

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова

УДК 662.62:54.661.47

На правах рукописи

**БАЖИРОВА КАМШАТ НУРЛЫБЕКОВНА**

**Разработка энергосберегающей технологии производства  
механоактивированных комплексных минеральных удобрений  
продолжительного действия**

6D072000 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD)

Научные консультанты:  
академик НАН РК,  
доктор технических наук,  
профессор Бишимбаев В.К.  
доктор технических наук,  
профессор Жантасов К.Т.  
Зарубежный научный  
консультант:  
доктор технических наук,  
профессор Дормешкин О.Б.

Республика Казахстан  
Шымкент, 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ ФОСФОРИТОВ	10
1.1 Состояние сырьевой базы и переработки фосфоритной руды Каратауского бассейна	10
1.2 Физико-химические и технологические процессы активации фосфоритов	18
1.2.1 Механическая и механохимическая активация фосфоритного сырья	20
1.2.2 Химическая активация фосфоритного сырья	26
1.2.3 Термическая и термохимическая активация фосфоритного сырья	31
1.3 Постановка задачи исследований	37
2 ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИБОРОВ И АППАРАТУРЫ	38
2.1 Методы физико-химических исследований и применяемая аппаратура	38
2.2 Методы экспериментальных исследований и испытаний, применяемые аппаратура и установки	40
3 РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИТНОЙ МЕЛОЧИ	43
3.1 Физико-химические исследования основных компонентов комплексных фосфорных и фосфорсодержащих удобрений	43
3.1.1 Физико-химические исследования фосфоритной мелочи как компонента комплексных удобрений	43
3.1.2 Исследование процессов механической и механохимической активации фосфоритной мелочи	51
3.1.3 Исследование процессов термо-механо-химической активации фосфоритной мелочи	55
3.1.4 Исследования по интенсификации процесса измельчения фосфоритного сырья	70
3.1.5 Исследования физико-химических процессов, протекающих при механохимической активации фосфоритной мелочи	78
3.2 Физико-химические исследования по разработке фосфорного органоминерального удобрения	96
3.3 Физико-химические исследования по применению вермикулита в комплексных удобрениях пролонгированного действия	108
3.4 Выводы по разделу	119
4 ИССЛЕДОВАНИЕ АГРОХИМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ	

УДОБРЕНИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ	120
5 ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	124
5.1 Опытнo-промышленные испытания разработанной технологии механоактивированных комплексных фосфорных удобрений	124
5.2 Технико-экономический анализ и расчет эффективности производства	127
5.3 Практическая реализация результатов исследований	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	135
ПРИЛОЖЕНИЕ А	156
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	157
ПРИЛОЖЕНИЕ В	158
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	159
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	160
ПРИЛОЖЕНИЕ Е	165
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж	166
ПРИЛОЖЕНИЕ К	168
ПРИЛОЖЕНИЕ Л	171
ПРИЛОЖЕНИЕ М	172

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты

ГОСТ 2-85	Селитра аммиачная. Технические условия
ГОСТ 5716-74	Мука фосфоритная
ГОСТ 9097-82	Сульфат аммония. Технические условия
ГОСТ 9517-76	Угли бурые и каменные. Методы определения выхода гуминовых кислот
ГОСТ 9517-94	Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот
ГОСТ 11022-95	Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности
ГОСТ 20851.2-75	Удобрения минеральные. Методы определения фосфора
ГОСТ 21560-82	Методы определения фосфора
ГОСТ 25543-88	Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам
ГОСТ 26713-85	Удобрения органические. Методы определения влаги и сухого остатка
ГОСТ 26714-85	Удобрения органические. Методы определения золы
ГОСТ 26718-85	Удобрения органические. Методы определения общего азота
ТУ649РК-38835753	Фосфориты месторождения Жанатас

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- ПАВ – поверхностно-активное вещество;  
РФА – рентгенофазовый анализ;  
ДТА – дифференциально-термический анализ;  
ТГА – термогравиметрический анализ;  
ИКС – инфракрасная спектроскопия;  
РЭМ – растровая электронная микроскопия;  
ДРОН – дифрактометр рентгеновский общего назначения;  
НИР – научно-исследовательская работа;  
МОН РК – Министерство образования и науки Республики Казахстан;  
НАН – Национальная академия наук;  
ЮКГУ – Южно-Казахстанский государственный университет;  
БГТУ – Беларусский государственный технологический институт;  
ТОО – товарищество с ограниченной ответственностью;  
НДФЗ – Ново-Джамбулский фосфорный завод;  
ЗМУ – Завод «Минеральные удобрения»;  
ОАО – открытое акционерное общество;  
ЭФК – экстракционная фосфорная кислота;  
ТФК – термическая фосфорная кислота;  
ЦЭМ – центробежно-эллиптическая мельниц;  
ОВУ – органические вещества угля;  
ГВ – гуминовые вещества;

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Развитие конкурентоспособных производств химической промышленности, в том числе производства комплексных минеральных удобрений, является одним из приоритетных направлений, предусмотренных в «Государственной программе по форсированному индустриально-инновационному развитию Республики Казахстан на 2010-2014 годы» и «Программе по развитию химической промышленности Республики Казахстан на 2010-2014 годы». В частности предусмотрены: организация производств по выпуску минеральных удобрений, в том числе азотно-фосфорных – не менее 1 млн. т/год; комплексных – не менее 200 тыс. т/год; фосфорсодержащих туков по бескислотной технологии – не менее 100 тыс. т/год [1, 2].

Производство фосфора, фосфорных и фосфорсодержащих удобрений базируется на крупнейших месторождениях фосфоритов бассейна Каратау, является экспортоориентированной отраслью, занимая более 70% в экспорте химической продукции (без учета нефтехимии), и обеспечивает 2/3 всего объема продукции химической промышленности Казахстана [3].

В процессе добычи, дробления и классификации 55-60% фосфоритной руды переходит в фосфоритную мелочь фракции класса -10 мм, которая по гранулометрическому составу не может применяться для электротермической переработки, а по химическому составу малопригодна для химической переработки в экстракционную фосфорную кислоту [4, 5]. По этим причинам большая часть фосфоритной мелочи уже более сорока лет складывается в отвалах рудников и проблема расширения ее эффективной переработки в минеральные удобрения представляет собой важную научную, экономическую и экологическую задачу.

Фосфоритная мелочь месторождения Жанатас имеет свои минералогические и физико-химические особенности, обусловленные микрочернистой структурой и взаимным тонким проращением минералов, которые затрудняют их переработку известными методами.

Одними из эффективных, безотходных и экологически безопасных являются методы механохимической активации фосфоритной мелочи с получением комплексных удобрений. Преимуществом механохимического метода является возможность использования реагентов, которые неэффективны при химической переработке фосфоритов, но могут вступать в твердофазовые взаимодействия с фосфатом в процессе механоактивации [6].

В связи с ростом объемов добычи фосфоритов и производства фосфорных удобрений проблема разработки новых эффективных технологий по переработке некондиционных мелких фракций фосфоритного сырья в комплексные фосфорные и фосфорсодержащие удобрения представляет собой важную народнохозяйственную задачу.

**Связь с планами научно-исследовательских работ.** Диссертационная работа связана с планом выполнения НИР по гранту «Создание технологии и разработка научных основ синтеза поликомпонентных минеральных

удобрений со специфическими особенностями для сероземных почв» по программе прикладных исследований МОН РК «Научная и (или) научно-техническая деятельность на 2012-2014 годы», приоритету «Глубокая переработка сырья и продукции» (№ гос.регистрации 0112РК02590) и планами госбюджетных НИР ЮКГУ им.М.Ауезова, в которых соискатель являлась исполнителем.

**Объект исследования.** Некондиционная по гранулометрическому составу и низкосортная по химическому составу фосфоритная мелочь месторождения Жанатас и механоактивированные фосфорные и комплексные фосфорсодержащие удобрения пролонгированного действия.

**Предмет исследования.** Процессы механической, механохимической, термической активации фосфоритной мелочи и технология механоактивированных комплексных фосфорсодержащих удобрений.

**Цель и задачи исследования.** Создание энергосберегающей технологии производства механоактивированных комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- исследовать особенности минералогического состава и физико-химических свойств фосфоритной мелочи месторождения Жанатас;
- исследовать технологические и физико-химические процессы механической и механохимической активации фосфоритной мелочи;
- исследовать физико-химические и технологические свойства вермикулита и бурого угля как компонентов комплексных удобрений пролонгированного действия.
- разработать технологическую схему производства механоактивированных комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия;
- определить агрохимическую эффективность разработанных комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия
- определить технико-экономическую эффективность разработанных технологий.

#### **Научная новизна исследования**

- современными методами физико-химических исследований (РФА, ДТА, ИКС, РЭМ, петрография) выявлены особенности минералогического состава и структуры фосфоритной мелочи месторождения Жанатас. Структура фосфоритной мелочи представлена оолитовыми зёрнами фосфатов округлой и овальной форм в тесном прорастании с карбонатным и кварцевым цеменами, небольшим содержанием глинистых примесей. Методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии установлен характер распределения основных элементов фосфора, кальция, магния, кремния и фтора в структуре фосфоритной мелочи. Исследованы процессы, протекающие при термической активации фосфоритной мелочи;

- установлены кинетические зависимости содержания лимонно-растворимой формы  $P_2O_5$  от параметров механической и механохимической активации фосфоритной мелочи. В результате проведенных физико-

химических исследований предложен механизм процессов, протекающих при механической и механохимической активации фосфоритной мелочи. Разработаны способы интенсификации помола фосфорита и снижения слеживаемости минеральных удобрений;

- определены физико-химические и сорбционные свойства вермикулита, позволяющие обеспечить пролонгированное действие минеральных удобрений. Исследована возможность использования бурого угля для получения органоминерального удобрения на основе активированной фосфоритной мелочи.

- разработана принципиальная технологическая схема и создана опытно-промышленная технологическая линия производства комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия, позволяющая гибко варьировать составы комплексных минеральных удобрений;

- в результате полевых испытаний установлена агрохимическая эффективность разработанных комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия.

- определена технико-экономическая эффективность разработанной технологии комплексных минеральных удобрений на основе механохимически активированной фосфоритной мелочи.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- особенности химического, минералогического состава и структуры микрозернистой фосфоритной мелочи, выявленные в результате физико-химических исследований, обуславливают низкую активность фторкарбонатапатита оолитовой структуры при традиционных методах переработки;

- механическая и механохимическая активация фосфоритной мелочи в мельницах-активаторах позволяет увеличить содержание лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  с 17,61% до 53,15% и 68,16% (отн.) соответственно, что связано с физико-химическими изменениями в структуре фосфоритной мелочи. Применение предложенных ПАВ позволяет интенсифицировать процессы помола фосфорита и снизить слеживаемость минеральных удобрений;

- проведенными исследованиями установлена возможность получения органоминерального удобрения на основе активированной фосфоритной мелочи и бурого угля. Установлено, что вспученный вермикулит, обладающий высокими сорбционными свойствами, в составе удобрения может выполнять функцию влагоемкого компонента, при этом повышается эффективность и увеличивается период использования питательных веществ растениями;

- в результате опытно-промышленных испытаний установлена возможность получения механоактивированных комплексных фосфорных и фосфорсодержащих удобрений с применением мельницы активаторного типа;

- при проведении полевых испытаний агрохимической эффективности комплексных минеральных удобрений, полученных на основе



механоактивированной фосфоритной мелочи, достигнуто увеличение урожайности хлопка сырца с 17,4 ц/га до 22,2-25,4 ц/га, что обеспечило прибавку урожайности в 4,8-8,0 ц/га;

- технико-экономическая эффективность разработанных технологий обусловлена снижением затрат на производство комплексного минерального удобрения и составляет 22257 тенге на 1 тонну продукции.

**Практическая значимость результатов исследований.** В результате проведенных исследований определены оптимальные технологические параметры процессов механической и механохимической активации фосфоритной мелочи, предложена новая энергосберегающая, бескислотная и безотходная технология механоактивированных комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия. Разработанная технология является гибкой и позволяет варьировать содержание компонентов комплексного удобрения, шире вовлечь в производство удобрений некондиционное фосфоритное сырье. Технико-экономическая и агрохимическая эффективность разработанных технологий и составов комплексных минеральных удобрений подтверждены в результате опытно-промышленных и полевых испытаний.

На разработанные новые способы получения и составы фосфорных и комплексных удобрений получены два инновационных патента РК на изобретения «Фосфорное органоминеральное удобрение» и «Способ измельчения фосфорсодержащих материалов», а также положительное заключение на выдачу инновационного патента РК на изобретение «Способ получения капсулированного медленнодействующего минерального удобрения».

**Личный вклад докторанта** состоит в анализе и обобщении результатов аналитических исследований научной и патентной литературы по теме диссертации; подборе методов исследований и испытаний; проведении лабораторных исследований, подготовке и участии в опытно-промышленных и полевых испытаниях, оценке экономической эффективности новой технологии производства комплексного органоминерального удобрения.

**Апробация результатов исследований.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных научных конференциях, на научно-технических совещаниях на предприятиях и научных организациях, а также на научных семинарах кафедры ХТНВ ЮКГУ им. М.Ауезова в период 2011-2014 гг.

**Публикации результатов исследований.** По результатам исследований по теме диссертационной работы опубликовано 18 научных работ, в том числе 7 работ (включая два инновационных патента РК и одно положительное заключение на выдачу инновационного патента РК) в научных изданиях, рекомендуемых уполномоченным органом, 1 работа в научном издании, имеющем ненулевой импакт-фактор и входящем в базы данных Thomson Reuters и Scopus; 1 работа в научном издании, входящем в базу данных Scopus; 5 работ в сборниках международных научных

конференций, в т.ч. 3 работы изданы за рубежом; 4 работы в других научных изданиях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 155 страницах, содержит 35 таблиц, 51 рисунок. Работа состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка использованных источников из 331 наименований и 10 приложений.

**Бажирова Камшат Нурлыбековнаның**

6D072000 – бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы мамандығы бойынша (Ph.D.) философия докторы ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертациясына

## АҢДАТПА

### Әсері ұзартылған механикалық белсендірілген кешенді минералды тыңайтқыштар өндірісінің қуат үнемді технологиясын әзірлеу

**Мәселенің өзектілігі.** Химия өнеркәсіптерінде өндірістің бәсекеге қабілеттілігінің дамуы, соның ішінде кешенді минералды тыңайтқыштар өндірісі, «Қазақстан Республикасының 2010-2014 жылдарға арналған индустриалды-инновациялық даму бойынша Мемлекеттік бағдарламасында» қарастырылған басты бағыттардың бірі болып табылады және «2010-2014 жылдарға арналған Қазақстан Республикасының химия өнеркәсібін дамыту бағдарламасы бойынша». Атап айтқанда: минералды тыңайтқыштарды шығару бойынша өндірістерді ұйымдастыру қарастырылған, соның ішінде азотты-фосфорды – жылына 1 млн. тоннадан кем емес; кешендікті – жылына 200 мың тоннадан кем емес; қышқылсыз технология бойынша құрамында фосфоры бар туктарды – жылына 100 мың тоннадан кем емес.

Фосфор, фосфорлы және фосфорқұрамды тыңайтқыштар Қаратау фосфоритті бассейніндегі ірі кен орындарында шоғырланған, химия өнімдерін 70% аса экспорттау (мұнайхимияны есепке алмағанда) және Қазақстанның химия өнеркәсібінің барлық өнімдер көлемінің 2/3 қамтамасыз ете отырып экспорттыбағдарлы саласы болып табылады.

Өндіру процесінде фосфоритті ұсақтау және класстарға бөлу кезінде -10 мм фосфоритті ұсақ фракцияға жартыдан астамы өтеді, ол өз кезегінде түйіршектік өлшем құрамы бойынша электротермиялық өңдеуге қолданыс таба алмайды, ал химиялық құрамы экстракциялы фосфорлы қышқылда химиялық өңделуге жарамсыз. Осы себептермен фосфорит ұсағының көптеген бөліктері қырық жылдан бері кен орындарындағы үйінділерде қаптап тасталынып келеді және кондицияға сәйкес емес фосфоритті шикізаттың майда фракциясын өңдеу мен құрамында фосфоры бар кешенді тыңайтқыштардың жаңа тиімді технологиялары маңызды ғылыми, экономикалық және экологиялық міндеттер болып саналады.

**Ғылыми-зерттеу жұмыстар жоспарларымен байланысы.** Диссертациялық жұмыс «Сұр топырақты жер үшін өзгеше белгілерімен ерекшеленетін поликомпонентті минералды тыңайтқыштар синтезінің ғылыми негіздерін әзірлеу және технологиясын құру» гранты бойынша ҒЗЖ орындау жоспарымен, ҚР Ғылым және Білім министрлігінің «2012-2014 жылдарға арналған ғылыми және (немесе) ғылыми-техникалық қызметі» қолданбалы зерттеулер бағдарламасы бойынша, «Өнімдер мен шикізатты терең өңдеу» (№ мем.тіркеу 0112РК02590) бағыты және М.Әуезов атындағы ОҚМУ мембюджеттік ҒЗЖ жоспарларымен байланысты.

**Зерттеу объектісі.** Түйіршектрлік құрамы бойынша кондицияға сәйкес емес және химиялық құрамы бойынша төмен сортты Жаңатас кенінің фосфорит ұсағы және әсері ұзартылған кешенді фосфорқұрамды тыңайтқыштар.

**Зерттеу пәні.** Фосфорит ұсағының механикалық, механохимиялық, термиялық белсендірілуі және механикалық белсендірілген кешенді фосфоркұрамды тыңайтқыштар.

**Зерттеудің мақсаты мен міндеттері.** Әсері ұзартылған механикалық белсендірілген кешенді минералды тыңайтқыштар өндірісінің энергия үнемді технологиясын жасау. Бұл мақсатқа жету үшін келесідегідей міндеттер қойылды:

- Жаңатас кенінің фосфорит ұсағының физика-химиялық қасиетін және минералдық құрамының ерекшеліктерін зерттеу;

- фосфорит ұсағының механикалық және механикахимиялық белсендірудің мен технологиялық және физика-химиялық процестерін зерттеу.

- әсері ұзартылған кешенді тыңайтқыш компоненті ретінде вермикулит пен қоңыр көмірдің технологиялық және физика-химиялық қасиетін зерттеу.

- әсері ұзартылған механикалық белсендірілген кешенді минералды тыңайтқыш өндірісінің технологиялық схемасын әзірлеу;

- әзірленген әсері ұзартылған кешенді минералды тыңайтқыштардың агрохимиялық тиімділігін анықтау;

- әзірленген технологияның техника-экономикалық тиімділігін анықтау.

**Зерттеудің ғылыми жаңалығы.**

- заманауи физика-химиялық зерттеулер әдістерімен (РФА, ДТА, ИКС, РЭМ, петрография) Жаңатас кенінің фосфорит ұсағының құрылымы мен минералдық құрамының ерекшеліктері анықталды. Фосфорит құрылымы фосфаттардың шеңберлі және сопақша формалы оолитті дәндердің кварцты және карбонатты цементтермен тығыз біткені, ішінде аз мөлшерлі сазды қосылыстар болғаны келтірілген. Сканерлі электронды микроскопия әдісімен фосфорит ұсағы құрылымында фосфор, кальций, магний, кремний және фтор элементтерінің негізгі бөлінісу сипаттамасы анықталды. Фосфорит ұсағының термиялық белсендірілуі барысында өтетін процестер зерттелінді;

- фосфорит ұсағы құрамында лимонды-еритін формалы  $P_2O_5$  механикалық және механикахимиялық белсендіру параметрлерден кинетикалық тәуелділіктері анықталды. Жүргізілген физика-химиялық зерттеулер нәтижесінде фосфорит ұсағының механикалық және механикахимиялық белсендірілуі барысында өтетін процестер механизмі ұсынылды. Фосфорит ұсағын ұнтақтауды қарқындатыру және минералды тыңайтқыштардың нығыздалуын төмендету әдістері әзірленді;

- минералды тыңайтқыштардың ұзартылған әсерін қамтамасыз етуіне мүмкіндік беретін вермикулиттің сорбциялық және физика-химиялық қасиеттері анықталды. Белсендірілген фосфорит ұсағы негізінде органоминералды тыңайтқыштарды алу мақсатында қоңыр көмірді пайдалану мүмкіндігі зерттелінді.

- кешенді минералды тыңайтқыштар құрамын икемді түрлендіруге мүмкіндік беретін әсері ұзартылған кешенді минералды тыңайтқыштар

өндірісінің тәжірибелі-өнеркәсіптік технологиялық желісі мен принципті технологиялық схемасы әзірленді;

- әсері ұзартылған минералды тыңайтқыштар кешенінің агрохимиялық тиімділігі алаңдық сынақтармен анықталды;

- механикахимиялық белсендірілген фосфорит ұсағы негізінде әзірленген кешенді минералды тыңайтқыштар технологиясының техника-экономикалық тиімділігі анықталды.

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

- физика-химиялық зерттеулердің нәтижесінде анықталған фосфорит ұсағының химиялық, минералогиялық құрамы мен құрылымы ерекшелігі, оолит құрылымды фторкарбонатапатиттің дәстүрлі өңдеу әдістері кезінде төмен белсенділігіне себепші болады;

- фосфорит ұсағының белсендіргіш-диірмендерде механикалық және механикахимиялық белсендіру  $P_2O_5$  формалы лимонды-ерігіш құрамын айтарлықтай ұлғайтуға мүмкіндік береді, ал ол фосфорит ұсағы құрылымындағы физика-химиялық өзгерулерге байланысты болады. ББЗ қолдану фосфорит ұсағының ұнтақтау процестерін қарқындалуға және минералды тыңайтқыштардың нығыздалуын төмендетуге мүмкіндік береді;

- жүргізілген зерттеулермен белсендірілген фосфорит ұсағы мен қоңыр көмір негізінде органоминералды тыңайтқыштарды алу мүмкіншіліктері анықталды. Жоғары сорбциялық қасиетке ие кебілген вермикулит, тыңайтқыш құрамында ылғалсыйымдылық компонент функциясын орындау мүмкіндігі, сонымен бірге тиімділігін арттыру және қоректік заттарды өсімдіктермен қолдану мерзімін ұзартатыны анықталды.

- тәжірибелі-өнеркәсіптік сынақтар нәтижесінде механикалық белсендірілген кешенді фосфорлы және фосфорқұрамды тыңайтқыштарды алу мүмкіндігі орнатылды;

- механикалық белсендірілген фосфор ұсағы негізінде алынған кешенді минералды тыңайтқыштарды агрохимиялық тиімділігін алаңдық сынау нәтижесінде шитті мақта өнімін 17,4 ц/га-дан 22,2-25,4 ц/га дейін арттыруға қол жеткізілді, ол егіндіктің 4,8-8,0 ц/га дейін артуын қамтамасыз етті.

- әзірленген технологияның техника-экономикалық тиімділігі кешенді минералды тыңайтқыштар өндірісіне жұмсалатын шығындарды төмендетумен байланысты және ол 1 тонна өнімге 22257 теңгені құрайды.

**Зерттеулер нәтижелерінің практикалық маңыздылығы.** Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде фосфорит ұсағының механикалық және механикахимиялық белсендіру процестерінің оңтайлы технологиялық параметрлері анықталынды, әсері ұзартылған механикалық белсендірілген минералды тыңайтқыштардың қалдықсыз және энергия үнемді технологиясы ұсынылды. Әзірленген технологиялар мен кешенді минералды тыңайтқыштар құрамының техника-экономикалық және агрохимиялық тиімділігі тәжірибелі-өнеркәсіптік және алаңдық сынақтар нәтижелерімен расталған.

Әзірленген жаңа фосфорлы және кешенді тыңайтқыштардың құрамы мен алудың жаңа әдістеріне «Фосфорлы органоминералды тыңайтқыш» және

«Фосфорқұрамды материалдарды майдалау әдісі» өнертабыстарына ҚР екі инновациялық патенті, және ҚР инновациялық патентін беру үшін «Капсулденген жайәрекетті минералды тыңайтқыштарды алу әдісі» өнертабысына оң қорытынды алынды.

**Докторанттың жеке үлесі** диссертация тақырыбы бойынша патентті әдебиеттер мен аналитикалық ғылыми зерттеулер нәтижелерін жалпылау мен сараптамалаудан тұрады; сынақтар мен зерттеулер әдістерін таңдауда; зертханалық зерттеулер жүргізуде, тәжірибелі-өнеркәсіптік және аландық сынақтарды дайындауда, кешенді органоминералды тыңайтқыштарды өндірудің жаңа экономикалық тиімді технологиясына баға беруінде.

**Зерттеу нәтижелерінің апробациясы.** Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері халықаралық ғылыми конференцияларда, кәсіпорындармен ғылыми мекемелердің ғылыми-техникалық кеңесінде, сонымен қатар М. Әуезов атындағы ОҚМУ БЗХТ кафедрасының ғылыми семинарларында 2011-2014 ж.ж. баяндалды және талқыланды.

**Зерттеулер нәтижелерінің жариялымы.** Диссертациялық жұмыс тақырыбы бойынша зерттеулер нәтижелері бойынша 18 ғылыми жұмыстар, соның ішінде 7 жұмыс (оның ішінде екі ҚР инновациялық патенті және ҚР инновациялық патентін алуға оң қорытынды) ҚР ҒБМ БҒСБ комитеті ұсынған ғылыми басылымдарда, 1 жұмыс «Thomson Reuters» және «Scopus» мәліметтер базасына кіретін басылымда, 1 жұмыс «Scopus» мәліметтер базасына кіретін басылымда, 5 жұмыс халықаралық ғылыми конференциялардың еңбектер жинағында (оның үшеуі шетелде жарияланды), 4 жұмыс басқа ғылыми басылымдарда жарияланды.

**Диссертация көлемі және құрылымы.** Диссертациялық жұмыс 155 бетте баяндалған, оның ішінде 35 кесте, 51 сурет. Жұмыс кіріспеден, бес бөлімнен, қорытындыдан, 331 пайдаланылған әдеби дерек көздер тізімінен және 10 қосымшадан тұрады.

## **АННОТАЦИЯ**

диссертации на соискание ученой степени доктора философии (Ph.D)  
6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

**Бажирова Камшат Нурлыбековна**

### **Разработка энергосберегающей технологии производства механоактивированных комплексных минеральных удобрений продолжительного действия**

**Актуальность проблемы.** Развитие конкурентоспособных производств химической промышленности, в том числе производства комплексных минеральных удобрений, является одним из приоритетных направлений, предусмотренных в «Государственной программе по форсированному индустриально-инновационному развитию Республики Казахстан на 2010-2014 годы» и «Программе по развитию химической промышленности Республики Казахстан на 2010-2014 годы».

Производство фосфора, фосфорных и фосфорсодержащих удобрений базируется на крупнейших месторождениях фосфоритов бассейна Каратау, является экспортоориентированной отраслью занимая, более 70% в экспорте химической продукции (без учета нефтехимии) и обеспечивает 2/3 всего объема продукции химической промышленности Казахстана.

В процессе добычи, дробления и классификации более половины фосфоритной руды переходит в фосфоритную мелочь фракции класса -10 мм, которая по гранулометрическому составу не может применяться для электротермической переработки, а по химическому составу малопригодна для химической переработки в экстракционную фосфорную кислоту. По этим причинам большая часть фосфоритной мелочи уже более сорока лет складывается в отвалах рудников и проблема разработки новых эффективных технологий по переработке некондиционных мелких фракций фосфоритного сырья в комплексные фосфорные и фосфорсодержащие удобрения представляет собой важную научную, экономическую и экологическую задачу.

**Связь с планами научно-исследовательских работ.** Диссертационная работа связана с планом выполнения НИР по гранту «Создание технологии и разработка научных основ синтеза поликомпонентных минеральных удобрений со специфическими особенностями для сероземных почв» по программе прикладных исследований МОН РК «Научная и (или) научно-техническая деятельность на 2012-2014 годы», приоритету «Глубокая переработка сырья и продукции» (№ гос.регистрации 0112РК02590) и планами госбюджетных НИР ЮКГУ им.М.Ауезова.

**Объект исследования.** Некондиционная по гранулометрическому составу и низкосортная по химическому составу фосфоритная мелочь месторождения Жанатас и механоактивированные фосфорные и комплексные фосфорсодержащие удобрения продолжительного действия.

**Предмет исследования.** Процессы механической, механохимической, термической активации фосфоритной мелочи и технология механоактивированных комплексных фосфорсодержащих удобрений.

**Цель и задачи исследования.** Создание энергосберегающей технологии производства механоактивированных комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- исследовать особенности минералогического состава и физико-химических свойств фосфоритной мелочи месторождения Жанатас;
- исследовать технологические и физико-химические процессы механической и механохимической активации фосфоритной мелочи;
- исследовать физико-химические и технологические свойства вермикулита и бурого угля как компонентов комплексных удобрений пролонгированного действия.
- разработать технологическую схему производства механоактивированных комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия;
- определить агрохимическую эффективность разработанных комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия
- определить технико-экономическую эффективность разработанных технологий.

**Научная новизна исследования.**

- современными методами физико-химических исследований (РФА, ДТА, ИКС, РЭМ, петрография) выявлены особенности минералогического состава и структуры фосфоритной мелочи месторождения Жанатас. Структура фосфоритной мелочи представлена оолитовыми зернами фосфатов округлой и овальной форм в тесном прорастании с карбонатным и кварцевым цементами, небольшим содержанием глинистых примесей. Методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии установлен характер распределения основных элементов фосфора, кальция, магния, кремния и фтора в структуре фосфоритной мелочи. Исследованы процессы, протекающие при термической активации фосфоритной мелочи;

- установлены кинетические зависимости содержания лимонно-растворимой формы  $P_2O_5$  от параметров механической и механохимической активации фосфоритной мелочи. В результате проведенных физико-химических исследований предложен механизм процессов, протекающих при механической и механохимической активации фосфоритной мелочи. Разработаны способы интенсификации помола фосфорита и снижения слеживаемости минеральных удобрений;

- определены физико-химические и сорбционные свойства вспученного вермикулита, позволяющие обеспечить пролонгированное действие минеральных удобрений. Исследована возможность использования бурого угля для получения органоминерального удобрения на основе активированной фосфоритной мелочи.



- разработана принципиальная технологическая схема и создана опытно-промышленная технологическая линия производства комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия, позволяющая гибко варьировать составы комплексных минеральных удобрений;

- полевыми испытаниями установлена агрохимическая эффективность разработанных комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия.

- определена технико-экономическая эффективность разработанной технологии комплексных минеральных удобрений на основе механохимически активированной фосфоритной мелочи.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- особенности химического, минералогического состава и структуры фосфоритной мелочи, выявленные в результате физико-химических исследований, обуславливают низкую активность фторкарбонатапатита оолитовой структуры при традиционных методах переработки.

- механическая и механохимическая активация фосфоритной мелочи в мельницах-активаторах позволяет увеличить содержание лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  с 17,61% до 53,15% и 68,16% (отн.) соответственно, что связано с физико-химическими изменениями в структуре фосфоритной мелочи.. Применение ПАВ позволяет интенсифицировать процессы помола фосфорита и снизить слеживаемость минеральных удобрений.

- проведенными исследованиями установлена возможность получения органоминерального удобрения на основе активированной фосфоритной мелочи и бурого угля. Установлено, что вспученный вермикулит, обладающий высокими сорбционными свойствами, в составе удобрения может выполнять функцию влагоемкого компонента, при этом повышает эффективность и увеличивает период использования питательных веществ растениями.

- в результате опытно-промышленных испытаний установлена возможность получения механоактивированных комплексных фосфорных и фосфорсодержащих удобрений в энергонапряженных мельницах активаторного типа;

- при проведении полевых испытаний агрохимической эффективности комплексных минеральных удобрений, полученных на основе механоактивированной фосфоритной мелочи, достигнуто увеличение урожайности хлопка сырца с 17,4 ц/га до 22,2-25,4 ц/га, что обеспечило прибавку урожайности в 4,8-8,0 ц/га.

- технико-экономическая эффективность разработанных технологий обусловлена снижением затрат на производство комплексного минерального удобрения и составляет 22257 тенге на 1 тонну продукции.

**Практическая значимость результатов исследований.** В результате проведенных исследований определены оптимальные технологические параметры процессов механической и механохимической активации фосфоритной мелочи, предложена новая энергосберегающая, бескислотная и

безотходная технология механоактивированных комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия. Технико-экономическая и агрохимическая эффективность разработанных технологий и составов комплексных минеральных удобрений подтверждены в результате опытно-промышленных и полевых испытаний.

На разработанные новые способы получения и составы фосфорных и комплексных удобрений получены два инновационных патента РК на изобретения «Фосфорное органоминеральное удобрение» и «Способ измельчения фосфорсодержащих материалов», а также положительное заключение на выдачу инновационного патента РК на изобретение «Способ получения капсулированного медленнодействующего минерального удобрения».

**Личный вклад докторанта** состоит в анализе и обобщении результатов аналитических исследований научной и патентной литературы по теме диссертации; подборе методов исследований и испытаний; проведении лабораторных исследований, участии в опытно-промышленных и полевых испытаниях, оценке экономической эффективности новой технологии производства комплексного органоминерального удобрения.

**Апробация результатов исследований.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных научных конференциях, на научно-технических совещаниях на предприятиях и научных организациях, а также на научных семинарах кафедры ХТНВ ЮКГУ им. М.Ауезова в период 2011-2014 г.г.

**Публикации результатов исследований.** По результатам исследований по теме диссертационной работы опубликовано 18 научных работ, в том числе 7 работ (включая два инновационных патента РК и одно положительное заключение на выдачу инновационного патента РК) в научных изданиях, рекомендуемых ККСОН МОН РК, 1 работа в научном издании, имеющем ненулевой импакт-фактор и входящем в базу данных «Thomson Reuters» и «Scopus»; 1 работа в научном издании, входящем в базу данных «Scopus»; 5 работы в сборниках международных научных конференций, в т.ч. 3 работы изданы за рубежом; 4 работы в других научных изданиях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 155 страницах, содержит 35 таблиц, 51 рисунок. Работа состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка использованных источников из 331 наименований и 10 приложений.

**ABSTRACT**  
**of dissertation for the degree of Doctor of Philosophy (PhD)**  
**6D072000 – Chemical technology of inorganic substances**

**Bazhirova Kamshat Nurlybekovna**

**Development of energy-saving technology for  
production of prolonged action mechanically activated  
complex mineral fertilizers**

**Actuality of the problem.** Development of competitive chemical industry productions, including production of complex mineral fertilizers, is one of the priority directions specified in “State program on forced industrial-innovative development of the Republic of Kazakhstan for 2010-2014”, and “Program on development of chemical industry of the Republic of Kazakhstan for 2010-2014”. Particularly, there were specified organization of production on output of mineral fertilizers, including nitrogen-phosphoric, not less than 1 million ton a year; on output of complex fertilizers, not less than 200 thousand tons a year; on output of phosphorus-containing fertilizers by acid free technology, not less than 100 thousand tons a year.

Production of phosphorus, phosphoric and phosphorus-containing fertilizers based on the largest fields of phosphorites of Karatau basin is export-oriented branch engaged more than 70% in the export of chemical products (without considering petroleum chemistry) and provides 2/3 of the whole volume of Kazakhstan chemical industry products.

During extraction, reduction and classification of phosphate rock, more than its half passes into phosphate fine coal by fraction of 10 mm. By its granulometric composition it cannot be used for electro-thermal processing, by its chemical composition it is of little use for chemical processing into extraction phosphoric acid. Because of these reasons, the most part of the phosphate fine coal is already stored in the ores' wastes for more than forty years and the problem of the development of new efficient technologies on the processing of off-grade small fraction fines of the phosphate raw material into complex phosphoric and phosphorus-containing fertilizers represents an important scientific, economic and environmental problem.

**Connection with plans of the scientific-research works.** The dissertation work is connected with the plan for carrying out of SRW by grant “Creation of technology and development of scientific bases for synthesis of multicomponent mineral fertilizers with specific characteristics for gray soils” by the program on applied researches of RK MES “Scientific and (or) scientific-technical activity for 2012-2014”, by “Deep processing of raw material and products” priority (State registration No. 0112PK02590) and plans of the state budget SRW of M. Auezov SKSU.

**Object of the research.** The off-grade by granulometric composition and off-sort by chemical composition, phosphate fine coal of Zhanatas field and

mechanically activated phosphoric and complex phosphorus-containing fertilizers of prolonged action.

**Subject of the research.** Processes of mechanical, mechanic-chemical, thermal activation of the phosphate fine coal and technology of mechanically activated complex phosphorus-containing fertilizers.

**Objective and tasks of the research.** Creation of energy-saving technology for production of prolonged action mechanically activated complex mineral fertilizers.

The following tasks were stated for achievement of the objective:

- study characteristics of Zhanatas field phosphate fine coal mineralogical composition and physical-chemical properties;
- study technological and physical-chemical processes of the phosphate fine coal mechanical and mechanic-chemical activation;
- study physical-chemical and technological properties of vermiculite and brown coal as components of the prolonged action complex fertilizers;
- develop process flow diagram for production of the prolonged action mechanically activated complex mineral fertilizers;
- define agro-chemical efficiency of the developed prolonged action complex mineral fertilizers;
- define technical-economic efficiency of the developed technologies.

**Scientific novelty of the research.**

- current methods of physical-chemical researches (DTA, IR spectroscopy, raster electronic microscopy, petrography) have revealed Zhanatas field phosphate fine coal features of mineralogical composition and its structure. A structure of the phosphate fine coal is presented by oolitic grains of phosphates of round and oval shapes in intimate intergrowth with carbonaceous and quartzous cements, small content of argillaceous admixtures. The method of raster (scanning) electronic microscopy has established a distribution character of basic elements of phosphorus, calcium, magnesium, silicon and fluorine in the phosphate fine coal structure. Processes developing during thermal activation of the phosphate fine coal have been studied;

- kinetic content dependences of  $P_2O_5$  citric-soluble forms on parameters of the phosphate fine coal mechanical and mechanic-chemical activation have been established. A mechanism of the processes developing at the phosphate fine coal mechanical and mechanic-chemical activation has been proposed in a result of carried out physical-chemical researches. Ways for intensification of the phosphate grinding and reduction of the mineral fertilizers' caking capacity have been developed.

- vermiculite's physical-chemical and sorption properties allowing provide prolonged action of the mineral fertilizers have been defined. An opportunity to use the brown coal to obtain organic-mineral fertilizer on the ground of activated phosphate fine coal has been studied.

- the principal process flow diagram has been developed and pilot technological line of production of the prolonged action complex mineral

fertilizers allowing plastically vary compositions of the complex mineral fertilizers has been developed;

- agro-chemical efficiency of the developed prolonged action complex mineral fertilizers has been established by field trials;

- technical-economic efficiency of the developed technology of complex mineral fertilizers on the ground of mechanic-chemically activated phosphate fine coal has been defined.

**Conceptual issues, submitted for the defense:**

- characteristics of chemical, mineralogical composition and structure of the phosphate fine coal revealed in a result of the physical-chemical studies provide low activity of oolitic texture fluorine carbonate apatite in traditional processing methods;

- the phosphate fine coal mechanical and mechanic-chemical activation in mills-activators allows significantly increase content of  $P_2O_5$  citric-soluble form, that is connected with physical-chemical changes in the phosphate fine coal structure. Application of surfactants allows intensify the phosphate grinding processes and reduce caking ability of the mineral fertilizers;

- the carried out research has established opportunity to obtain organic-mineral fertilizer on the ground of activated phosphate fine coal and brown coal. It has been established that inflated vermiculite with high sorption properties in the content of fertilizer can carry out a function of the high-absorbency component, at that it increases efficiency and using period of nutritive substances by plants.

- in a result of pilot tests, the opportunity to obtain mechanically activated complex phosphoric and phosphorus-containing fertilizers has been established;

- in carrying out of field tests for the agro-chemical efficiency of the complex mineral fertilizers obtained on the ground of mechanically activated phosphate fine coal, there was achieved increase in productivity of crude cotton from 17.4 c/ha to 22.2-25.4 c/ha, that provided addition to the productivity in 4.8-8.0 c/ha.

- technical-economic efficiency of the developed technologies is provided by the reduction of costs for production of the complex mineral fertilizer and come out at 22257 KZT per 1 ton of product.

**Practical significance of the research.** In a result of the carried out research, optimal technological parameters of the phosphate fine coal mechanic and mechanic-chemical activation were defined, the new energy-saving and non-waste technology for the prolonged action mechanically activated complex mineral fertilizers was proposed. The developed technology is flexible and allows vary content of the complex fertilizer components, wider involve into the production of fertilizers off-grade phosphate raw material. Technical-economic and agro-chemical efficiency of the developed technologies and contents of the complex mineral fertilizers were proved in a result of pilot and field trials.

Three positive conclusions on issue of RK innovative patents for inventions, such as “Production method of capsular slow-acting mineral fertilizer”, “Phosphoric organic-mineral fertilizer” and “Milling method of phosphorus-

containing materials” were obtained for the developed new ways of production and contents of phosphoric and complex fertilizers.

**Personal contribution of the PhD-student** is consisted in analysis and generalization of results of scientific and patent literature analytical researches by the dissertation theme; selection of the research and tests’ methods; carrying out of laboratory experiments, preparing of pilot an field trials, estimation of economic efficiency of the new technology for production of the complex organic-mineral fertilizer.

**Approbation of the research results.** The main results of the thesis work were reported and discussed on international scientific conferences, scientific-technical conferences at enterprises and the scientific organizations, and also on the research workshops of the CTIS Department of M. Auezov SKSU in the period of 2011-2014.

**Publication of the research results.** 18 scientific works were published by the research results by the dissertation work theme, including 7 works (including 2 RK innovative patents, 1 positive conclusions for the issue of RK innovative patents) in scientific editions recommended by RK MES Control committee in the sphere of education and science, 1 works in editions included into “Thomson Reuters” and “Scopus” data base, 1 work in editions included into “Scopus” data base and 5 works in the works of international scientific conferences (3 of them were published abroad), 4 work in other scientific journals.

**Structure of volume of the dissertation.** The dissertation work is composed on 155 pages, contains 35 tables, 51 figures. The work consists of introduction, five chapters, conclusion, list of used sources from 331 names and 10 applications.