

УТЕЕВА РАЙСА АҚЫЛБЕКҚЫЗЫНЫҢ

8D07160 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға ұсынылған **«Фосфорды бөліп алу және ферросилиций мен кальций карбидін алу арқылы фосфориттерді кешенді өңдеу»** тақырыбындағы диссертациялық жұмысына
АНДАТПА

Мәселенің өзектілігі. Мәселенің жай-күйін талдау көрсеткендей, фосфат шикізатының жалпы әлемдік қоры 84,5 млрд.т. құрайды, оның 82,7 млрд. т. фосфориттер болып табылады. Қазақстан фосфориттердің барланған қоры бойынша әлемде алтыншы орында тұр. Болжамды есептегенде Қазақстандағы фосфориттердің жалпы қоры 8 млрд. т. құрайды, оның ішінде 3 млрд.т. Қаратау бассейнінде және 5 млрд. т. Ақтөбе бассейнінде. Қаратау бассейнінің құрамында фосфор бар кендердегі P_2O_5 мөлшері 15-30% құрайды (баланстық фосфат кендері) 0,5-1,0% дейін фосфатталған кремний. Сонымен қатар, баланстық кендер қорлардың тек 60% құрайды. Ақтөбе кен орнының фосфориттерінде 5,25-тен 14% - ға дейін P_2O_5 бар және SiO_2 - 52-55% жоғары болуымен сипатталады, сондықтан фосфор алу үшін кеңінен қолданылмады. Егер шикізатты кешенді пайдаланудың жоғары дәрежесімен оларды қайта өңдеудің жаңа технологиясы жасалса, олар фосфор электротермиясының ресурсына айналуы мүмкін.

Қазақстанда өндірілетін Қаратау фосфориттерінің негізінде "Қазфосфат" ЖШС кәсіпорнында электротермиялық әдісті пайдалана отырып, жыл сайын 60-тан 80 мың тоннаға дейін сары фосфор өндіріледі. Фосфорды тауарлық өнімге алудың жоғары коэффициентіне қарамастан, шамамен 90% құрайды, фосфориттерді өңдеудің электротермиялық әдісі шлак түрінде қалдықтардың пайда болуымен байланысты. Фосфориттерді өңдеу кезінде түзілетін фосфор қожының мөлшері алынған фосфордың әр тоннасына 9-10т құрайды. Осыған байланысты шикізатты кешенді пайдалану деңгейі 50% - дан аспайды, фосфор қожы айтарлықтай жер алып қана қоймайды, сонымен қатар аймақтағы экологиялық жағдайдың нашарлауына ықпал етеді. Оны құрылыс саласында қолдану фосфор мен фтор қосылыстарының құрамына байланысты шектеулі.

Жоғарыда көрсетілгендей фосфориттерді өңдеудің тиімділігін арттыру үшін фосфорды ғана емес, сонымен қатар фосфориттерді электрмен балқыту кезінде кенді емес компоненттен маркалы өнімдерді алуға мүмкіндік беретін жаңа шлаксыз технологияларды құру өзекті және уақтылы болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – кальций карбиді, кремнийқұрамдас ферроқорытпаны электрліпеште ала отырып, бір мезетте фосфорды газды фазаға бөдуде жоғары дәрежеде шикізатты кешенді пайдалануда фосфориттерді кешенді электротермиялық қайтаөңдеудің қалдықсыз даңа технологиясын құру болып табылады.

Зерттеу міндеттері:

– Шолақтау, Шилісай фосфориттерінің үш кальцийлі фосфатының көміртегімен және темірмен әрекеттесуінің термодинамикалық модельдеумен 500-2100°C темпратуралық аймақта, 0,01-ден 1 бар аралығында фосфор, кальций және кремнийдің біркелкі таралуын анықтау.

- фосфорды газды фазаға бөлу, кальций карбиді және ферроқорытпаны алудың оңтайлы жағдайын анықтау;

- Шолақтау, Шилісай фосфориттерін (кокс және болат жаңқаларының қатынастарын өзгерте отырып) электрлібалқыту арқылы фосфорды газды фазаға өткізіп, кальций карбиді мен ферросилиций алудың оңтайлы технологиялық параметрлерін анықтау;

- Шолақтау, Шилісай фосфориттерінен кальций карбиді, кремнийқұрамдас ферроқорытпаны алумен қатар фосфорды газға айдаудың электрлібалқытудың ірілендірілген-зертханалық зерттеулерін жүргізу, әзірленген технологияның техникалық-экономикалық орындылығын бағалау.

Зерттеу нысандары Шолақтау және Шилісай кен орындарының, Қаратау және Ақтөбе бассейндерінің фосфориттері, кальций карбиді, ферроқорытпалар болып табылады.

Зерттеу әдістері

Зерттеулердің міндеттерін орындау үшін жұмыста келесі әдістер қолданылды: Гиббс энергиясының минимизация қағидатына негізделген HSC-6.0 бағдарламалық кешенін (Outokumpu, Финляндия) пайдалана отырып компьютерлік термодинамикалық модельдеу; доғалы электр пештерінде электрлі балқыту; екінші реттік рототабельдік жоспарды (Бокс-Хантер жоспары) пайдалана отырып экспериментті жоспарлау; нысаналы өнімдерді қалыптастырудың математикалық модельдерін құру; бір мезгілде кальций карбидін, маркалы ферросилицийді алу және фосфорды газ фазасына өткізудің шарттарына негізделген оңайландыруларымен 3D және жазықтық кескіндерді алу. Шикізат пен өнімдерді талдау үшін жұмыста аспаптық және химиялық әдістер пайдаланылды: INCA энергия дисперсиялық микроталдау жүйелерімен JSM-6490LV растрлық электрондық микроскопиясы (Жапония); Шолақтау және Шилісай кенорындарының фосфориттерінің минералогиялық құрамы мен құрылымының ерекшеліктері Varian-820ms ИПС-МС индуктивті байланысқан плазмасы бар спектрометр, компьютерлік бақылауы бар дифференциалды-термиялық және термогравиметриялық талдаулары (Q-1500D дериватографы) анықталды.

Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер

- Шолақтау және Шилісай кенорындарының фосфориттері мен олардың қоспаларынан үшкальцийфосфаты мен көміртегі, темірмен өзара әрекеттесуі кезінде фосфордың, кальцийдің, кремнийдің тепе-тең таралуына қысымның әсерін термодинамикалық модельдеу нәтижелері, олардың негізінде маркалы кальций карбиді, ферросилиций алу және фосфорды айдаудың оңтайлы шарттары айқындалды.

- Шолақтау және Шилісай кенорындарының фосфориттері мен олардың қоспаларын электрліпеште кальций карбидін, фосфорды газды фазаға өткізуді, ферросилицийді алуды бірлесе өндірудің оңтайлы технологиялық шарттары анықталады.

- Шолақтау және Шилісай кенорындарының фосфориттерін әртүрлі мөлшердегі кокспен және болат жоңқаларымен электрлібалқыту ірілендірілген-зертханалық сынақтардың нәтижесінде көлемі 230дм³/кг дейінгі кальций карбидін

ондағы кальцийдің бөлінуі 60-70% құрайтын, сондай ақ FeSi50, FeSi45 және FeSi25 маркалы ферросилицийді алу кезінде кремнийдің 70-80%- дан астамын алу мүмкіндігі анықталды.

- әзірленген технологияның техникалық-экономикалық көрсеткіштерін есептеу.

Зерттеудің негізгі нәтижелері

Шолақтау және Шилісай фосфориттерін өңдеуге арналған теориялық және қолданбалы зерттеулер жүргізу барысында технологиялық көрсеткіштерге фосфорит құрамы, темірқұрамдас болат жоңқалары, кокс және қысым сияқты негізгі әсер етуші факторлары анықталды:

Шолақтау мен Шилісай фосфориттерін өңдеуде компьютерлік модельдеу арқылы жүргізілген толық термодинамикалық талдаулар көрсеткендей, темір мөлшерінің артуы кремнийдің қорытпаға өту дәрежесін арттырады, қорытпадағы металл концентрациясын төмендетеді және кальцийдің карбидке өту дәрежесі мен оның литражын арттырады. Шолақтау фосфориттерін өңдеуде шихтадағы көміртектің жоғары мөлшері кальцийдің кальций карбидіне бөлінуіне және оның литражының артуына оң әсер етеді. Алайда, бұл жағдайда кремнийдің қорытпаға бөлінуі мен оның концентрациясы төмендейді. Шилісай фосфоритін өңдеуде де шихтадағы көміртек мөлшерінің артуы Шолақтау фосфоритін өңдеудегідей CaC_2 түзілу дәрежесін және оның литражын арттырады. Алайда, көміртек мөлшерінің артуы кремнийдің қорытпаға бөлінуіне және оның концентрациясына айтарлықтай әсер етпейді.

Қысымның төмендеуі Шолақтау фосфориттерін өңдеудің технологиялық көрсеткіштеріне елеулі әсер етеді. Қысымды 1 бардан 0,01 барға дейін төмендету фосфордың толығымен газды фазаға өту температурасын 300°C -қа төмендетеді (1500°C -тан 1200°C -қа дейін), процесс температурасының 2200°C -тан 1600 – 1800°C -қа дейін төмендеуімен кремнийдің қорытпаға өту дәрежесін 80%-дан 98%-ға дейін арттырады, сондай-ақ қорытпадағы кремний концентрациясын шамамен 10%-ға арттырады.

Шолақтау фосфоритін электрліпеште балқыту процесінің технологиялық параметрлерін оңтайландыру нәтижесінде 24–38% болат жоңқасы мен 52–58% кокс қатысында литражы $250 \text{ дм}^3/\text{кг}$ болатын екінші және үшінші сорттағы кальций карбиді мен FeSi25 маркалы ферросилиций түзіледі.

Шилісай фосфоритін өңдеу кезінде кокс мөлшері (50–58%) мен болат жоңқасының (11–40%) құрамына байланысты балқыту процесінде кальцийдің 60%-дан жоғары мөлшерде кальций карбидіне өтуіне ықпал етеді, бұл ретте карбидтің литражы 152 – $167 \text{ дм}^3/\text{кг}$ болады және кремнийдің 65% мөлшерінде бөлінуімен FeSi50, FeSi45, FeSi25 маркалы ферросилиций алынады.

Шолақтау фосфоритін электрлібалқыту процесін жүргізуде ірілендірілген зертханалық сынақтар нәтижесінде кальцийдің 65%-ға, 94-97%-ға дейін фосфордың газды фазаға өтуімен литражы $190 \text{ дм}^3/\text{кг}$ болатын кальций карбиді және кремнийдің қорытпаға өту дәрежесі 80% болатын FeSi25 маркалы ферросилиций алынды. Шилісай фосфоритін балқыту кезінде кальцийдің 60–65%-ға дейінгі мөлшерде өтуімен литражы $160 \text{ дм}^3/\text{кг}$ -дан жоғары кальций карбиді

және 94-98%-ға дейін фосфордың газды фазаға өтуі және кремнийдің 82–85% мөлшерінде бөлінуімен FeSi25 және FeSi45 маркалы ферросилицийлер түзіледі.

Ұсынылған технология бойынша Шолақтау мен Шилісай фосфориттерін өңдеудің есептік табысы 1 тонна фосфоритке шаққанда 103 715-ден 219 536 теңгеге дейін, инвестицияның өтелу мерзімі 2 жылдан 4,5 жылға дейін, ал рентабельдік деңгейі – 24,98%-дан 42,26%-ға дейінді құрайды.

Алынған нәтижелердің жаңашылдығы мен маңыздылығының негіздемесі

Диссертациялық жұмыстың жаңашылдығы Шолақтау, Шилісай кен орындарының және олардың қоспаларының фосфориттерін кешенді электртермиялық өңдеудің шлаксыз технологиясын жасап, бір мезгілде кальций карбидін, ферросилицийді алу және фосфорды газды фазаға айдауда көрініс табады.

Жаңа ғылыми нәтижелер келесідей:

- алғаш рет $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-C-Fe-SiO}_2$ жүйесінде фосфордың, кальций карбиді мен темір силицидтерінің бірлесе түзілуінің басталу температурасы темір силицидтерінің құрамындағы кремнийдің мольдік үлесіне байланысты екені анықталды. Темір силицидтерінің құрамындағы кремнийдің мольдік үлесі 0,375-тен 0,66-ға дейін жоғарылағанда реакцияның басталу температурасы 1557°C-тен 1631°C-қа дейін артады;

- кальцийдің, кремнийдің, фосфордың және темірдің тепе-теңдік таралу дәрежесіне, сондай-ақ түзілу шарттары мен сандық қатынастарына (CaSiO_3 , MgSiO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, FeP_2 , FeP , Fe_2P , Fe_3P , FeSi , Fe_5Si_3 , FeSi_2 , Fe_3Si , Si , Si(g) , SiC , SiO(g) , CaC_2 , Ca(g) , CaF_2 , CaF , $\text{CaF}_2\text{(g)}$, CaF(g) , $\text{P}_2\text{(g)}$, $\text{P}_4\text{(g)}$, CO) температураның әсерінен Шолақтау және Шилісай кен орындарының фосфориттерінен кальций карбиді, ферросилиций және фосфорды алу процесі анықталған;

- алғаш рет темірдің қатысуымен SiO_2 -ні көміртермиялы тотықсыздандыру өнімдері үш кальцийфосфатқа инертті емес; үш кальцийфосфат пен SiO_2 тотықсыздандыру өнімдерінің әрекеттесуі кезінде 1600°C-та газ тәрізді фосфор түзілу реакциясының белсенділігі мына ретпен төмендейді: $(\text{SiO(g)}, \text{Si}) > \text{SiC} > \text{FeSi}_2 > \text{FeSi} > \text{Fe}_3\text{Si}$.

- фосфориттердің көміртек пен темірмен әрекеттесу өнімдерінің температуралық реті анықталды: бастапқыда 900°C-та темір фосфидтері түзіледі, одан кейін 1100°C-та газ тәрізді фосфор пайда болады, 1500°C-та темір силицидтері, ал 1800°C-та кальций карбиді түзіледі. Фосфордың толық газға өтуі 1300-1500°C температурада жүреді; ферросилиций 1500-1800°C аралығында пайда болады; кальций карбиді - 1800-2000°C аралығында түзіледі.

- Шолақтау фосфоритін электрліпеште балқыту кезінде 52–58% кокс пен 24,4–38% болат жоңқасының қатысында 245-тен 248 дм³/кг-ға дейінгі литражы бар (екінші сортты) кальций карбиді және құрамында 20–30% кремнийі бар FeSi25 маркалы ферросилиций түзіледі. Яғни, фосфордың газды фазаға өтуі 94-97%-ға, кальцийдің кальций карбидіне өту дәрежесі 60–70%, ал кремнийдің феррокорытпаға өтуі 70–80% аралығында болады.

- Шилісай фосфоритін электрлібалқыту кезінде 50,8–56,5% кокс пен 11,8–12,8% болат жоңқасының қатысында 148–152 дм³/кг көлеміндегі CaC₂ және FeSi50 маркалы ферросилиций түзіледі; ал 149–165 дм³/кг литражы бар кальций карбиді және FeSi45 маркасы 51,2–54,2% кокс пен 12,5–18,4% болат жоңқасы қатысында түзіледі; литражы 128–167 дм³/кг карбид пен аз кремнийлі FeSi25 маркалы ферросилиций 53,4–58% кокс пен 38,7–40% болат жоңқасы қатысында түзіледі.

- Шолақтау және Шилісай фосфориттерінің қоспасын электрлібалқыту кезінде Шолақтау фосфоритінің бір бөлігін Шилісай фосфоритіне ауыстыру ферроқорытпадағы кремний мөлшерін 41,4–42,6% дейін арттырады, бұл FeSi45 маркалы ферросилиций алу мүмкіндігін береді. Мұндай ауыстыру төмен P₂O₅ мөлшерімен ерекшеленетін және дәстүрлі электрбалқыту әдісімен өңдеуге келмейтін Шилісай фосфориттерін пайдалануға мүмкіндік туындатады.

Алынған нәтижелердің маңыздылығы

Фосфориттерді шлаксыз өңдеуге қатысты алынған нәтижелер табиғи және техногендік фосфат шикізатын тиімді пайдалануға маңызды болып табылады. Әзірленген технология кешенді шикізаттың өңделу дәрежесін 43,9%-дан 84,3%-ға дейін арттыруға мүмкіндік береді және ол тек қарапайым фосфориттерді ғана емес, сонымен қатар кремнийленген, фосфат-кремнийлі жыныстарды және фосфор шлактарын өңдеуде де қолданылуы мүмкін.

Шолақтау және Шилісай фосфориттерін өңдеудің әзірленген әдісінің практикалық маңыздылығы мен технологиялық жаңашылдығы ҚР патентімен №35033 «Фосфоритті өңдеу әдісі» және №8853 KZ «Қарапайым фосфоритті электрлібалқыту арқылы өңдеу әдісі» пайдалы модель патентімен расталды.

Әзірленген технологияны «Қазфосфат» ЖШС (НДФЗ) қазіргі кәсіпорнына енгізу нәтижесінде эмиссияға төленетін ағымдағы төлемдер шамамен 4,2 миллион теңгеге қысқарады, бұл электротермофосфорлы шлактарды төгетін жерлерде сақтау ақысының төмендеуінен туындайды. Сонымен қатар, шлактарды төгетін орындардың азаюы өңірдің экологиялық жағдайын жақсартуға мүмкіндік береді.

Ғылымды дамытудың бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі

Диссертациялық жұмыс ҚР БҒМ 2022-2025 жылдарға арналған қолданбалы зерттеулер бағдарламасы шеңберінде AP14869066 «Фосфориттерді электротермиялық шлаксыз өңдеудің ресурсты үнемдейтін технологиясын әзірлеу» гранты бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстары жоспарының құрамдас бөлігі болып табылады. Жұмыс «Шикізат пен өнімді терең өңдеу» басымдылығы (мемлекеттік тіркеу №0122PK00424) және М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің мемлекеттік бюджеттік ғылыми-зерттеу жұмыстары жоспары бойынша жүргізілді және ізденуші аталған жұмыста орындаушы болды.

Автордың үлесі Диссертациялық жұмыс шеңберіндегі зерттеулердің нәтижелері бойынша 20 ғылыми еңбек жарияланды, оның ішінде 2 ҚР патенті (өнертабысқа 1 патент және пайдалы модельге 1 патент), 1 монография, уәкілетті орган ұсынған ғылыми басылымдардағы 1 мақала (ҚР ҒЖБМ ҒЖБССҚЕК), Scopus/Web of Science дерекқорына кіретін халықаралық рецензияланатын ғылыми журналдарда 5 мақала, Халықаралық журналдарда 2 мақала, сондай-ақ

халықаралық ғылыми конференциялар жинақтарында 9 жарияланым, оның ішінде 2 мақала шетелде жарияланды. Зерттеу нәтижелері бойынша Шолақтау және Шилісай фосфориттерін электрлібалқытуға ірілендірілген-зертханалық сынақтар жүргізу туралы екі акт (24.06.2024 ж. №2 және №3) алынды. Жұмыс нәтижелері оқу процесіне енгізілді: 02.06.2023 ж. №343, №346 және 347 актілер; 10.04.2024 ж. №56 акт; 16.07.2025 ж. №205 акті.

1. Metalurgija журналындағы «Electrothermal co-Production of Ferrosilicon, Calcium Carbide and Qaseous Phosphorus from the Chilisay Phosphorite» мақаласында деректерді есептеу және талдау, нәтижелерді алу және өңдеу, сондай-ақ электрлібалқыту үшін шихта даярлау жүргізілді.

2. Metalurgija журналындағы «Interaction of Tricalcium Phosphate with Products of Carbothermic Reduction of Silicon Oxide» мақаласында әдеби деректерге шолу және талдаулар және ΔG^0 , ΔH^0 есептеулер жүргізілді.

3. «Rasayan J. Chemistry» журналындағы «Production of Ferroalloys, Calcium Carbide, and Phosphorus from High-Silicon Phosphorite» мақаласында әдеби шолуды дайындау, алынған деректерді жалпылау, есептеу және өңдеу жүргізілді.

4. "Томск политехникалық университетінің Известия" журналындағы «Термодинамическая картина взаимодействия смеси фосфоритов Каратау и Актобе с получением фосфора, карбида кальция и ферросилиция» мақаласында әдеби шолуды дайындау және талдау, есептеулер жүргізілді.

5. «Physicochemical Problems of Mineral Processing» журналындағы «Processing of Phosphorites with Extraction of Phosphorus, Obtaining Calcium Carbide and Ferroalloy» мақалада бір электродты доғалы электр пешінде термодинамикалық есептеулер, талқылау және эксперименттер жүргізілді.

6. «Engineering Journal of Satbayev University» журналындағы «Electric Smelting of Phosphorites with Production of a Ferroalloy, Calcium Carbide and Sublimation of Phosphorus» мақаласында Шолақтау фосфориті бойынша бір электродты доғалы электр пешінде термодинамикалық есептеулер, талқылау және эксперименттер жүргізілді.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. 167 беттен тұратын диссертациялық жұмыс 35 кесте мен 88 суретті қамтиды. Құрылымдық жағынан жұмыс кіріспеден, бес тараудан, қорытындыдан, 93 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен және 10 қосымшадан тұрады.