(57.877+ 41.584*X[1,i]+ 1.371*X[2,i] -

```

```
0.124*X[3,i]-12.378*X[4,i]-b0);  
    end;   Fесеп:=S2ad/S2y;  
    writeln(' S2ad=', S2ad:6:4, ' S2y=', S2y:6:4, ' Fесеп=',Fесеп:6:4);  
    end.
```

Нәтижелері

a0=89.931 a1= 1.519 a2= 1.806 a3=-0.456 a4=-10.669

b0=89.931 b1= 1.519 b2= 1.806 b3=-0.456 b4=-10.669 b12=-1.306

b13=-1.044 b14=-12.506 b23=-1.756 b24=10.756 b34=-11.206 b123= 1.656

b124=10.119 b134=-12.669 b234=11.344

2-есепке адекваттықты орнату

S2ad=124.612 S2y=11.658 Fесеп=0.138

## ҚОСЫМША Г

Диаммонийфосфаты алудың материалдық ағынынын есептеу

Кесте В.1 – ЭФҚ-нан ДАФ алудың материалдық ағынының бірінші сатыдағы бейтараптандыру процесі

Кіріс	т/с	Шығыс	т/с
1.Фосфор қышқылы оның ішінде $H_3PO_4$	1,18	1.Пульпа Оның ішінде	1,128
$H_2O$	0,65	$(NH_4)_2HPO_4$	0,306
2. Күкірт қышқылы оның ішінде	0,53 0,046	$NH_4H_2PO_4$ $(NH_4)_2SO_4$	0,49 0,05
$H_2SO_4$			
$H_2O$	0,043	2. Газ фазасы, оның ішінде	0,2845
3.Аммиак оның ішінде	0,003	$H_2O$	0,268
$NH_3$	0,182	$NH_3$	0,0165
$H_2O$	0,1815	Оның ішінде	
	0,017	қайтымсыз шығын	0,001
Барлығы	1,41	Барлығы	1,41

Кесте В.2 – ЭФҚ-нан ДАФ алудың материалдық ағынының екінші сатыдағы бейтараптандыру процесі

Кіріс	т/с	Шығыс	т/с
Пульпа, оның ішінде	1,128	1)Түйіршіктелген өнім, оның ішінде	2,00 1,989
$(NH_4)_2HPO_4$	0,306	$NH_4H_2PO_4$	0,70
$NH_4H_2PO_4$	0,49	$(NH_4)_2HPO_4$	0,152
$(NH_4)_2SO_4$	0,05	$(NH_4)_2SO_4$	0,05
$H_2O$	0,282	$H_2O$	0,199
		$NH_3$	0,00051
2)Ретур	0,91	Ретур	0,901
3)Аммиак оның ішінде	0,0512	2) Газ фазасы оның ішінде	0,09225
$NH_3$	0,051	$NH_3$	0,092
$H_2O$	0,00021	$H_2O$	0,00025
Барлығы	2,08	Барлығы	2,1

Кесте В.3 – ЭФҚ-нан ДАФ алудың материалдық ағынының кептіру процесі

Кіріс	т/с	Шығыс	т/с
Түйіршіктелген заттар	2,00	1) Өнім	0,889
		2) Ретур	1,07
		3)Өндірістік шығын	0,02
		4)Газ фазасы, оның ішінде	0,0205
		$NH_3$	0,0005
		$H_2O$	0,02
Барлығы	2,00	Барлығы	1,9995

## ҚОСЫМША Ғ

### Тәжірибелік сынақтар актісі

«Утверждаю»

Директор ТОО

«Axem investment»

Бержанов Д.С.

июня 2021г.



#### АКТ

о проведении опытных испытаний на установке по получению диаммонийфосфата.

Мы, ниже подписавшиеся, от ТОО «Axem investment» главный технолог Долбенков В.П, начальник отделения Кудретуллаев А.А, и энергетик Тажибаев К.А с одной стороны, заведующий научно-исследовательской лаборатории «Неорганические соли, стимуляторы роста и защиты растений» д.т.н., профессор Жантасов К.Т, к.т.н., ассоциированный профессор Кадирбаева А.А, научный сотрудник НИЛ Жантасов М.К. и PhD докторант кафедры «Химическая технология неорганических веществ» Шаймерденова Г.С, с другой стороны, составили настоящий акт в том, что с 19 мая по 9 июня 2021 года на опытной технологической установке состоящей из двухстадиной нейтрализации аммиаком экстракционную фосфорной кислоту упаренный и неупаренный включающий стадию упарки пульпы, аппарат скоростной аммонизатор-испаритель (САИ) трубчатый реактор и барабанный гранулятор сушилку проведены по получению диаммонийфосфата из забалансовых руд месторождения Жанатас.

Упаренная и неупаренная ЭФК смешиваются с абсорбционной жидкостью и серной кислоты в сборник-баке, снабженном перемешивающим устройством. Далее полученная смесь через расходный бак, с помощью погружного насоса, подается в аппарат САИ, где аммонизируется до мольного отношения (МО) – 1,4. Полученная в САИ пульпа самотеком поступает в сборник-бак, откуда насосом подается в трубчатый реактор, для дополнительной аммонизации газообразным аммиаком до мольного отношения (МО) 1,70-1,75. Образовавшаяся в

трубчатом реактор (ТР) пульпа распыливается на завесу в барабанный гранулятор сушилку (БГС).

Так как в процессе используется неконцентрированная ЭФК, целесообразнее процесс аммонизации вести в две стадии с использованием только газообразного аммиака, для того чтобы получить максимальный тепловой эффект и нейтрализации и снизить влажности получаемой пульпы.

Основным аппаратом опытной технологической установки является трубчатом реактор и барабанный гранулятор сушилка.

Применение ТР вместе форсунки подачи пульпы от насоса позволяет полнее использовать тепло химической реакции и снизить подвод тепла в БГС. Скорость вращения барабана находилась в пределах 3,5-5,5 об/мин, при соотноении плотности завесы в процессах напыления и грануляции ДАФ 1:(1.35-1.55) соотношения времени пребывания шихтового материала на стадиях напыления и окатывания (1-3):1.

На стадии окатывания протекает процесс стабилизации образовавшихся гранулированного продукта при значительно меньшем времени.

В процессе опытных испытания определены следующие технологических параметра:

- плотность завесы на стадии напыления 6,2-7,5 кг/м<sup>3</sup>;
- плотность завесы на стадии окатывания 8,1-10,8 кг/м<sup>3</sup>;
- соотношение плотностей завесы по стадиям 1,30-1,60;
- время пребывания на стадии напыления 20 мин;
- время пребывания на стадии окатывания 8-10 мин;
- содержание фракции более 10 мм, 3-7 %.


Результаты опытных испытания 19 мая по 9 июня 2021 года


Приведены в приложении.

Полученный продукт охлаждался в холодильнике барабанный типа, где в качестве охладителя использовался атмосферный воздух.

В ходе испытание количество мелких частиц направляемых голову технологического процесса виде ретур составляла от 2-2,5, фракция ДАФ размером от 2 до 5 мм составляла товарный фракцию.


От ТОО «Axseminvest company»

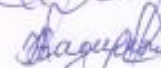
 Долбенков В.П.

 Кудретуллаев А.А.


 Тажибаев К.А.

От НАО ЮКУ им М.Ауэзова

 Жантасов К.Т.

 Кадирбаева А.А.

 Жантасов М.К.

 Шаймерденова Г.С.




**Результаты испытаний по получения диаммонийфосфата в период  
с 19 мая до 9 июня 2021 года**

Рабочие дни месяцев	20	21	24	25	26	27	28	31	1	2	3	4	7	8	9
Наименование параметра	05	05	05	05	05	05	05	05	06	06	06	06	06	06	06
Плотность завесы на стадии напыления, кг/м <sup>3</sup>	6,2	6,2	6,2	6,2	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	6,2	6,8
Плотность завесы на стадии окатывания, кг/м <sup>3</sup>	8,1	8,4	9,6	9,9	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	8,2	10,3
Соотношение плотностей завесы по стадиям	1,30	1,35	1,55	1,60	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,4	1,5
Время пребывания на стадии напыления, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время пребывания на стадии окатывания, мин	8	8	8	8	11,2	8,0	6,7	6,2	8	8	8	8	8	10	8,5
Содержание фракции более 10 мм, %	10	4	4	4	12	8	4	3	10	7	3	4	3	4	4

От ТОО «Axseminvest company»

 Долбенков В.П.

 Кудретуллаев А.А.

 Тажибаев К.А.

От НАО ЮКУ им М.Ауэзова

 Кадирбаева А.А.

 Жантасов М.К.

 Шаймерденова Г.С.

# ҚОСЫМША Д

## Есеп



Буланған және буланбаған экстракциялық фосфор қышқылынан диаммоний фосфат өндіру технологиясын енгізуден күтілетін экономикалық тиімділігіне

### ЕСЕП

Диаммоний фосфатын алу үшін Жанатас кен орнында өндірілген, тазартылған және тазартылмаған экстрактивті фосфор қышқылының және баланстан тыс стандартты емес фосфатты кремний рудасының қоспасы пайдаланылады. Диаммоний фосфаты қолданудың кең спектріне ие және құнарлы кабаттың құрамына байланысты оның дозасын жеке таңдайды.

Диаммофос барлық өсімдіктерге, соның ішінде сәндік өсімдіктерге қолданылады. Оны егін егу тынайтқышы түрінде және әр түрлі ауылшаруашылық дақылдарының бүкіл вегетациялық кезеңінде тамыр, қатар және жапырақты үстіңгі байыту әдісімен қолдануға болады. Диаммоний фосфаттың негізгі және жағымды қасиеттерінің бірі оның әмбебаптығы және төмен бағасы. Диаммоний фосфаты тынайтқыш ретінде шикізат, аммофос, аммоний нитраты және т. б. алудың ұзақ уақыт бойы тоқтап қалған үлгілеріне байланысты дамымады.

Экстракциялық фосфор қышқылы мен диаммонийфосфат алу үшін энергетикалық ресурстардың жоғары сапалы материалдық отынының тапшылығы ол оның негізінде.

Жанатас кен орнының баланстан тыс кондициялық емес фосфат кремнийлі кендерінен ЭФК алу технологиясын әзірлей отырып, ғылыми-зерттеу тәжірибелік сынақтар жүргізуді талап етті.

Күтілетін экономикалық тиімділікті есептеу «химия өнеркәсібінде жаңа өнертабыс технологиясын және рационализаторлық ұсыныстарды жасау мен енгізуден» жылдық экономикалық тиімділікті анықтау әдістемесі негізінде жасалынды. М., 1987 г.

Ұсынылған технологияны енгізудің экономикалық тиімділігі мына формуламен анықталады:

$$\mathcal{E} = (C_1 - C_2) \cdot A_2 - K_n \cdot K_d$$

мұндағы  $C_1 - C_2$  – өнімнің жылдық көлемінің құны (өзгермелі бөлігі), яғни, диаммоний фосфаты аммоний фосфатымен салыстырғанда сәйкесінше негізгі және жаңа нұсқасы, тенге.

$K_n$  – экономикалық тиімділіктің нормативтік коэффициенті 0,15-ке тен.

$K_d$  – негізгі және айналым капиталына жаңа күрделі салымдар, соның ішінде жаңа құрал-жабдықтарды әзірлеуге кеткен шығындар, есептік жылдағы уақыт коэффициентімен берілген.

$$\mathcal{E} = (C_1 - C_2) \cdot A_2 - K_n \cdot K_d =$$

$$(41,95 - 35,146) \cdot 100000 - 0,15(1000000 + 15000000) = 23319600 \text{ тенге}$$

Бас директордың экономика бойынша орынбасары, PhD докторы

Бажиров К.

М.Ауезов атындағы ОҚУ «БЗХТ» кафедрасының докторанты

Шаймерденова Г.С.

«Бекітемін»  
 «Химиялық технология  
 жасау және қолдану» ҒӨБ ЖШС  
 бас директорының м.а., к.т.н  
 Шаймерденова Г.С. Бажиров Б.  
 2022 ж.



Буланған және буланбаған экстракциялық фосфор қышқылынан диаммонийфосфат өндіру технологиясын енгізуден күтілетін экономикалық тиімділігіне

### ЕСЕП

№	Көрсеткіштердің аталуы	Белгіленуі	Өлшем бірлігі	Нұсқа	
				негізгі	жаңа
1	Фосфатты тыңайтқыштың өндіріс көлемі: аммофос диаммофос	A <sub>2</sub>	т.т	100000 -	- 100000
2	1 т экстракциялық фосфор қышқылының құны 100% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub>	теңге	41,95	35,146
3	Өндіріске үлестік күрделі салымдар	K <sub>2</sub>	теңге	-	15,000
4	Жаңа технологияны әзірлеуге және жасауға арналған нақты шығындар	K <sub>0</sub>	теңге	-	10,000
5	Күтілетін экономикалық тиімділік	Э	теңге	-	23319600

Бас директордың экономика бойынша орынбасары, PhD докторы

Бажиров К.

М.Ауезов атындағы ОҚУ «БЗХТ» кафедрасының докторанты

Шаймерденова Г.С.