

6D072000 –«Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы»  
мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін  
**Қожахметова Айдана Маратқызының дайындаған «Шартқа  
сәйкессіз фосфатты-кремнийлі шикізаттың және ЖЭО қалдықтарының  
негізінде микроэлементтері бар баяу әсерлі тукоқоспалар алу  
технологиясын әзірлеу» тақырыбындағы диссертациялық жұмысына  
АНДАТПА**

Қазіргі ауыл шаруашылығы жаһандық қатерлерге тап болуда халықтың өсуі, табиғи ресурстардың азаюы және климаттың өзгеруі. Бұл жағдайда дақылдардың өнімділігін арттыру үшін фосфат тыңайтқыштарын ұтымды пайдалану ғылымның басты міндеті болып табылады.

Қазақстанда Қаратау, Шолақтау кен орындарында фосфат шикізатының ірі қорлары бар. Фосфориттердің қоры 2 млрд тоннадан асады, бұл елді Орталық Азияның жетекші өндірушілерінің бірі екенін көрсетеді. Дегенмен, шикізаттың көп бөлігі құрамында карбонаттар мен силикаттар бар төмен сортты, ерімейтін фосфаттардан тұрады.

Мұндай шикізатты ауыл шаруашылығында тікелей пайдалану шектеулі. Дәстүрлі қайта өңдеу әдістері (мысалы, суперфосфатты қышқылмен өңдеу арқылы алу) энергияны көп жұмсауды және фосфогипс сияқты экологиялық қауіпті қалдықтарды түзе отырып, агрессивті реагенттерді қолдануды қажет етеді. Сонымен қатар, бұл технологиялар төмен сортты шикізатты тиімді пайдалануды қамтамасыз етпейді.

Фосфор тыңайтқыштарын өндірудің экологиялық аспектілері БҰҰ-ның Тұрақты даму мақсаттарымен тығыз байланысты, атап айтқанда ТДМ 2 "Аштықты жою" және ТДМ 12 "Жауапты тұтыну және өндіріс". Қазақстанда бұл қағидаттар қалдықтарды азайтуға және экологиялық технологияларды енгізуге бағытталған "Жасыл экономика" тұжырымдамасы және АӨК дамытудың мемлекеттік бағдарламасы (2021-2025 жж.) арқылы іске асырылады. Алайда, фосфат шикізатын өңдеудің қолданыстағы әдістері бұл талаптарға толық сәйкес келе бермейді.

Перспективалық шешім - фосфат шикізатына қоңыр көмір, тау жыныстары мен доломит қосылатын қоспаларды термоактивациялау әдісі. Термиялық өңдеу кезінде фосфаттардың ерігіштігі қышқылдарды қолданбай физика-химиялық түрлендірулер арқылы артады. Қоңыр көмір тотықсыздандырғыш ретінде әрекет етеді, доломит сілтілі орта мен кальций көзін қамтамасыз етеді, ал силикат жыныстары белсенді фазалардың пайда болуына ықпал етеді. Бұл әдіс фосфордың биожетімділігін арттырып қана қоймай, Қазақстанда көлемі жылына ондаған миллион тоннаға жететін тау-кен өнеркәсібінің қалдықтарын кәдеге жаратуға мүмкіндік береді.

Термоактивацияның экономикалық пайдасы да бар - импорттық тыңайтқыштарға тәуелділікті азайтады және өндіріс шығындарын 20-30% төмендетеді. Алайда, процесс қатты фазалық реакциялардың кинетикасын және қоспалардың  $P_2O_5$  ерігіштігіне әсерін терең зерттеуді қажет етеді.

Қазақстандық фосфориттердің ерекшеліктері (карбонаттардың жоғары мөлшері — 30% дейін) доломит қосуды ерігіштігін арттыру үшін ерекше тиімді етеді. Майкубе және Шұбаркөл кен орындарының қоңыр көмірі сияқты жергілікті ресурстарды пайдалану өзіндік құнын одан әрі төмендетеді.

Осылайша, қоңыр көмір, тау жыныстары қалдықтары және доломит негізінде термоактивтендірілген тукозмездер технологиясын әзірлеу Қазақстанның тұрақты дамуына ықпал ететін экологиялық қауіпсіз, экономикалық тұрғыдан орынды және стратегиялық маңызды бағыт болып табылады.

**Зерттеудің мақсаты** - шартқа сәйкессіз фосфатты-кремнийлі шикізаттың және ЖЭО қалдықтарының негізінде микроэлементтері бар баяу әсерлі тукоқоспалар алу технологиясын әзірлеу.

**Зерттеудің міндеттері:**

- Тукоқоспалардың бастапқы компоненттеріне физика-химиялық талдау жүргізіп, олардың құрамы мен қасиеттерін анықтау.
- Термоөңдеу температурасының (100 °C, 250 °C, 400 °C, 500 °C) және уақытының (1, 2, 3 сағат)  $P_2O_5$  2%-дық лимон қышқылындағы ерігіштігіне әсерін зерттеу.
- Тукоқоспалардың ыдырау процестерін дифференциалды термиялық талдау (ДТА), термогравиметрия (ТГ) және дифференциалды термогравиметрия (ДТГ) әдістерімен зерттеу.
- Термоактивация процесінің кинетикалық моделін Аврами–Ерофеев әдісіне сүйене отырып құрастыру, реакция жылдамдығының константасы, Аврами көрсеткіші және белсендіру энергиясын анықтау.
- Шартқа сәйкессіз фосфорит-кремнийлі шикізат, ЖЭО күлі, қоңыр көмір, ішкі қазба жыныстары және вермикулит негізіндегі микроэлементтері бар тукоқоспаларды алудың технологиялық сызбасын әзірлеу.
- Ұсынылған термоактивация технологиясының экологиялық және экономикалық тиімділігін дәстүрлі фосфатты шикізатты өңдеу әдістерімен салыстыра отырып бағалау.

**Зерттеу объектілері мен әдістері.** Фосфор өндірісінің циклондық шандары (Жаңа Жамбыл фосфор зауыты), Ақсай кен орнының доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфат шикізаты, Екібастұз кен орнының ЖЭО күлі, байытылған вермикулит және Ленгер кен орнының қоңыр көмірі мен ішкі қазба жыныстары зерттеу объектілері болып табылады.

Зерттеу әдістері: бастапқы материалдарды сипаттау үшін химиялық талдау әдістері қолданылды ( $P_2O_5$  мазмұнын анықтау үшін спектрофотометрия), минералогиялық құрамды анықтау үшін рентгендік фазалық талдау (РФ), бөлшектердің морфологиясын зерттеу үшін сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ).

– Термиялық процестер *STA 449 F3 Jupiter* (Netzsch, Германия) аспабындағы дифференциалды термиялық талдау (ДТА), термогравиметрия

(ТГ) және дифференциалды термогравиметрия (ДТГ) әдістерімен 10 °С/мин қыздыру жылдамдығымен 25-1000 °С температура диапазонында зерттелді.

– Ерігіштігі  $P_2O_5$  лимон 2% лимон қышқылының ерітіндісімен экстракция әдісімен анықталды, содан кейін спектрофотометриялық әдіспен талданды.

– Термоактивация процесінің кинетикасын талдау үшін аврами–Ерофеев моделі қолданылды. Оның параметрлері (реакция жылдамдығының тұрақтысы  $k$ , Аврами көрсеткіші  $n$ ,  $E_a$  активтендіру энергиясы) сызықтық регрессия әдісімен есептелді.

– Деректерді статистикалық өңдеу OriginPro 2021 бағдарламасын қолдана отырып жүргізілді; алынған нәтижелердің сенімділігі мен сенімділік аралықтары анықталды.

#### **Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:**

– Қоңыр көмір, тау жыныстары мен доломит қоспалары бар тукосместердің термоактивациясының әртүрлі температуралар мен өңдеу уақыттарындағы  $P_2O_5$  ерігіштігіне әсері жүйелі түрде зерттеу.

– Аврами-Ерофеев әдісіне негізделген термоактивация процесінің кинетикалық моделін жасау, бұл фосфаттардың түрлену механизмін сипаттауға және реакцияның негізгі параметрлерін анықтауға мүмкіндік берді (жылдамдық константасы, Аврами көрсеткіші, активтендіру энергиясы);

– Қатты фазалық реакциялар теориясының дамуына үлес қосатын тукоқоспалардың құрамына және термоөңдеу жағдайларына  $P_2O_5$ , ерігіштігінің тәуелділік заңдылықтары анықтау.

– Тау жыныстары қалдықтары мен қоңыр көмірді термобелсендіру процестерінде пайдаланудың жаңа тәсілін ұсыну, бұл оларды агрохимия өнеркәсібінде қолдану аясын кеңейтеді.

#### **Зерттеудің негізгі нәтижелері:**

– Фосфор өндірісінің техногендік қалдықтары мен табиғи кен-минералдық ресурстардың қоректік заттардың жоғары концентрациясы ( $P_2O_5$  – 18,5–23%,  $CaO$  – 24–24,8%) және экологиялық қауіпсіздігі есебінен тукоқоспаларды өндіруде қолданылуы тиімді.

– Температура (100–500°C), өңдеу уақыты (1–3 сағат) және рН (4–9) факторларының қоректік заттардың босап шығу жылдамдығына әсері Аврами-Ерофеев моделімен сипатталады, бұл нуклеация мен өсу процестерін есепке алуға мүмкіндік береді.

– Жаңа номенклатурадағы тукоқоспалар (Г және Д сынамалары) қызанақ, баклажан және тәтті бұрыш өнімділігін жылыжайда 98%, ашық далада 95% арттырады, бұл олардың жоғары  $P_2O_5$  және микроэлементтер құрамымен байланысты.

– Тукоқоспалар ауыр металдардың ШРК-дан төмен мөлшерде болуы ( $Cd < 0,1$  мг/кг) және топырақ рН-ын 6,0–7,2 диапазонында ұстап, эвтрофикация қаупін болдырмайды.

– Тукоқоспаларды өндіру рентабельділігі 58,73%-ды құрады, өтелу мерзімі 6,5 айды құрайды, ал фосфор өндірісінің қалдықтарын пайдалану экологиялық және экономикалық артықшылықтар береді.

**Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы.** Жұмыс нәтижелері ауыл шаруашылығы мен өнеркәсіп үшін жоғары практикалық құндылыққа ие. Ұсынылған термоактивация технологиясы төмен сұрыпты фосфат кендерінде фосфордың қолжетімділігін арттырады, бұл оларды тыңайтқыш ретінде тиімді пайдалануға мүмкіндік береді. Тау-кен қалдықтары мен қоңыр көмірді қоспалар ретінде пайдалану өндіріс шығындарын азайтады және оң экологиялық әсерді қамтамасыз ете отырып, өнеркәсіптік қалдықтарды жоюға ықпал етеді. Термоактивация процесінің кинетикалық параметрлері бойынша алынған деректер өндірістік режимдерді оңтайландыруда қолданылуы мүмкін. Сонымен қатар, әзірленген технологияны фосфат шикізатының басқа түрлерін өңдеуге бейімдеуге болады, бұл оның Қазақстанда және одан тыс жерлерде де қолдану аясын кеңейтеді.

**Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу.**

- Тукоқоспа құрамындағы циклон шаңы (65–71%), қоңыр көмір (6–8%), ішкі қазба жыныстары (5–8%), фосфатты-кремнийлі шикізат (5–8%) ЖЭО күлі (4–8%) және вермикулит (7–10%) шикізаттық құндылығы мен оларды қолданудың экологиялық маңыздылығын растайтын  $P_2O_5$  (18,5–23%), CaO (24–24,8%), MgO (2,4–2,6%) және микроэлементтердің жоғары мөлшері (Fe, Mn, Mg, S – 0,72%) анықталды.

- Өңдеу температурасының жоғарылауы (100-500 °C) кальций фосфаттары мен силикаттардың түзілуіне ықпал етеді және  $P_2O_5$  шығарылуын 4-5 есе арттырады, бұл қоспалардың ұзақ әсер етуін қамтамасыз етеді.

- Аврами-Ерофеев моделін қолдана отырып кинетикалық талдау жүргізілді; қоректік заттардың бөліну механизмі нуклеация және өсу процестеріне негізделгені анықталды. Тыңайтқыштардың құрамын оңтайландыруға мүмкіндік беретін математикалық модель жасалды.

- Далалық сынақтар қызанақ өнімділігінің 6-10% — ға, баклажан — 94–98% - ға, бұрыш- 74-95% - ға дейін өскенін көрсетті. Ең тиімдісі-жоғары  $P_2O_5$  (22-23%) үлгілері.

– Ауыр металдардың құрамы ШРК-дан ( $CD < 0,1$  мг/кг) төмен екенін анықтаған экологиялық бағалау жүргізілді, ал қоспаларды қолдану топырақ құрылымын жақсартады және эвтрофикация қаупін азайтады.

**Ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарымен байланыс.** Диссертациялық зерттеу М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің *"Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы"* кафедрасының ғылыми-зерттеу жоспары аясында орындалды. Жұмыс жобалармен байланысты: 2016-2020 жылдарға-Б-16-02-03 *"Табиғи минералдық-шикізат ресурстарынан және өнеркәсіптің түрлі салаларындағы техногендік қалдықтардан бейорганикалық қосылыстар синтезінің өнімдерін алудың баламалы инновациялық технологияларын құру"*; 2021-2025 жылдарға

арналған — ГЗЖ-21-03-02 "Минералды шикізат пен техногендік қалдықтар негізінде Бейорганикалық өнімдерді, экологиялық қауіпсіз тыңайтқыштар мен өсімдіктердің өсу стимуляторларын алудың жаңа перспективалық технологияларын әзірлеу және жетілдіру".

Бірінші кезеңде (2016-2020 жж.) фосфор өндірісінің техногендік қалдықтарын және табиғи минералды-шикізат ресурстарын қайта өңдеу әдістері зерттелді, бұл шикізатты таңдауға және диссертация шеңберінде қатты фазалық өзара әрекеттесуді зерттеуге негіз болды. Екінші кезеңде (2021-2025) экологиялық таза тыңайтқыштарды әзірлеу және олардың өсімдіктердің өсуі мен өнімділігіне әсерін бағалау бойынша зерттеулер жүргізілді. Бұл нәтижелер диссертацияда туоқоспалардың жаңа номенклатурасын әзірлеу, кинетикалық заңдылықтарды зерттеу, математикалық модель құру және технологиялық схеманы әзірлеу бөлігінде көрініс тапты. Бұдан басқа, өнеркәсіптік енгізудің техникалық-экономикалық негіздемесі мен перспективаларын талдау инновациялық технологияларды жетілдіру жөніндегі аталған жобалардың міндеттеріне сәйкес келеді.

Осылайша, диссертациялық зерттеу кафедраның ғылыми-зерттеу жоспарының стратегиялық бағыттарын толықтыра отырып, оның нақты міндеттерін жүзеге асыруға айтарлықтай үлес қосты.

#### **Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан жеке үлесі.**

Диссертация авторы физика-химиялық талдауды, есептеулерді және алынған нәтижелерді жалпылауды қоса алғанда, эксперименттік және аналитикалық зерттеулерді дербес орындады. Зерттеу тақырыбы бойынша материалдарды дайындау мен жариялауды автор ғылыми жетекшілердің консультациялық қолдауымен жүзеге асырды.

Диссертация тақырыбы бойынша 17 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде: Scopus дерекқорына кіретін Халықаралық ғылыми басылымда 1 мақала; ҚР ҰҒА ГЖБССҚЕК ұсынған журналдарда 4 мақала; халықаралық және республикалық конференциялар жинақтарында 8 мақала; пайдалы модельге 2 ҚР патент, 2 тәжірибелік сынақтар жүргізу туралы АКТ алынды.

1. *"Obtaining environmental safe mixed fertilizers containing trace elements on the basis of carbonate-siliceous dolomitized phosphate raw materials and wastes СНР"* мақаласында *RASĀYAN Journal of Chemistry* журналында химиялық және химиялық заттар туралы мәліметтер келтірілген. Қазақстанның өнеркәсіптік өңірлеріндегі техногендік қалдықтардың минералогиялық қасиеттері. Қарағанды және Екібастұз бассейндерінің күл-қож қалдықтары, сондай-ақ Ақсай кен орнының доломиттелген фосфат шикізаты қаралды. Физика-химиялық зерттеулердің нәтижелері және қалдықтардың макро - және микроэлементтік құрамының сипаттамасы ұсынылған.

2. *"About the production of fertilizer mixture with the use of technogenic waste"* мақаласында *ҚР ҰҒА Жаршысы* журналында Ақсай кен орнынан алынған фосфат шикізаты мен доломит үлгілерін зерттеу нәтижелері келтірілген.

3. *"Research of the composition of low-rated phosphorites of the Aksay deposit as a component of fertilizer"* мақаласында *ҚР ҰҒА Жаршысы*

журналында Ақсай кен орнының доломиттелген фосфат-кремний шикізатын дифференциалды-термиялық және ИҚ-спектрлік талдау нәтижелері ұсынылған.

4. *"Production of fuel mixture based on breaked silicon-phosphate raw material and CHPP waste"* мақаласында ҚР ҰҒА Жаршысы журналындағы Қаратау фосфорит бассейнінде көмір өндірудің техногендік қалдықтары мен фосфат және кремний шикізатын өндіру жөніндегі тау-кен кешені кәсіпорындарының минералогиялық және химиялық қасиеттері туралы мәліметтер келтірілген. Қарағанды және Екібастұз бассейндерінің көмірін жағудан кейін пайда болатын ЖЭО күл-қож қалдықтарының химиялық және минералогиялық құрамы келтірілген.

5. *"Development of technology for obtaining integrated fertilizer from solid waste of production"* мақаласында ҚР ҰҒА Баяндамалары тукоқоспалардың жаңа экологиялық қауіпсіз номенклатурасын алу үшін шихта компоненттерін химиялық талдау нәтижелерін ұсынды.

6. *"Доломиттелген фосфат шикізатының, ЖЭО күлінің және көмір өндірудің қалдықтары негізінде тукоқоспаларды алуды зерттеу"* мақаласында қазіргі заманғы жаратылыстану ғылымдарының жетістіктері журналында тыңайтқыштар өндірісінде шикізат ретінде пайдалануға болатын әртүрлі кәсіпорындардың техногендік қалдықтары қарастырылған. Қаратау фосфорит бассейнінде фосфат және кремний шикізатын өндіру бойынша тау-кен кешенінің көмір өндіру қалдықтарының химиялық және минералогиялық қасиеттері туралы деректер келтірілген.

Ғылыми материалдарды дайындауға және жариялауға авторлық үлес диссертацияда ашылған және тиісті жарияланымдармен расталған.

#### **Диссертация құрылымы мен көлемі.**

Диссертациялық жұмыс 140 беттен, соның ішінде 4 бөлімнен, 62 сурет пен 26 кестеден, 133 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен, 5 қосымшадан тұрады.