

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы **Кожрахметовой Айданы Маратовны** на тему: **«Разработка технологии получения тукосмеси пролонгированного действия с микроэлементами на основе некондиционного фосфатно-кремнистого сырья и отходов ТЭЦ»**, представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072000 -«Химическая технология неорганических веществ»

Актуальность темы. Современное сельское хозяйство сталкивается с глобальными вызовами — ростом населения, сокращением природных ресурсов и изменением климата. В этих условиях рациональное использование фосфорных удобрений для повышения урожайности сельскохозяйственных культур является приоритетной задачей науки.

Казахстан обладает крупными запасами фосфатного сырья Каратау и Чулактауских месторождений. Запасы фосфоритов превышают 2 млрд тонн, что делает страну одним из ведущих производителей Центральной Азии. Однако большая часть сырья представлена низкосортными, труднорастворимыми фосфатами, содержащими карбонаты и силикаты.

Прямое использование такого сырья в сельском хозяйстве ограничено. Традиционные методы переработки (например, получение суперфосфата кислотной обработкой) требуют больших энергозатрат и применения агрессивных реагентов, образуя при этом экологически опасные отходы, такие как фосфогипс. Кроме того, эти технологии не обеспечивают эффективного использования низкосортного сырья.

Экологические аспекты производства фосфорных удобрений тесно связаны с Целями устойчивого развития ООН, в частности с ЦУР 2 «Ликвидация голода» и ЦУР 12 «Ответственное потребление и производство». В Казахстане эти принципы реализуются через концепцию «Зеленая экономика» и госпрограмму развития АПК (2021–2025 гг.), направленные на сокращение отходов и внедрение экологичных технологий. Однако существующие методы переработки фосфатного сырья не полностью отвечают этим требованиям.

Перспективным решением является метод термоактивации тукосмесей, при котором к фосфатному сырью добавляют бурый уголь, горные породы и доломит. При термической обработке растворимость фосфатов повышается за счет физико-химических превращений без применения кислот. Бурый уголь выступает восстановителем, доломит обеспечивает щелочную среду и источник кальция, а силикатные породы способствуют образованию активных фаз. Этот метод не только увеличивает биодоступность фосфора, но и позволяет утилизировать отходы горнодобывающей промышленности, объем которых в Казахстане достигает десятков миллионов тонн в год.

Термоактивация также имеет экономические преимущества — снижает зависимость от импортных удобрений и уменьшает производственные затраты на 20–30%. Однако процесс требует глубокого изучения кинетики твердофазных реакций и влияния примесей на растворимость P_2O_5 .

Особенности казахстанских фосфоритов (высокое содержание карбонатов — до 30%) делают добавление доломита особенно эффективным для повышения растворимости. Использование местных ресурсов, таких как бурый уголь Майкубе и Шубаркульского месторождений, дополнительно снижает себестоимость сырья.

Таким образом, разработка технологии термоактивированных тукосмесей на основе бурого угля, породных отходов и доломита является экологически безопасным, экономически целесообразным и стратегически важным направлением, способствующим устойчивому развитию Казахстана.

Цель исследования - разработка технологии получения тукосмеси пролонгированного действия с микроэлементами на основе некондинционного фосфатно-кремнистого сырья и отходов ТЭЦ.

Задачи исследования:

- Провести физико-химический анализ исходных компонентов тукосмесей (апатитового сырья, бурого угля, породных отвалов и доломита) для определения их состава и свойств.
- Изучить влияние температуры термообработки (100 °С, 250 °С, 400 °С, 500 °С) и времени выдержки (1, 2, 3 часа) на растворимость P_2O_5 в 2%-ной лимонной кислоте.
- Исследовать процессы разложения тукосмесей методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ).
- Построить кинетическую модель процесса термоактивации на основе метода Аврами–Ерофеева, определить константу скорости реакции, показатель Аврами и энергию активации.
- Оценить экологическую и экономическую эффективность предложенной технологии термоактивации в сравнении с традиционными методами переработки фосфатного сырья.

Объекты и методы исследования. Объектами исследований является пыли циклона фосфорного производства (новый Жамбылский фосфорный завод), доломитизированное карбонатно-кремнистое фосфатное сырье Аксайского месторождения, зола ТЭЦ Экибастузского месторождения, обогащенный вермикулит и бурый уголь Ленгерского месторождения и внутренние вскрышные породы.

Методы исследований: для характеристики исходных материалов использовались методы химического анализа (спектрофотометрия для определения содержания P_2O_5), рентгенофазовый анализ (РФА) для установления минералогического состава, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) для изучения морфологии частиц.

Термические процессы исследовались методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) на приборе *STA 449 F3 Jupiter* (Netzsch, Германия) в диапазоне температур 25–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Растворимость P_2O_5 определяли методом экстракции 2%-ным раствором лимонной кислоты с последующим анализом спектрофотометрическим методом.

Для анализа кинетики процесса термоактивации применялась модель Аврами–Ерофеева. Её параметры (константа скорости реакции k , показатель Аврами n , энергия активации Ea) рассчитывались методом линейной регрессии.

Статистическая обработка данных проводилась с использованием программы *OriginPro 2021*; были определены достоверность и доверительные интервалы полученных результатов.

Основные положения диссертационной работы выносимые на защиту:

- Результаты исследования влияние термоактивации тукосмесей с добавками бурого угля, породных отходов и доломита на растворимость P_2O_5 при различных температурах и времени обработки.
- Разработана кинетическая модель процесса термоактивации на основе метода Аврами–Ерофеева, что позволило описать механизм превращения фосфатов и определить ключевые параметры реакции (константу скорости, показатель Аврами, энергию активации).
- Закономерность зависимости растворимости P_2O_5 от состава тукосмесей и условий термообработки, что вносит вклад в развитие теории твёрдофазных реакций.
- Использование породных отходов и бурого угля в процессах термоактивации, открывающий перспективы их применения в агрохимической промышленности.

Основные результаты исследования:

- Системно исследовано влияние термоактивации тукосмесей на основе бурого угля, породных отходов и доломита при различных температурах и времени обработки на растворимость P_2O_5 (по мере повышения температуры с $100^{\circ}C$ до $500^{\circ}C$ (от 6% до 21% в образце А и до 23% в образце В) объясняется превращением фосфора в активные формы, а время обработки с 1 до 3 часов);
- Разработана кинетическая модель процесса термоактивации методом Аврами–Ерофеева, описывающая механизм превращений фосфатов и позволяющая определить ключевые параметры реакции (константа скорости, показатель Аврами и получены значения энергии активации, которые равны А – 7.33 кДж/моль, Б – 7.59 кДж/моль, В – 9.01 кДж/моль, Г – 6.72 кДж/моль, Д – 6.72 кДж/моль);
- Установлены закономерности зависимости растворимости P_2O_5 от состава тукосмесей и условий термообработки, что вносит вклад в развитие теории твёрдофазных реакций (В интервале температур $400-500^{\circ}C$ в результате пиролиза органических компонентов, разложения доломита ($MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$) и твердофазных взаимодействий значительно увеличилась растворимость P_2O_5);

- Предложен новый подход к использованию породных отходов и бурого угля в процессах термоактивации, открывающий перспективы их применения в агрохимической промышленности;

- Разработано технико-экономическое обоснование, показавшее рентабельность производства на уровне 58,7% и срок окупаемости 6,5 месяца, что подтверждает практическую значимость технологии.

Обоснование новизны и значимости полученных результатов

- Установлено, что высокое содержание P_2O_5 (18,5–23%), CaO (24–24,8%), MgO (2,4–2,6%) и микроэлементов (Fe, Mn, Mg, S – 0,72%) в тукосмесях составе пыль циклона (65–71%), бурый уголь (6–8%), внутренние вскрышные породы (5–8%), фосфатное-кремнистое сырьё (5–8%), зола ТЭЦ (4–8%) и вермикулит (7–10%), что подтверждает сырьевую ценность и экологическую целесообразность их применения.

- Показано, что повышение температуры обработки (100–500 °C) способствует образованию кальцийфосфатов и силикатов и увеличивает высвобождение P_2O_5 в 4–5 раз, что обеспечивает пролонгированное действие тукосмесей.

- В результате кинетического анализа с использованием модели Аврами–Ерофеева; установлено, что механизм высвобождения питательных веществ основан на процессах нуклеации и роста.

- Показано, что повышение урожайности томатов на 6–10%, баклажанов — до 94–98%, перца — до 74–95%. Наиболее эффективными признаны образцы с высоким содержанием P_2O_5 (22–23%).

- Выполнена экологическая оценка, установившая, содержание тяжёлых металлов ниже ПДК ($Cd < 0,1$ мг/кг), а применение тукосмесей улучшает структуру почвы и снижает риск эвтрофикации.

Теоритическая и практическая значимость исследования:

Результаты работы имеют высокую практическую ценность для сельского хозяйства и промышленности. Предложенная технология термоактивации повышает доступность фосфора в низкосортных фосфатных рудах, что позволяет эффективно использовать их в качестве удобрений. Применение отходов горнодобывающей промышленности и бурого угля в качестве добавок снижает производственные затраты и способствует утилизации промышленных отходов, обеспечивая положительный экологический эффект. Данные о кинетических параметрах процесса термоактивации могут быть использованы для оптимизации производственных режимов. Кроме того, разработанную технологию можно адаптировать для переработки других видов фосфатного сырья, что расширит сферу её применения как в Казахстане, так и за его пределами.

Связь с планом научно-исследовательских работ. Диссертационное исследование выполнено в рамках научно-исследовательского плана кафедры «Химическая технология неорганических веществ» Южно-Казахстанского университета имени М. Ауэзова. Работа связана с проектами: на 2016–2020 годы — Б-16-02-03 «Создание альтернативных инновационных технологий получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных

минерально-сырьевых ресурсов и техногенных отходов различных отраслей промышленности»; на 2021–2025 годы — НИР-21-03-02 «Разработка новых перспективных и совершенствование традиционных технологий получения неорганических продуктов, экологически безопасных удобрений и стимуляторов роста растений на основе минерального сырья и техногенных отходов».

На первом этапе (2016–2020 гг.) были исследованы методы переработки техногенных отходов фосфорного производства и природных минерально-сырьевых ресурсов, что послужило основой для выбора сырья и изучения твёрдофазного взаимодействия в рамках диссертационной работы. На втором этапе (2021–2025 гг.) проведены исследования по разработке экологически безопасных удобрений и оценке их влияния на рост и продуктивность растений. Эти результаты нашли отражение в диссертации в части разработки новой номенклатуры тукосмесей, изучения кинетических закономерностей, построения математической модели и разработки технологической схемы. Кроме того, технико-экономическое обоснование и анализ перспектив промышленного внедрения согласуются с задачами указанных проектов по совершенствованию инновационных технологий.

Таким образом, диссертационное исследование, дополняя стратегические направления научно-исследовательского плана кафедры, внесло весомый вклад в реализацию её конкретных задач.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации.

Автором диссертации самостоятельно выполнены экспериментальные и аналитические исследования, включая физико-химический анализ, расчёты и обобщение полученных результатов. Подготовка и публикация материалов по теме исследования осуществлялись автором при консультационной поддержке научных руководителей.

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе: 1 статья в международном научном издании, входящем в базу данных *Scopus*; 4 статьи в журналах, рекомендованных КОКШВО МНВО РК; 8 статей в сборниках международных и республиканских конференций; получено 2 патента РК на полезную модель, 2 АКТ о проведении опытных испытаний.

1. В статье «*Obtaining environmental safe mixed fertilizers containing trace elements on the basis of carbonate-siliceous dolomitized phosphate raw materials and wastes CHP*» в журнале *RASĀYAN Journal of Chemistry* приведены сведения о химических и минералогических свойствах техногенных отходов промышленных регионов Казахстана. Рассмотрены золошлаковые отходы Карагандинского и Экибастузского бассейнов, а также доломитизированное фосфатное сырьё Аксайского месторождения. Представлены результаты физико-химических исследований и характеристика макро- и микроэлементного состава отходов.

2. В статье «*About the production of fertilizer mixture with the use of technogenic waste*» в журнале *Известия НАН РК* приведены результаты исследования образцов фосфатного сырья и доломита с месторождения Аксай.

3. В статье *«Research of the composition of low-rated phosphorites of the Aksay deposit as a component of fertilizer»* в журнале *Известия НАН РК* представлены результаты дифференциально-термического и ИК-спектрального анализа доломитизированного фосфатно-кремнистого сырья месторождения Аксай.

4. В статье *«Production of fuel mixture based on breakeen silicon-phosphate raw material and CHPP waste»* в журнале *Известия НАН РК* приведены данные о минералогических и химических свойствах техногенных отходов угледобычи и предприятий горнопромышленного комплекса по добыче фосфатного и кремнистого сырья в фосфоритном бассейне Каратау. Приведены химический и минералогический составы золошлаковых отходов ТЭЦ, образующихся после сжигания углей Экибастузского бассейнов.

5. В статье *«Development of technology for obtaining integrated fertilizer from solid waste of production»* в журнале *Доклады НАН РК* представлены результаты химических анализов компонентов шихты для получения новой экологически безопасной номенклатуры тукоосмесей.

6. В статье *«Исследование получения тукоосмесей на основе отходов доломитизированного фосфатного сырья, золы ТЭЦ и угледобычи»* в журнале *Успехи современного естествознания* рассмотрены техногенные отходы различных предприятий, которые могут быть использованы в качестве сырья при производстве удобрений.

Авторский вклад в подготовку и публикацию научных материалов раскрыт в диссертации и подтверждается соответствующими публикациями.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из 140 страниц, включает 4 раздела, 62 рисунков и 26 таблиц. Список использованных источников насчитывает 133 наименования. В приложениях приведено 5 дополнительных материалов.