

ТУРМЕТОВА ГҮЛМИРА ЖҮСІПҚЫЗЫ

**Фосфор өндірісі қалдықтарын агломерациялық өңдеу
арқылы экологиялық зиянсыздандыру**

25.00.36 – Геоэкология

Техника ғылымдарының кандидаты ғылыми
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

АВТОРЕФЕРАТЫ

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2010

Жұмыс Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университетінде орындалды

Ғылыми жетекшісі : техника ғылымдарының докторы
Дәрібаев Ж.Е.

Ресми оппоненттері: техника ғылымдарының докторы
Жараспаев М.Т.

техника ғылымдарының кандидаты
Ажиева Г.

Жетекші ұйым: М.Х.Дулати атындағы Тараз
мемлекеттік университеті

Диссертация 2010 жылы «23» маусымда сағат 16⁰⁰ -де Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университетінің жанындағы Д 14.15.07 диссертациялық кеңесінің мәжілісінде қорғалады.

Диссертациялық кеңестің мекен-жайы: 050013, Алматы қаласы, Сәтбаев көшесі, 22 үй, мұнай корпусы, кіші конференц залы.

Диссертациямен Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық техникалық университетінің кітапханасында және www.kazntu.kz вэб сайты адресінде танысуға болады.

Автореферат 2010 жылы «21» мамырда таратылды.

Диссертациялық кеңестің ғалым
хатшысы, техника ғылымдарының
докторы, профессор

Шейх-Али Д.М.

КІРІСПЕ

Мәселенің қазіргі кездегі жағдайы. Минералды ресурстарды тиімді және ұтымды пайдалану – Қазақстан Республикасы үшін маңызды мәселелердің бірі. Өндіріс орындарынан шығарылған техногенді қалдықтарды кәдеге жарату арқылы еліміздегі қалдықсыз технологияны дамытумен бірге, экологиялық мәселелерді шешуге де жол ашу қажет. Сондықтан өндіріс қалдықтарын өңдеу арқылы пайдаға асыру және оларды құрылыс материалдарын алу үшін шикізат көзі ретінде пайдалануды қолға алу керек. Себебі қазіргі кезде өндірістің көптеген аймақты алып жатқан шламды қалдықтары жиналып, экологиялық зиянды үйінділерге айналууда. Мұндай қалдықтарды залалсыздандыру әлі күнге дейін толық шешімін таба қойған жоқ. Диссертациялық жұмыс қоршаған ортаға зияны тиіп жатқан фосфор өндірісі қалдықтары – фосфогипсті агломерациялық әдіспен өңдеу арқылы залалсыздандырып, құрылысқа қажетті материал – гипс байланыстырғышы материалдарын алуға бағытталған.

Тақырыптың өзектілігі. Ғылыми-техникалық дамудың негізгі маңызды мәселесі өнеркәсіп қалдықтарын дұрыс, әрі тиімді пайдалану. Оңтүстік Қазақстан өңірінде орналасқан фосфор өндірісінің қалдықтарының мөлшері шамамен 120 млн.т құрайды. Оны ашық түрде қоймада сақтау экологиялық және экономикалық тұрғыда шешімі табылмаған мәселе. Олардың құрамында кездесетін фосфор қоспалары, фосфогипс, фтор, пирит және өндіріс шламдары экологиялық ортаның ластануының бірден-бір себепшісі. Сонымен бірге, фосфогипс қалдықтарының жер ауданының кең көлемін алып жатуына байланысты, ауыл шаруашылығына қажетті жер телімдерін құлазуға ұшыратуда. Қалдық сақтайтын қойма бетінің кеуіп кетуі салдарынан уытты газ түріндегі шаңның желдің әсерінен аспанға көтеріліп, адам денсаулығына кері әсерін тигізіп қана қоймай, топырақтың беткі қабатын ыдыратып, оны эрозияға ұшыратуда. Сол себепті бүгінгі таңда фосфор қалдықтарын залалсыздандырып, олардан пайдалы өнім алу – экологиялық тұрғыдан өзекті мәселеге айналып отыр. Осыған байланысты өндірістік аймақта экологиялық жағдайды жақсарту мен қоршаған ортаны сауықтыру басты мәселе болып табылады. Өндірістің қалдықтарын залалсыздандырып, оны пайдаға асыру – карьерлер мен қалдық сақтағыштарға берілетін аймақтардың ауданын азайтуға, ауа және су бассейндерінің ластануын төмендетуге, қоршаған ортадағы экологиялық тепе-теңдікті сақтауға мүмкіндік береді.

Жұмыстың мақсаты – қоршаған ортаны қорғауға және табиғи қорларды тиімді пайдалануға бағытталған фосфор өндірісі қалдықтары – фосфогипстен экологиялық тұрғыдан қауіпсіз құрылыс материалдары–гипс байланыстырғышы материалын алудың агломерациялық технологиясын жасау. Бұл мақсат төмендегі **міндеттерді** орындау арқылы жүзеге асырылды:

– фосфогипс қалдығын сақтау қоймасы орналасқан ауданының экологиялық карта-схемасы жасалып, ондағы зиянды заттардың санитарлық нормаға сай шекараларын анықтау;

– шихта құрамындағы фосфогипс және өндіріс қалдықтары - көмір майдаларының, мұнай шламының, ағаш ұнтағының жану кинетикасын қабатты күйдіру тұрғысынан зерттеу;

– қабатты күйдіру әдісімен фосфогипсті өңдеу арқылы алынған гипс байланыстырғышы материалының физика-техникалық қасиеттерін анықтау;

– фосфогипсті агломерациялық өңдеу арқылы зиянсыздандырудың экологиялық және экономикалық тиімділігін анықтау.

Зерттеу нысаны мен әдістері. Зерттеу нысаны – А.Ясауи атындағы ХҚТУ, Экология және химия кафедрасы.

Зерттеу жұмыстарында арнайы бекітілген, жалпы нормаланған әдістер, зертханалық және өндірісте қолданылып жүрген техника мен технология жетістіктері пайдаланылды.

Тақырыптың ғылыми жұмыстар жоспарларымен байланысы

Диссертациялық жұмыс А.Ясауи атындағы ХҚТУ ғылыми - зерттеу жұмыстарының жоспарына сай тіркелген Б-FT-05-07-08 «Жылу энергетика, мұнай өндірісі мен металлургиялық және фосфор өндірістерінің қалдықтарын кешенді өңдеу және олардың физика-химиялық және экологиялық негіздерін жасау», «Құрылыс материалдарын алу мақсатында Оңтүстік Қазақстан өндіріс орындарының қатты қалдықтарын өңдеу мүмкіндіктерін зерттеу», «Техногенді қалдықтарды өңдеу бағытында адамзатқа қажетті заттарды алу технологиясын зерттеу» атты тақырыптарына сәйкес орындалған.

Ғылыми жаңалығы

– фосфор өндірісінен шығарылатын зиянды заттардың атмосферада сейілуін белгілейтін карта-схема жасалынып, экологиялық қауіпсіздік көрсеткіші негізделді;

– фосфогипс құрамындағы қатты отын түрлерінің жануына 1,44кДж/моль активтендіру энергиясының тән екендігі, осыған байланысты қабатты күйдіру барысында отынның жануын тежейтін негізгі фактор – диффузиялық кедергі анықталып, алғаш рет ол диффузияның ішке қарай бағытталғандығы, яғни түзілген жану және булану газдарының реакцияласу ортасынан сыртқа шығарылу диффузиясымен салыстырғанда, ауа құрамындағы оттегінің реакция ортасына жетуінің диффузиялық кедергісі басым екендігі дәлелденді;

– фосфогипстен гипс байланыстырғышы материалын алудың қабатты күйдіру технологиясы алғаш рет жасалынып, оның физика-химиялық ерекшеліктері анықталды.

Практикалық құндылығы – зерттеу нәтижелерінің негізінде, фосфор өндірісі қалдығынан агломерациялық технология әдістерімен алынған гипс байланыстырғышы материалының физика-техникалық қасиеттері «Силикат» ЖШС-де өндірістік-тәжірибе жағдайында сыналды.

Гипс байланыстырғышы материалының бастапқы шикізаты – фосфогипске отын ретінде қосылған өндіріс қалдықтары – мұнай шламы, көмір майдасы мен ағаш ұнтағын пайдаланылу ұсынылды. «Силикат» ЖШС-де «Минералды тыңайтқыштар» зауытының қалдығын өңдеу арқылы жылына өнімділігі 8 мың м³-ты құрайтын гипс байланыстырғышы материалын алудың өндірістік технологиясын енгізу ұсынылды.

Қорғауға ұсынылған негізгі қағидалар

– фосфогипс қалдығының атмосфера ауасындағы максимал концентрациясының шектік рауалы мөлшерге дейін сейілу шекарасын экологиялық карта-схемада белгілеуді негіздеу және ол қалдықты қабатты күйдіру арқылы экологиялық қауіптілік коэффициенті $\beta=0,3$ -тен қоршаған ортаға экологиялық қауіпсіз коэффициенті $\beta=1-2$ деңгейіне қол жеткізу;

– фосфогипс қалдығынан гипс байланыстырғышы материалын жасауда негізгі қабатты күйдірудегі кинетикалық ерекшеліктерді анықтау;

– қоршаған ортаға зиян келтіріп отырған фосфогипс қалдығын экологиялық және экономикалық тұрғыда өңдеудің тиімді, қарапайым технологиясын өндірісте тексеру.

Диссертациядағы келтірілген нәтижелер мен қорытындылардың нақтылығы. Зерттеу жұмыстары химиялық және математикалық; физика-химиялық (рентгенфазалық, рентгенспектрлік, дериватографиялық және электрондық микроскопия) және дифференциалды термиялық анализдеу әдістерімен орындалып, жұмыстың нәтижесін сынақтан өткізу талапқа сай жүргізілді.

Автордың жеке үлесі. Эксперименттерді жүргізуге қажетті есептеулер мен негізгі ғылыми қорытындылар, диссертанттың жан-жақты көлемді эксперименттік зерттеулері негізінде шығарылды. Алынған нәтижелер мен оларды өңдеу, материалдарды баспадан шығару және конференцияларда жасалған баяндамаларды дайындау жұмыстарын диссертант өзі орындады.

Жұмыстың сынақтан өтуі. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері келесі конференцияларда баяндалып талқыланды: М.Х.Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университетінің «Білім беру саласындағы және жаратылыстану-техникалық ғылымдары бойынша мамандар дайындаудағы инновациялық технологиялар» атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында (Тараз, 2007); С.Торайғыров атындағы мемлекеттік университетінде «VIII Сәтбаев оқулары» атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында (Павлодар, 2008); Тараз педагогикалық институтында «Білім беруді реформалау: Ұлттық басымдылықтар және олардың шешімін табу жолдары» атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында (Тараз, 2008); Академиялық инновациялық университетінде «Инновациялық технологиялардың білім беру мен ғылымдағы қазіргі кездегі мәселелері» Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында (Шымкент, 2009); Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университетінде «Тіршілік қауіпсіздігі саласындағы жаңалықтар» атты оныншы Халықаралық ғылыми-техникалық конференциясында (Алматы, 2009).

Жұмыстың жариялылығы. Диссертациялық жұмыстың материалдары бойынша 12 ғылыми жұмыс, оның ішінде 6 ғылыми мақалалар ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау Комитеті ұсынған басылымдар тізіміне кіретін баспаларда, ал 5-і Халықаралық және Республикалық конференциялардың ғылыми еңбектер жинағында жарық көрген. Жұмыстың негізгі мазмұны 1 ғылыми монографияда жарияланып, ҚР Әділет министрлігіндегі

ұлттық зияткерлік меншік институтының 05.05.2010ж. авторлық куәлікке патент берілуі жөнінде қорытындысы берілген.

Диссертациялық жұмыстың көлемі мен құрылымы. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 5 тараудан, қорытындыдан, қосымшалардан тұрады. Негізгі материал 115 бетпен беріліп, 37 сурет, 23 кесте және 167 пайдаланылған әдебиеттер атаулары келтірілген.

ЖҰМЫСТЫҢ НЕГІЗГІ МАЗМҰНЫ

Кіріспеде тақырыптың өзектілігі, қазіргі кездегі зерттелу жағдайы, мақсаты мен міндеттері, ғылыми жаңалығы және тәжірибелік құндылығы көрсетіліп, қорғалатын қағидалар келтірілген.

Бірінші бөлімде (әдебиеттік шолу) қазіргі кезеңде өнеркәсіптік масштабта фосфор өндірісі қалдығы – фосфогипстен гипс байланыстырғышы материалын алу мәселесінің өзекті екендігі көрсетілген. Бұрынғы жүргізілген зерттеулерде фосфогипсті өңдеу арқылы алынған байланыстырғыштардың сапалық көрсеткіштері төмен: қалыпты қоюлығы 100 – 109 %, қатаю уақыты 78 – 98 минут, 2 сағаттан кейінгі ию беріктілігі 0,4 - 1 МПа, сығымдау беріктілігі небәрі 0,6 – 1,5 МПа болған. Сондықтан қалдықтардан өндіріске тиімді, жоғары қасиеттерге ие гипс байланыстырғышы материалын алу үшін ғылыми - зерттеу жұмыстарының қарқынды жүргізілуі бүгінгі күннің өзекті мәселесі.

Екінші бөлімде фосфогипстен гипс байланыстырғышы материалын алу үшін жалпы қабылданған методикалық әдістер мен арнайы жасалынған зерттеу әдістері көрсетілген.

Жұмыста Тараз қаласындағы «Минералды тыңайтқыштар» зауытының қалдығы-фосфогипс пайдаланылды. Зерттеу барысында фосфогипстің химиялық құрамы мен минералдық құрамы анықталды (1-кестеде). Фосфогипс құрамындағы сулы гипс 90%-ды құрайды. Фосфогипстің құрамындағы негізгі зат кальций сульфатының екі гидраты $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 85- 95 %, ал фосфордың 50 %-дық сулы ерітінді түрдегі қышқылы 1- 2 %, фтор 0,1- 0,3 % құрайды.

Кесте 1 – Фосфогипстің химиялық құрамы

CaSO_4	80,2-82,2 %	F сулы	0,008-0,01 %
P_2O_5 жалпы	1,76-2,63 %	SO_3	34,47-37,7 %
P_2O_5 сулы	0,05-0,87 %	Cu	0-0,001 %
Fe_2O_3	0,16-0,43 %	Zn	0,0017-0,0086 %
Al_2O_3	0,15-0,68 %	Mn	0-0,004 %
CaO	25,21-29,48 %	Pb	0,001-0,0038 %
MnO	0,84 %	As	0,0001-0,00031 %
F жалпы	0,28-0,72 %	Ca	0-0,000047 %

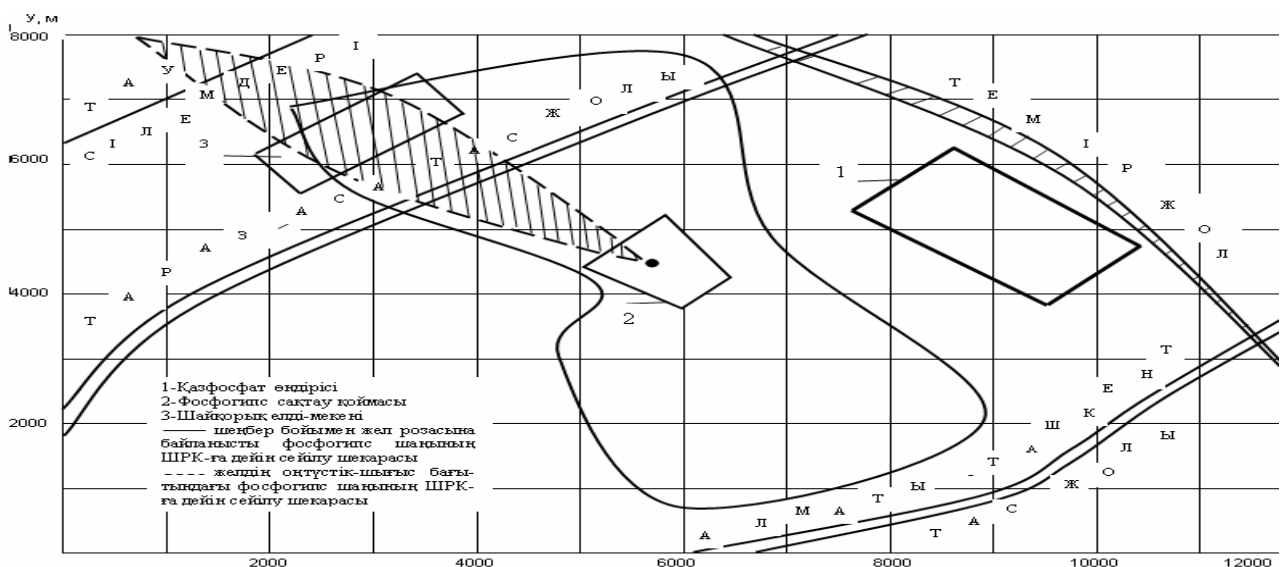
Үшінші бөлімде қоршаған ортаның фосфогипспен ластану деңгейін анықтау үшін қалдық сақтайтын қойма орналасқан ауданның экологиялық

карта-схемасы жасалынды (1-сурет). Фосфор өндірісі орындарынан атмосфераға тасталынатын зиянды заттардың өндірістің санитарлық қорғау белдемі шекарасындағы концентрациялары ШРК талаптарынан аспайтындығы мониторинг жүргізу нәтижесінде анықталған. Бірақ сол мониторинг құжатында аса ұнтақ, дисперсті фосфогипстің сақтау қоймасынан желді күндері атмосфераға көтерілетін фосфогипс шаңы мен оның құрамындағы сапалық көрсеткіштеріне қосатын үлесі анықталмаған. Атмосфераның сапалық индикаторларына экологиялық қауіпсіздік коэффициенттер және талдауға негізделген экологиялық индикатор жатады. Бұл мәліметтер бойынша фосфогипс сақтау қоймасынан атмосфераға көтеріліп қоршаған ортаны ластайтын зиянды заттардың экологиялық қауіпсіздік коэффициентін бағалау үшін мынадай формула қолданылады:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\beta_i} = \frac{(ШРК_{opt})}{\frac{(ШРК_{imax} - C_{ифакт})}{(ШРК_{opt})}} \quad (1)$$

мұндағы: β_i – экологиялық қауіпсіздік коэффициенті; $ШРК_{opt}$ – i зиянды заттардың орта тәуліктік ШРК мәні; $ШРК_{imax}$ – зиянды заттардың максимал концентрациясы; $C_{ифакт}$ – зиянды заттардың концентрациясының нақты мәні.

Фосфогипс сақтайтын қоймаға жақын 3500м қашықтықта, оңтүстік-шығыс жел бағытында Шайқорық елді мекені орналасқан. Бұл қоймадан атмосфераға көтерілетін фосфогипс шаңының ШРК деңгейіне сейілгенге дейін 3537 м-ден 4715м-ге дейін жер ауданын қамтитындығы карта-схемада көрсетілген. Есептеулер нәтижесінде фосфогипс шаңының желді күндері атмосферадағы концентрациясы 2-3есеге артып, қауіпті деңгейде ластайтындығы анықталды. Шаңның ластау көзіне жақын орналасқан тұрғындар ауданы үшін, оңтүстік-шығысқа қарай бағытталған желдің жиі соғуына байланысты, сол бағытта орналасқан Шайқорық елді мекеніне экологиялық қауіп төндіретіндігі байқалады.



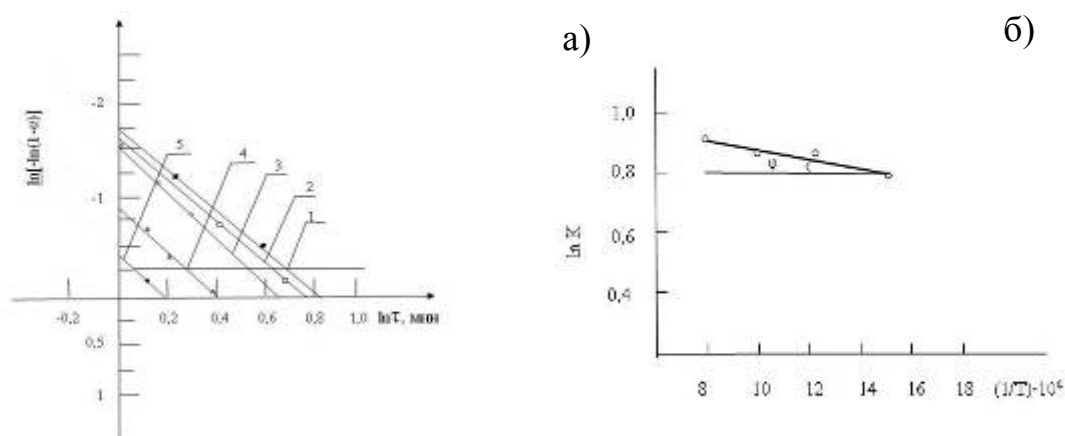
Сурет 1 – Фосфогипс сақтау қоймасы орналасқан жер ауданының экологиялық карта-схемасы

Жоғарыдағы (1) формула бойынша экологиялық қауіпсіздік коэффициенті арқылы фосфогипс шаңының атмосферадағы қауіпті концентрациясы анықталып, ол 2-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 2– Атмосфера ауасының сапалық индикаторын есептеу нәтижелері

Көрсеткіштер	Зиянды заттарды ауадағы концентрациялары, мг/м ³
Сандық мәндер	
ШРК _{орт}	0,15
ШРК _{max}	0,5
Қауіптілік класы	3
ШРК-ның қатынас саны n	3,33
В _i экологиялық қауіптілік коэффициенті	
Шайқорық елді мекені	0,3
Талдауға негізделген экологиялық индикатор	0,15

Төртінші бөлімде фосфогипске отын ретінде өндіріс қалдықтары (көмір майдасы, мұнай шламы және ағаш ұнтағы) қосылып жасалынған түйіршіктер құрамындағы отын түрлерінің жану кинетикасы зерттелінген. Зерттеушілер тарапынан бұл мәселеге осы күнге дейін айтарлықтай көңіл аударылған емес. Түйіршік құрамындағы отынның жануы Колмогоров-Ерофеев әдісімен өңдеу арқылы күйдіру температурасына байланысты ерекшеленетін түзу сызықтардың абсциссамен қиылысы «k» және «n» параметрлерін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл кинетикалық қисықтарда фосфогипстің құрамындағы көмірдің жану деңгейінің оны күйдіру температурасы мен уақытқа тәуелділіктері 2-суретте берілген.



1 – 700 °C; 2 – 800 °C; 3 – 900 °C; 4 – 1000 °C; 5 – 1100 °C.

- а) Түйіршіктегі көмірдің жануының $\ln[-\ln(1-\alpha)] / \ln \tau$ уақытқа тәуелділігі
- б) Тотығу реакциясының жылдамдығы константасының температураға тәуелділігі

Сурет 2 – Түйіршіктегі көмірдің жану кинетикасы

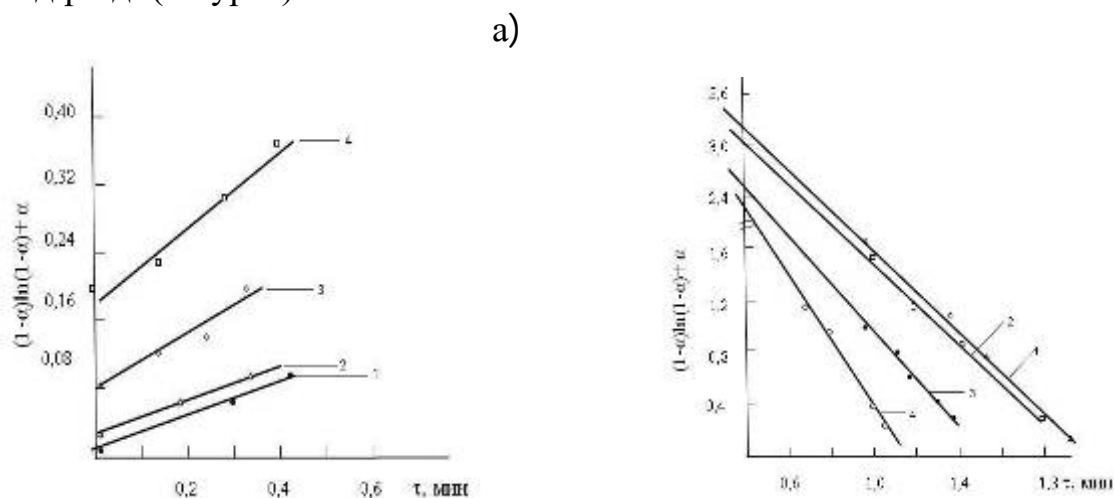
Осыған байланысты фосфогипс түйіршігінің құрамындағы көмір майдасының жану дәрежесі мынадай теңдеумен анықталады:

$$\alpha = \left\langle 1 - \exp \left[e^{(273,95 \cdot 10^{-2} + 0,39 \cdot T)} \cdot \tau^{2,79 \cdot 10^{-3} - 0,39 \cdot T} \right] \right\rangle \cdot 100 \quad (2)$$

Түйіршік құрамындағы көмірдің оттегімен тотығу реакциясының константасы мен температураның өзгеруі және олардың арасындағы тәуелділік түзуі арасындағы бұрыш мәні тотығудың активтендіру энергиясын анықтайды.

Зерттеу нәтижесінде түйіршік құрамындағы көмірдің жануының активтендіру энергиясы 1,44кДж/моль-ге тең екендігі анықталды. Активтендіру энергиясының мөлшерінің аз болуы, оның жану реакциясының диффузиялық режимде жүретіндігін айқындайды.

Ал көмір түйіршіктерінің жануы диффузияның ішкі немесе сыртқы режим түріне жататындығын анықтау үшін кинетикалық қисықтар Хольт әдісімен түрлендірілді (3-сурет).



1 – 800 °C; 2 – 900 °C; 3 – 1000 °C; 4 – 1100 °C.

а) Ішкі диффузияның $f [(1-\alpha)\ln(1-\alpha), \tau]$ уақытқа тәуелділігі

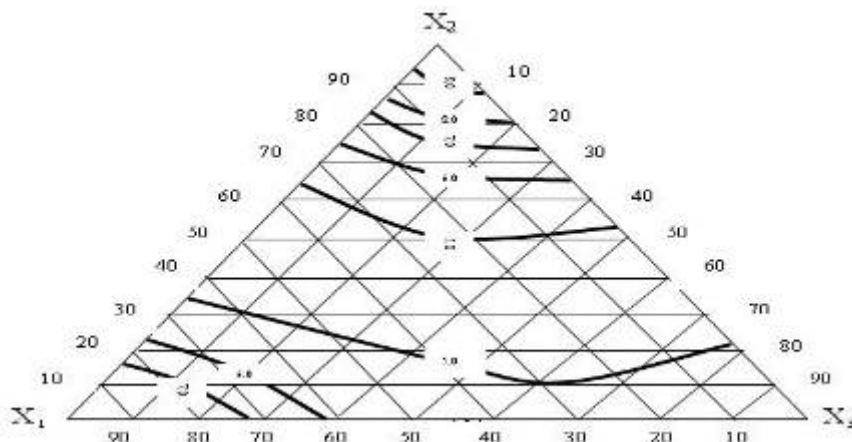
б) Сыртқы диффузияның $[f(\ln(\ln \frac{1}{1-\alpha}), \tau]$ уақытқа тәуелділігі

Сурет 3 – Хольт әдісіне негізделген отынның жану кинетикасы

Мұндағы 3а-суретте ауа құрамындағы оттегінің түйіршік бойындағы көміртегінің жету диффузиясын (ішкі диффузия) анықтауға мүмкіндік берсе, ал 3б-суретте түзілген көміртегі тотықтарының түйіршіктің ішкі қабатынан шығу диффузиясын (сыртқы диффузия) сипаттайды.

Зерттеу жұмыстарының нәтижелерін математикалық өңдеу арқылы фосфогипстен жасалынған гипс байланыстырғышы материалының сығымдау беріктілігінің отын түрлеріне тәуелділігі регрессия теңдеуі түрінде қарастырылды. Тәжірибелер математикалық жоспарлау әдісіне жататын – орталықтандырылған симплекспен жүзеге асырылды. Регрессия теңдеулерін графика-математикалық өңдеулер нәтижелерінде гипс байланыстырғышы материалы

ның сығымдау беріктілігінің отын түрлеріне тәуелділігін көрсететін «құрам-қасиеті» үшбұрышты диаграммасы тұрғызылды (4-сурет).



Сурет 4 – Гипс байланыстырғышы материалының беріктілігінің «құрам-қасиет» тәуелділігі

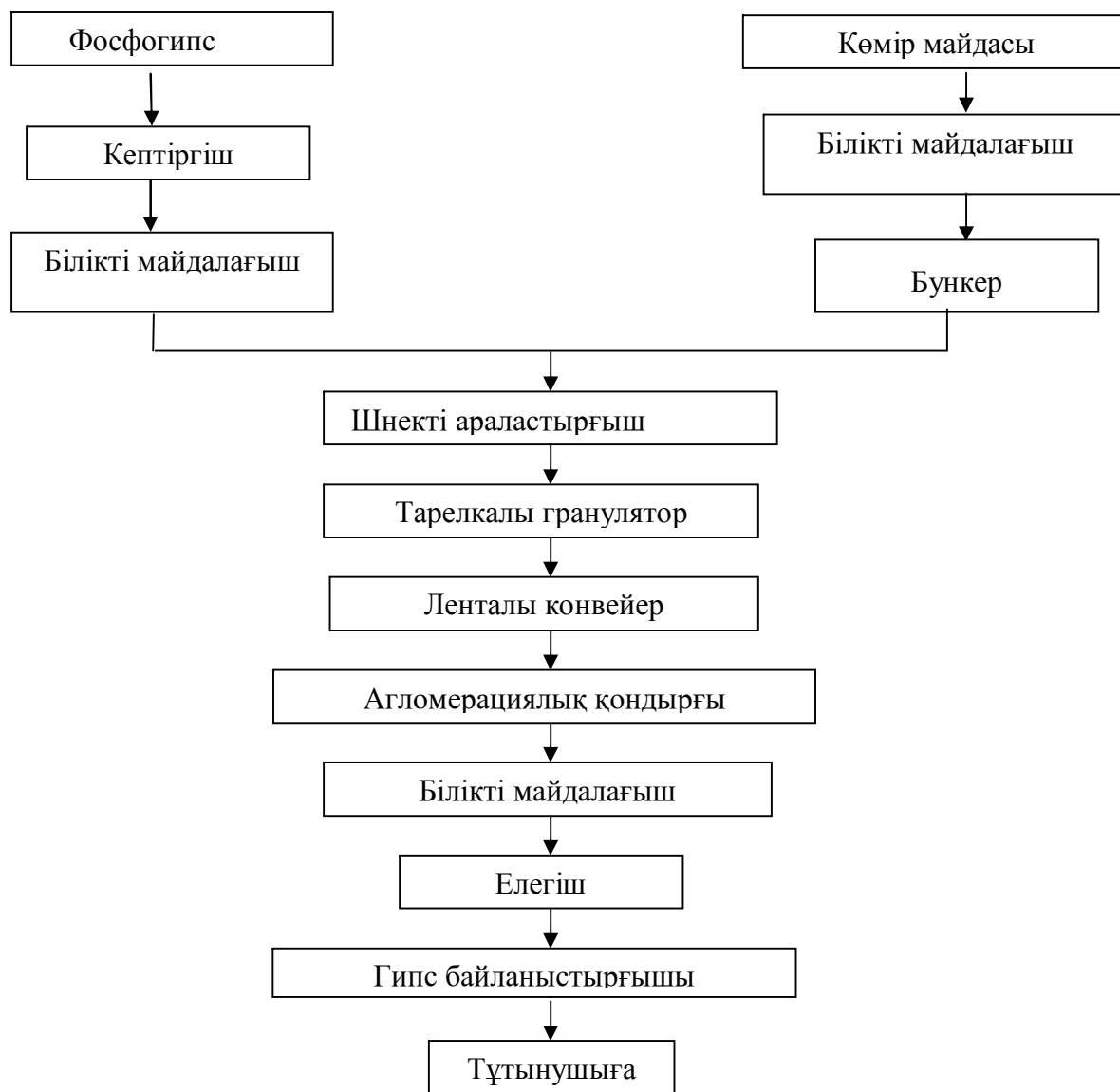
Мұнда шихта құрамына енгізілген X_1 (мұнай шламы), X_2 (көмір майдасы) және X_3 (ағаш ұнтағы) негізінде дайындалған түйіршіктерді күйдіру барысында алынған гипс байланыстырғышы материалының сығымдау беріктілігіне көмір майдасының әсері басым екендігін байқауға болады.

Агломерациялық қондырғыда жүргізілген зерттеулер нәтижесі фосфогипсті күйдіру арқылы гипс байланыстырғышы материалын алу мүмкіндігін көрсетті. Алынған гипс байланыстырғышы материалының физика-техникалық қасиеттерін сынау нәтижелері 3-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 3–Гипс байланыстырғышы материалының физика-техникалық қасиеттері

Қасиеттері	Мәндері
Шихтаның еркін тығыздығы, кг/м ³	1110
Күйген түйіршіктің еркін тығыздығы, кг/м ³	1060
Түйіршіктің ылғалдылығы, %	17
Түйіршіктердің ірілік құрамы, мм	5-12
Қабатты күйдіру жылдамдығы, мм/мин	0,62
Газды күйдіру жылдамдығы, мм/мин	0,65
Ию беріктілігі, МПа	4,7
Сығымдау беріктілігі, МПа	11,1
Орташа тыздығы, кг/м ³	1385
Бастапқы қатаю уақыты, мин	12
Соңғы қатаю уақыты, мин	32
Су сіңіргіштігі, %	26,2
Аязға төзімділігі, %	23,9

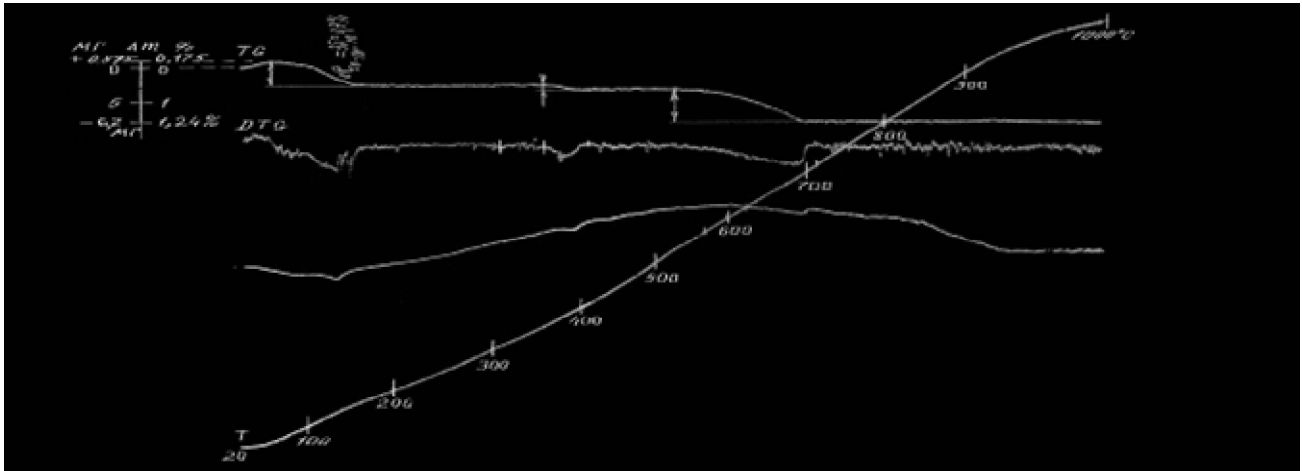
Өндірістік партиядан алынған гипс байланыстырғышы материалының физика-техникалық қасиеттерінің орташа сынамасы зауыт лабораториясында 23789-79 Мемлекеттік Стандартқа сәйкес сыналды. Өндірістік зерттеулер "Силикат" ЖШС-тің аглопорит цехында 5-суретте ұсынылған технологиялық сұлбе бойынша жүргізілді.



Сурет 5 – Гипс байланыстырғышы материалын өндірудің технологиялық сұлбесі

Агломерациялық әдіспен 97 % фосфогипс және 3 % көмір майдасынан тұратын шихтаны күйдіру арқылы алынған гипс байланыстырғышының құрамы гипс, кварц, доломит және ангидриттен тұрады. Фосфогипсті күйдіру нәтижесінде алынған гипс байланыстырғыш материалының оптимальді күйдіру режимі мен сусыздану үрдісін рентгендифрактомерлік анализ көмегімен дифрактометр DRON-2-нің *Si*-сәулелену, β -филтрінде орындалды. Фосфогипске көмір майдасы қосылып, жоғары температурада 1225 °С-да күйдірілген

гипс байланыстырғышы материалының сығымдау беріктілігінің жоғары болуы, оның құрамындағы фосфогипстің сусыздануына байланысты ангидрит түзетіндігімен және төменгі негізді гидравликалық қасиеті бар кальций силикатын түзетіндігімен түсіндіріледі (6-сурет).



Сурет 6 – Бастапқы отын ретінде көмір майдасы қосылып жасалынған гипс байланыстырғышы материалының дериватограммасы

Сонымен қатар, гидрогетит, коллинсит, кальцит, бассанит және гипс (екіншілік) минералдарының кездесетіндігі нұсқаның салмақ айырымдарымен дәлелденген:

$$\Delta P_{\text{гипс}} = \Delta P_{50-190^{\circ}} = 0,7 \%$$

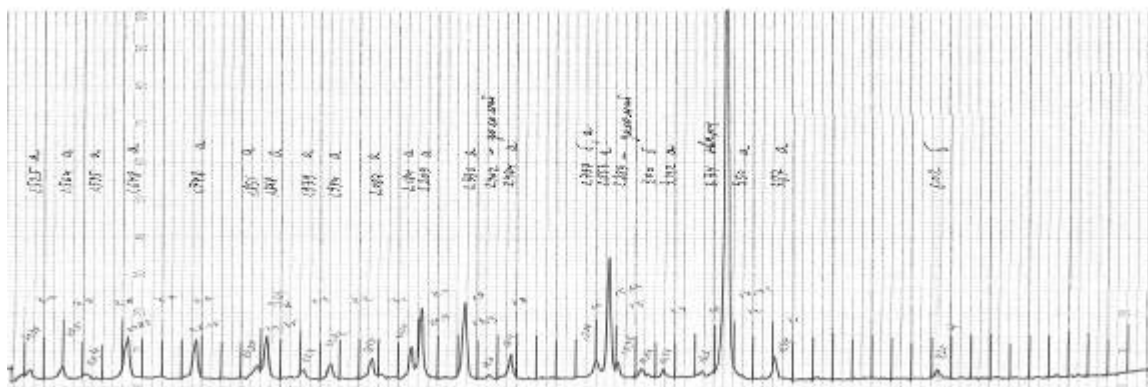
$$\Delta P_{\text{бассанит}} = \Delta P_{360-410^{\circ} \text{C}} = 0,15 \%$$

$$\Delta P_{\text{CaCO}_3} = \Delta P_{530-710^{\circ} \text{C}} = 0,9 \%$$

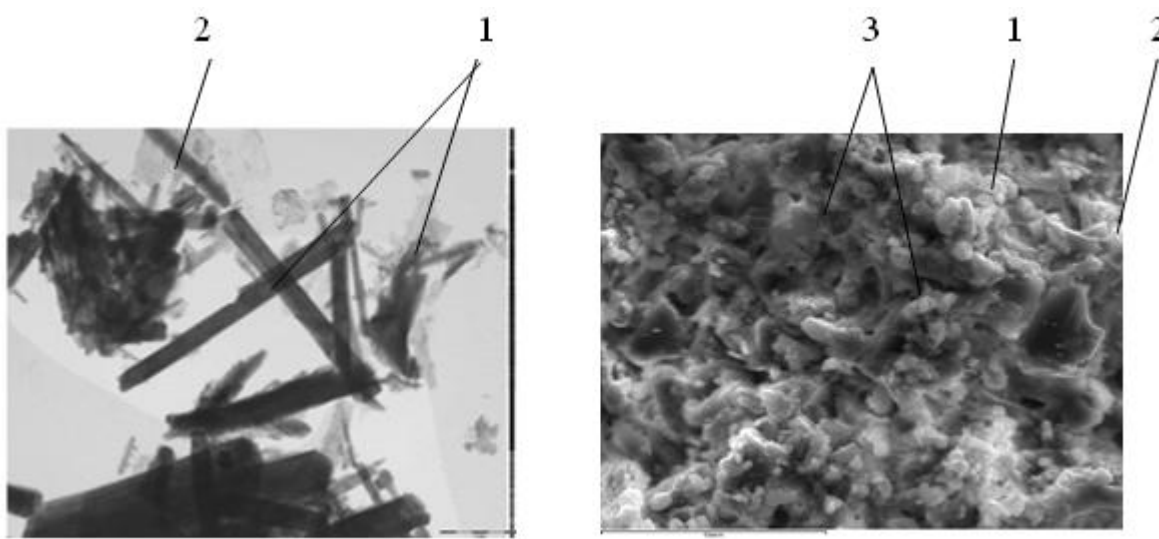
Ангидрит – гипс байланыстырғышының негізгі массасы термиялық реакцияға қатыспайды. Гидрогетит – аз мөлшерде TG – қисығында, 305 °C – да түзіледі. Коллинсит ($\text{Ca}_2 [\text{Mg}, \text{Fe}] [\text{PO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – аз мөлшерде кездеседі. Мұндағы кальцит (екіншілік) = $\frac{0,9}{44} \cdot 100 \% \sim 2 \%$, гипс (екіншілік) = $\frac{0,7}{20,93} \cdot 100 \% = 3,3 \%$

- ды құрайды.

Гипс байланыстырғышы материалының қатаю мерзімдерінің әртүрлі болуы, күйдіру температуралары мен сусыздану үрдісінің жылдамдығына байланысты. Мұның өзі фосфогипсті күйдіру барысында алынған байланыстырғыштың құрамындағы еритін ангидрит мөлшерінің көбеюіне әкеліп соқтырады. Себебі еритін ангидрит су молекуласын қосып алуға қабілетті және оның беріктілігін арттырады. Мұндағы майда кристалды фосфогипс жоғарғы температура кезінде тез сусызданып, негізгі фазада ангидрит – CaSO_4 және гипстің аралық гидраты – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (бассанит) және аз мөлшерде доломит CaCO_3 ? MgCO_3 минералдарының бар екендігі анықталды (7-сурет).



Сурет 7 – Көмір майдасы қосылып жасалынған гипс байланыстырғышы материалының рентгенограммасы



1 – гипс; 2 – кальцит

1 – гипс ангидриті; 2 – кальций силикаты; 3 – қуыс құрылымы

Сурет 8 – Фосфогипстің микроқұрылымы

Сурет 9 – Фосфогипске көмір майдасы қосылып жасалынған гипс байланыстырғышы материалының микроқұрылымы

Әдетте, кристалдық қасиеттері бойынша гипс байланыстырғышы материалы (8, 9-суреттер) негізінен майда қуыстардан тұрады да, онда әрекідік қана ірі қуыстар кездеседі. Бұл ірі қуыстардың мөлшері 242 мкн-ға дейін жетсе, бірнеше қуыстар 500 мкн-ды құрайды. Түйіршіктерді күйдірген жағдайда, байланыстырғыш материалының денесінде майда қуыстар саны артады. Олар жоғары температурада түйіршік бойынан химиялық қосылыстағы судың жылдам уақыт аралығында булануы мен ауа құрамындағы оттегінің көмір түйіршіктеріне кедергісіз оңай жетуіне мүмкіндік туғызып, байланыстырғышы материалының беріктілігінің артуына жағдай жасайды.

Бесінші бөлімде фосфор өндірісі қалдықтарын өңдеген кезде, олардың қоршаған ортаға тигізетін залалының алдын алумен бірге, экономикалық пайдаға қол жеткізуге болатындығы қарастырылған. Фосфогипс қалдықтарын өңдеудің экономикалық нәтижелерінен табиғи шикізаттарды үнемдеуге, ондағы пайдалы компоненттерді толық пайдалануға және олардан өндірілетін ма-териалдың өзіндік құнын азайтуға болатындығы дәлелденген.

Жұмыста фосфор өндірісінің фосфогипс сақтайтын қоймасынан атмосфера ауасына тасталынатын шаңның жалпы әлеуметтік экологиялық шығыны 1 788 534 теңгені құрайтыны анықталған. Өндіріске ендіруге ұсынылған технологияның қоршаған табиғи ортаның фосфогипс шаңынынан ластанудан қорғаудағы экологиялық қауіпсіздігі мен тиімділігі өндірістік масштабта тексеріліп, оның экологиялық тиімділігі 30 099 мың теңгені, ал жалпы экологиялық және экономикалық тиімділігі 31 888 мың теңгені құрайтыны көрсетілген.

ҚОРЫТЫНДЫ

1 Тараз қаласындағы «Минералды тыңайтқыштар» зауыты орналасқан ауданның экологиялық карта-схемасы жасалынып, онда зиянды заттардың сейілу концентрациялары анықталып, атмосфераның ластану индексіне байланысты зиянды заттардың ШРК-ға дейінгі сейілу шекаралары белгіленді.

2 Фосфор өндірісінен ауаға шығарылатын зиянды заттардың атмосфераның ластану деңгейіне және адам денсаулығына әсері анықталды.

3 Қоршаған ортаның фосфор қосылыстарымен ластануына байланысты және желдің жиі соғатын оңтүстік-батыс бағытында орналасқан қалдық сақтау қоймасына жақын орналасқан Шайқорық елді мекені тұрғындарының тыныс алу жолдары, ас қорыту, қан аздық және тері аурулары ластану көздерінен қашықта орналасқан Ақбұлым елді мекенінде тұратын тұрғындардың арасындағы аурулар санынан 2-3 есе асып түсетіндігі анықталды.

4 Тараз қаласындағы «Минералды тыңайтқыштар» зауытынан шығарылатын өндіріс қалдығы–фосфогипстің құрамындағы зиянды заттардың атмосфера-лық ауадағы сапалық көрсеткішін анықтай отырып, аталмыш өндіріс орында-рына жақын орналасқан аудандардың экологиялық қауіпсіздік коэффициенті анықталды. Талдауға негізделген экологиялық индикатор мәні 0,3 – апатты жағдайдағы көрсеткіш мәнін, яғни қоршаған ортаның қауіпті жағдайда тұрған-дығын дәлелдеді.

5 Фосфогипс қалдығының атмосфера ауасындағы максимал концентрациясының шектік рауалы мөлшерге дейін сейілу шекарасын экологиялық карта-схемада белгілеуді негіздеу және ол қалдықты қабатты күйдіру арқылы экологиялық қауіптілік коэффициенті $\beta=0,3$ -тен қоршаған ортаға қауіпсіз коэффициентіне $\beta=1-2$ қол жеткізу мүмкіндігі негізделді.

6 Құрамына 97 % фосфогипстен және 3 % көмір майдасынан тұратын түйіршіктердің құрамындағы отынның жану ұзақтығын зерттеу нәтижелері активтендіру энергиясының мәні $E=1,44$ кДж/моль-ге тең екендігін анықтауға мүмкіндік беріп, осыған байланысты қабатты күйдіру барысында отынның жануын тежейтін негізгі фактор диффузиялық ортада жүретіндігі анықталды.

7 Түйіршіктің ішкі қабатына бағытталған ауа құрамындағы оттегінің көміртегіні тотықтыру реакциясының активтендіру энергиясының мәні 9,64 кДж/моль болса, ал түзілген көміртегі тотығының түйіршіктің беткі қабатына шығуына байланысты тотығу реакциясының активтендіру энергиясы одан 6 есе аз, небәрі 1,63 кДж/моль болатындығы белгілі болды. Бұдан түйіршік бойындағы көмір майдасының жануына ішке қарай бағытталған диффузияның шектеуші фактор екендігі анықталды.

8 Гипс байланыстырғышы материалының сығымдау беріктілігінің түйіршіктер құрамындағы отын түрлерінің құрамдық қатынасына тәуелділігі матема-тикалық жоспарлау әдісі - орталықтандырылған симплексімен анықталған регрессиялық тендеулер негізінде тұрғызылған «құрам-қасиет» үшбұрышты диаграммаларға анализ жасау арқылы дәлелденді.

9 Фосфогипстен гипс байланыстырғышы материалын алудың қабатты күйдіру технологиясы алғаш рет жасалынып, оның физика-химиялық көрсеткіштері негізделді.

10 Фосфогипске көмір майдасы қосылып жасалынған түйіршіктің физика-техникалық қасиеттері болып табылатын су сіңіргіштігі, бастапқы және соңғы қатаю уақыттары, сығымдау және ию беріктіліктерінің мәндері анықталды: сығымдау беріктілігі $R_{сж}$ -11,1МПа, ию беріктілігі $R_{ию}$ -4,7МПа, су сіңіргіштігі – 38-40 %, бастапқы қатаю уақыты – 12 мин және соңғы қатаю уақыты – 32 мин болып келетін құрылыс материалы – гипс байланыстырғышы алынды.

11 Табиғи ортаның өндірістің қалдықтарымен ластанудан қорғаудың экологиялық маңызы РНД 0.3.4.0.5.01-96 "Временные методические указания по расчету экологического ущерба от сверхнормативного и несанкционированного размещения отходов" құжатына сай бағаланып, фосфогипс қалдығының қоршаған ортаға тигізетін экологиялық зияндылығы 1 788534 теңге болатындығы анықталды.

12 Фосфогипске көмір майдасы қосылып жасалынған гипс байланыстырғышы материалын алу технологиясы «Силикат» ЖШС-не ендіріліп, оның экологиялық және экономикалық тиімділігі 31 888 мың теңге болатындығы дәлелденді.

Қойылған мәселелердің толықтай шешілуін бағалау. Фосфогипсті агломерациялық күйдіру әдісімен зиянсыздандырып, қоршаған ортаны өндіріс қалдықтарынан тазартудың экологиялық және экономикалық тиімді әдісі ұсынылды.

Диссертация нәтижелерін нақты қолдану бойынша ұсыныстар мен келтірілген мағлұматтар. Фосфор өндірісі қалдығы - фосфогипстен гипс байланыстырғышы материалын алуға байланысты жүргізілген тәжірибелер мен зерттеулердің нәтижелері оқу үрдістерінде, курстық және дипломдық жобаларда, сонымен бірге ғылыми-зерттеу жұмыстарының құрылыс материалдары саласында пайдалануға ұсынылады.

Өндіріске енгізу тиімділігін техника-экономикалық тұрғыдан бағалау. Қоршаған ортаның экологиялық жағдайын жақсарту мақсатында және табиғи қорларды тиімді пайдалануда, агломерациялық өндеу арқылы өндіріске енгізу

барысында, фосфогипстен гипс байланыстырғышы материалын жасау технологиясының экологиялық тиімділігі 30 099 мың теңге, ал жалпы экологиялық және экономикалық тиімділігі 31 888 мың теңгені құрады.

Орындалған жұмыстың берілген саладағы алынған жетістіктерімен салыстырғандағы ғылыми деңгейін бағалау. Жұмыстың зерттеу нәтижелері мен ендіру актілерінен диссертацияның қазіргі ғылыми-техникалық дәрежесіне сәйкестігі көрінеді. Фосфогипстен гипс байланыстырғышы материалын агломерациялық күйдіру әдісімен алу технологиясы елімізде әлі күнге дейін қарастырылмаған.

Диссертация мазмұны бойынша жарияланған негізгі мақалалар

1 Дәрібаев Ж.Е., Турметова Г.Ж., Құтжанова А.Н. Атмосфераның ластану деңгейін анықтау // Изденіс. – Алматы, –2007. № 4. – 115-118б.

2 Турметова Г.Ж. Фосфор өндірісі қалдықтарын өңдеу мәселелерінің қазіргі кездегі жағдайы // Оңтүстік Қазақстан ғылымы мен білімі. –Шымкент, –2007. № 5-6, – 95-99 б

3 Турметова Г.Ж., Дәрібаев Ж.Е., Құтжанова А.Н. Фосфогипс құрамындағы көмір түйіршіктерінің жану кинетикасын Хольт әдісімен анықтау // Хабаршы. Хим.сериясы – Алматы, –2008. № 1. – 128-133 б.

4 Дарибаев Ж.Е., Турметова Г.Ж. Влияние складирования фосфогипса на качественные показатели атмосферы // Экологический вестник Узбекистана. – Ташкент, – 2008. № 8 (89). – С.32-35.

5 Дәрібаев Ж.Е., Турметова Г.Ж., Турметов И.Ж., Сатыбалдиева Н.К. Фосфогипс қалдықтарының қоршаған ортаға зияны және адам денсаулығына әсері. //«VIII Сәтбаев оқулары» Халықаралық ғылыми-практикалық конференц. материалдары. «Жас ғалымдар» сер. – Павлодар, 2008. –397- 401 б.

6 Турметова Г.Ж. Фосфогипсті қабатты күйдіру әдісімен өңдеу технологиясы // Изденіс. Жаратылыстану және техника ғылымдарының сериясы. – Алматы, 2008. – № 3. – 110-114б.

7 Дәрібаев Ж.Е., Турметова Г.Ж., Құтжанова А.Н. Фосфогипсті өңдеудің экологиялық аспектілері. // «Білім беруді реформалау: ұлттық басымдылықтар және олардың шешімін табу жолдары». Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының еңбектері. – Тараз, 2008. – 137-141б.

8 Дәрібаев Ж.Е., Турметова Г.Ж., Құтжанова А.Н. Агломерациялық күйдіру әдісімен алынған гипс байланыстырғыш материалдың физика-техникалық қасиеттерін анықтау. // «Тіршілік қауіпсіздігі саласындағы жаңалықтар» оныншы Халықаралық ғылыми-техникалық конференциясының еңбектері. – Алматы, 2009. – 117-120б.

9 Дәрібаев Ж.Е., Турметова Г.Ж., Құтжанова А.Н. Фосфогипстен жасалынған түйіршіктер құрамындағы көмір майдаларының жану кинетикасын зерттеу // Хабаршы ҚазҰТУ. – Алматы, 2009. № 1. – 91-94б.

10 Дәрібаев Ж.Е., Турметова Г.Ж., Құтжанова А.Н. Фосфор өндірісі қалдығы – фосфогипстің адам ағзасына әсері және оны агломерациялық технологиялық әдіспен қабатты күйдіру әдісінің тиімді жолдары. // «Жас ғалым

– 2009» III Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының еңбектері. – Тараз, 2009. – 213-218б.

11 Турметова Г.Ж. Фосфор өндірісі қалдығы – фосфогипстің адам ағзасына әсері. // «Инновациялық технологиялардың білім беру мен ғылымдағы қазіргі кездегі мәселелері» Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының еңбектері. – Шымкент, 2009. – 48-51б.

12 Дәрібаев Ж.Е., Құтжанова А.Н., Шалабаева Г.С., Турметова Г.Ж., Дәрібаева Н.Г. Өндіріс қалдықтарын агломерациялық өңдеудің физика-химиялық ерекшеліктері. // Монография. – Алматы: Нұрлы әлем, 2009. – 210б

РЕЗЮМЕ

Турметова Гульмира Жусуповна

Экологическое обезвреживание отходов фосфорного производства путем агломерационной переработки

25.00.36. – Геоэкология

Объект исследования: переработка производственных фосфорных отходов и оценка степени загрязнения отходами окружающей природной среды. Объектом научно-практического исследования являются производственные отходы завода «Минеральные удобрения» и гипсовые вяжущие материалы, полученные на основе фосфогипса, угольной мелочи, нефтяного шлама и опилки древесины.

Цель работы. Разработка агломерационной технологии, путем утилизации переработки промышленных твердых отходов, обеспечивающая предотвращение загрязнения окружающей среды и получение гипсового вяжущего материала, необходимого для строительной отрасли.

В соответствии с поставленной целью в работе определены следующие **задачи:**

- составлена экологическая карта-схема района расположения склада отходов фосфогипса, определены границы соответствия вредных выбросов санитарным нормам;
- исследованы кинетические законы горения угольной мелочи, нефтяного шлама и опилки древесины в составе зернистой шихты;
- исследованы физико-технические свойства гипсового вяжущего материала, полученного путем переработки фосфогипса методом слоевого спекания;
- определена эколого-экономическая эффективность обезвреживания фосфогипса агломерационной переработкой.

Методы исследования: современные методы физико-химического анализа (рентгеноспектральный, рентгенофазовый, дериватографический и электронно-микроскопический).

Научная новизна работы:

- составлена карта-схема рассеивания вредных веществ в атмосфере, образованных от производственных фосфорных отходов, обоснованы показатели экологической безопасности;
- определен уровень энергии активации горения угольной мелочи в составе фосфогипса, который составляет 1,44кДж/моль. В связи с этим определено, что во время слоевого спекания главный фактор торможения горения находится в диффузионной области;
- впервые получено гипсовое вяжущее из фосфогипса методом агломерационного обжига шихты и разработана технология его получения.

В связи с загрязнением окружающей среды выбросами фосфоросодержащих смесей в районе складирования отходов, в прилегающем населенном пункте Шайкорык определена динамика роста заболевания жителей. Путем сопоставления данных установлено, что в этом населенном пункте заболевания органов дыхания, желудочно-кишечного тракта, анемия и кожные заболевания в 2-3 раза превышает, чем у жителей населенного пункта Акбулым, расположенного далеко от склада хранения отходов фосфорного производства.

Определены физико-химические основы гипсового вяжущего материала из фосфогипса. К физико-техническим свойствам зернистого материала, состоящего из 97% фосфогипса и 3% угольной мелочи относятся: время начала и конца схватывания, прочность сжатия и изгиба, водопоглащаемость и морозостойкость. Получен гипсовый вяжущий материал со следующими параметрами: прочность на сжатие $R_{сж}$ -11,1МПа, прочность на изгиб $R_{изг}$ -4,7МПа, начало схватывания-12мин, конец схватывания -32мин, водопоглащаемость -26,2 %, морозостойкость - 23,9 %.

Основные положения, выносимые на защиту:

- определение границы рассеивания максимальной концентрации в атмосферной среде отходов фосфогипса с определением полей концентрации на экологической карте-схеме. Установлено, что при коэффициенте экологической опасности $\beta = 0,3$ методом слоевого спекания отходов можно добиться безопасной для окружающей среды коэффициента $\beta = 1-2$;
- определение кинетики технологического процесса слоевого спекания гипсового вяжущего материала, полученного из фосфогипса;
- разработка технологии переработки отходов фосфогипса, испытание, определена возможность внедрения результатов работ в производство.

Практическая значимость. Разработана агломерационная технология переработки проведенных работ производственных фосфорных отходов. В результате проведенных экспериментальных исследований получена и реализована промышленная партия гипсового вяжущего материала.

Степень внедрения и экономический эффект. Предложено внедрение технологии получения гипсового вяжущего материала, путем переработки отходов фосфогипса, с годовым объемом 8 тыс.м³ на заводе «Минеральные удобрения» ТОО «Силикат». Результаты научного исследования диссертации внедрены в учебном процессе для проведения лекции и лабораторных занятий в МКТУ имени А.Ясави по специальности «Экология» и «Биология».

Внедрение результатов агломерационной переработки гипсового вяжущего материала на основе фосфогипса составляет эффект 30099 тыс.тенге, при этом эколого-экономическая эффективность составляет 31888 тыс.тенге.

SUMMARY

Turmetova Gulmira Zhusupovna

Ecological Neutralisation of a Waste of Phosphoric Manufacture by a Way of Agglomeration Processings

25.00.36. – Geoecology

Object of Research: processing of an industrial phosphoric waste and an estimation of degree of pollution by them of a surrounding environment. Object of scientific-practical research is an industrial waste of «Mineral Fertilizers» Factory and the plaster knitting materials received on a basis of phosphorus gypsum, a coal trifle, oil slime and wood sawdust.

Purpose of Research. Working out an agglomeration technology by recycling of processing of the industrial firm waste, providing prevention of environmental contamination and reception of the plaster knitting material necessary for building branch.

According to an object the following **problems** have been solved in the work:

- The ecological card-scheme of area of an arrangement of a warehouse of a waste of phosphorus gypsum is made; borders of conformity of harmful emissions to a sanitary code are defined;

- Kinetics of burning of a coal trifle, oil slime and sawdust of wood as a part of granular charge are investigated;

- Physic-technical properties of the plaster knitting material received by processing of phosphorus gypsum by a method of layerwise sintering are investigated;

- Ecologic-economical efficiency of neutralization of phosphorus gypsum by agglomeration processing is defined.

Methods of Research: modern methods of physical and chemical analysis (X-ray spectrometric, X-ray phase, derivative-graphic and electronic-microscopic).

Scientific Novelty of Work:

- The card-scheme of dispersion of harmful substances in the atmosphere, formed from an industrial phosphoric waste is made, harm degree on health of inhabitants is revealed;

- Level of energy of activity of burning of a coal trifle in structure of phosphorus gypsum which makes 1,44kJ/mol is defined. In this connection it is defined that during the layer wise sintering the primary factor of braking of burning is in diffusion areas;

- For the first time the plaster knitting material is received from phosphorus gypsum by a method agglomeration charge roasting and the technology of its reception is worked out.

In connection with environmental contamination by emissions of phosphorous-containing mixes around warehouses with a waste, dynamics of growth of disease of inhabitants is defined in adjoining Shaikoryk settlement. By comparison of the data it is established that in this settlement the diseases of respiratory organs, the anaemia, a gastroenteric path and skin diseases in 2-3 times exceeds, than at inhabitants of Akbulym settlement located far from a warehouse of a waste of phosphoric manufacture.

Physical and chemical bases of the plaster knitting material received from phosphorus gypsum are defined. The physical and technical properties of the granular material consisting of 97% of phosphorus gypsum and 3% of a coal trifle are the following: beginning and end time of stiffening, durabilities compression and a bend, water-absorption and frost resistance. The plaster knitting material with following parametres is received: durability compression R-11,1MPa, durability of a bend-4,7MPa, the beginning of stiffening – 12 min, the end of stiffening – 32 min, water-absorption - 26,2 %, frost resistance – 23,9 %.

Main Propositions Submitted to Defence:

- Definition of border of dispersion of the maximum concentration in the atmospheric environment of a waste of phosphorus gypsum with definition of areas of concentration on an ecological card-scheme. It is established that at factor of ecological danger $\beta = 0,3$ by the method of layer wise sintering of a waste can be achieved a safe coefficient $\beta = 1-2$ for environment.
- Definition of kinetics of technological process of layer wise sintering of the plaster knitting material received from phosphorus gypsum;
- Working out of technology of processing of a waste of phosphorus gypsum, test, introduction of the results in manufacture.

Practical Importance. The agglomeration processing of neutralisation of an industrial phosphoric waste is developed. The industrial party of a plaster knitting material is received and realised as a result of the spent experimental researches.

Degree of Introduction and Economic Benefit. Introduction of technology of reception of a plaster knitting material by processing of a waste of phosphorus gypsum with an annual volume of 8 000 cubic m at «Mineral Fertilizers» Factory of "Silicate" Open Company is offered. The results of scientific research of the dissertation are introduced in educational process at carrying out of lectures and laboratory classes at A.Yasawi International Kazakh-Turkish University on "Ecology" and "Biology" specialities.

From introduction of results of agglomeration processings of a plaster knitting material on a basis of phosphorus gypsum makes 30 099 thousand tenge, ecological efficiency makes 31 888 thousand tenge.

Басылуға 17.05.2010 ж. қол қойылған.
Пішімі 60?84 1/16. Есепті б.т. 1,5. Шартты б.т. 1,4
Таралымы 100. Тапсырыс № 31.