

**УАЛИЕВА ЗАРИНА УАЛИЕВНА**

**Эколого - технологические основы обезвреживания  
отходов фосфорного производства**

25.00.36 – Геоэкология

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Республика Казахстан  
Алматы, 2010

Работа выполнена в Республиканском государственном предприятии «Казахский Национальный технический университет имени К.И. Сатпаева»

Научный руководитель: доктор технических наук,  
М.Б.Тлебаев

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
А.А. Айдосов

кандидат технических наук,  
А.Н. Кутжанова

Ведущая организация: Институт горного дела имени  
Д.А. Кунаева

Защита состоится 1 июля 2010 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д14.15.07 при Казахском Национальном техническом университете имени К.И. Сатпаева по адресу: 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22, нефтяной корпус, аудитория 813.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казахского Национального технического университета имени К.И. Сатпаева, по адресу: 050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22 ГМК.  
[www.kazntu.kz](http://www.kazntu.kz), раздел научная работа

Автореферат разослан 31 мая 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук,  
профессор



Д.М. Шейх-Али

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В настоящее время в процессе производственной деятельности фосфороперерабатывающих предприятий образуются отходы производства, которые занимая огромные площади на территориях месторождений и заводов, образуют большие полигоны, места складирования отходов и негативно влияют на окружающую среду. В связи с этим, необходимо повышение эффективности производств за счет усовершенствования существующих процессов получения фосфорных соединений, а также рационального использования и обезвреживания фосфорных отходов.

Известно, что на тонну готовой продукции фосфора при электротермическом производстве образуется 0,2 т отхода электротермии с содержанием фосфора 15-28%. Литературный анализ показал, что имеются отдельные патентные и поисковые данные по методам переработки отхода электротермии на фосфорные соли. Предлагаемые способы обуславливается лишь разными исходными компонентами шихты, в основе же переработки фосфидов железа лежит один процесс – спекание с добавкой при высоких температурах в различной атмосфере. По данному аспекту практически отсутствуют данные по систематическим исследованиям.

Поэтому большой научный и практический интерес представляет проблема переработки отходов фосфорного производства, разработка экологически чистой технологии переработки отхода электротермии, направленная на решение задач обезвреживания и утилизации, а также снижения негативного воздействия на окружающую среду вредных отходов.

В диссертационной работе рассмотрены вопросы обезвреживания и утилизации отхода электротермии – феррофосфора с получением новых материалов, порошков для антикоррозионных покрытий. Испытания полученных фосфатных порошков показали, что возможно получение антикоррозионных покрытий из отходов электротермии, не уступающих, а по отдельным физико-химическим свойствам (адгезия, плотность, прочность на изгиб и др.) превосходящих цинковые покрытия. Проведенные исследования направлены на изучение оценки воздействия ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) на окружающую среду, характеристику отходов производства, а также даны результаты исследований по переработке феррофосфора и эколого-экономическая оценка предлагаемых решений.

Таким образом, учитывая важность разработки технологии переработки феррофосфора, был определен предмет диссертационного исследования. Его суть состоит в обобщении результатов мирового опыта и собственных исследований, направленных на разработку новой технологии переработки феррофосфора, позволяющей осуществить утилизацию и обезвреживание отходов фосфорного производства с целью снижения техногенной нагрузки фосфорных предприятий на окружающую среду. Применение предлагаемой экологически чистой технологии переработки феррофосфора позволит не только улучшить экологическую обстановку в целом, но и уменьшить площади

для размещения и хранения отходов электротермии на территории промышленного комплекса. Кроме этого данная технология позволит предотвратить ущерб, наносимый окружающей среде, при складировании и хранении отхода на предприятии.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами НИР МОН РК с программой «Получение керамического порошка из техногенного сырья фосфорного производства» 0102 РК 00256.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования является обезвреживание и утилизация отходов фосфорного производства с получением фосфатных порошков для антикоррозионных покрытий.

Предметом исследования является отход электротермии – феррофосфор и способы его утилизации.

**Идея работы** состоит в создании экологических разработок переработки и утилизации отхода фосфорного производства, теоретическом обосновании обжига отхода электротермии с получением порошков для антикоррозионных покрытий в термолитических условиях с эколого-экономической оценкой воздействия на окружающую среду.

**Цель диссертационной работы** состоит в снижении негативного воздействия отхода электротермии на окружающую среду, путем разработки экологически чистой технологии обезвреживания и утилизации отхода фосфорного производства с получением порошков для антикоррозионных покрытий.

Для достижения поставленной цели определены **основные задачи**:

- провести анализ отходов производства и экологическую оценку состояния ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ);
- провести физико-химические исследования процесса обжига отхода с целью утилизации отхода электротермии, с точки зрения геоэкологии;
- получить математическую модель процесса обжига отхода электротермии для определения оптимальных условий термолитической обработки отхода с расчетом количества и состава выбросов при обжиге;
- разработать природоохранную технологию утилизации и обезвреживания отхода электротермии с получением порошков для антикоррозионных покрытий.

**Основные научные положения**, вынесенные на защиту:

- изучение оценки воздействия ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) на окружающую среду;
- геоэкологическое обоснование обезвреживания отхода электротермии с выполнением физико-химических анализов реакций взаимодействия компонентов отхода с содой;
- оптимизация процесса обезвреживания отхода электротермии на основе обобщенной функции, описывающей влияние на атмосферу высокотемпературного обжига отхода производства и снижение негативного воздействия предприятия на окружающую среду;

– эколого-технологические основы переработки отхода электротермии с получением порошков для антикоррозионных покрытий.

**Научная новизна** состоит в разработке природоохранной технологии утилизации и обезвреживания отхода электротермии с получением фосфатных порошков для антикоррозионных покрытий и заключается в том, что:

– даны геоэкологическое и физико-химическое обоснования термодинамической вероятности спекания отхода электротермии с содой;

– проведено моделирование, где на основе корреляционного анализа получена явная функция, описывающая влияние различных факторов на степень окисления фосфора, позволившая выявить оптимальные режимные характеристики снижения негативного воздействия процесса обжига на окружающую среду;

– изучены кинетические закономерности процесса обжига отхода электротермии, позволившие получить кинетические кривые при различных температурах.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использованы методы моделирования многофакторного технологического эксперимента, методы физико-химического анализа: термодинамический, рентгенофазовый, термографический, кристаллооптический анализы, ИК-спектроскопии.

**Достоверность научных положений и выводов подтверждена:**

– воспроизводимостью экспериментальных данных в модельных системах;

– расчетом выбросов загрязняющих веществ предприятия на программном комплексе «ЭРА-Отходы»;

– идентификацией загрязняющих веществ методами физико-химического анализа: термодинамический, рентгенофазовый, термографический, кристаллооптический анализы и ИК-спектроскопии;

– актами об опытно-промышленном внедрении новой технологии;

– проведением всех физико-химических анализов современными приборами и оборудованием, прошедших госповерки в соответствии с требованиями государственных стандартов.

**Научное значение работы.** Исследованы физико-химические особенности взаимодействия феррофосфора с содой, выполнен кинетический анализ обобщенного уравнения процесса обжига отхода электротермии по матричным условиям с получением кинетических зависимостей.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке экологически чистой технологии, представляющей собой вариант решения проблемы утилизации и обезвреживания отхода электротермии с получением порошков для антикоррозионных покрытий. Проведены опытно-промышленные испытания и получены акты внедрения технологии антикоррозионных покрытий. Получен инновационный патент РК на изобретение «Порошок для антикоррозионных покрытий» № 22053 от 26.10.09. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс кафедры «Прикладная экология» КазНТУ имени К.И.Сатпаева в курс лекций

«Комплексное использование природного и вторичного сырья», а также результаты исследований использованы при выполнении курсовых и дипломных работ по темам: «Оценка воздействия фосфорного предприятия на окружающую среду», «Обезвреживание и утилизация феррофосфора».

**Личный вклад** автора состоит в проведении экспериментальных исследований и разработке нового способа обезвреживания и утилизации отхода электротермии в шахтной печи; изучении термохимических превращений отхода при обжиге; моделировании технологических процессов при обжиге исходного материала с получением обобщенного уравнения, описывающего влияние всех изучаемых факторов по матрице многоуровневого планирования; эколого-экономическом обосновании эффективности использования новой технологии; обобщении полученных результатов. Автор участвовал в испытаниях, сборе и обобщении фондовых материалов предприятия.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на Восьмой Международной научно-технической конференции «Новое в безопасности жизнедеятельности» КазНТУ имени К.И.Сатпаева (Алматы, 2006); на Международной научно-технической конференции «Роль университетов в создании инновационной экономики», ВКГТУ имени Д. Серикбаева (Усть-Каменогорск, 2008); на Второй Республиканской научно-практической конференции «Научные-прикладные исследования в области охраны окружающей среды», Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева (Астана, 2008); в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК: Научно-технический сборник «Новости науки Казахстана» (Алматы, 2008), Вестник КазНУ имени Аль-Фараби (Алматы, 2008), Вестник ВКГТУ имени Д. Серикбаева (Усть-Каменогорск, 2008); а также в научных трудах ближнего зарубежья: в научно-производственном журнале «Экология и промышленность» (Украина, 2009); в научном вестнике Бухарского университета (Узбекистан, 2008); в научных трудах Криворожского технического университета (Украина, 2008).

**Реализация работы.** Разработаны эколого-технологические основы снижения негативного воздействия на окружающую среду путем переработки отхода электротермии с получением фосфатных порошков для антикоррозионных покрытий. Проведены испытания в опытно-промышленных условиях на ТОО «Казфосфат» (НДФЗ).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 научных публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 140 страницах компьютерного текста, содержит введение, 4 раздела, заключение, список использованных источников из 172 наименований и приложения. Иллюстрирована 19 рисунками и 19 таблицами.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

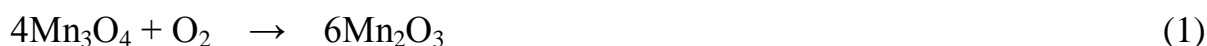
**В первом разделе** «Обзор состояния накопления и обезвреживания отходов фосфорного производства» выполнен анализ образования отходов и вредного воздействия фосфорной промышленности на окружающую среду.

Загрязнение окружающей среды Жамбылской области, главным образом, связано с деятельностью промышленных фосфорных предприятий, из которых важное место в настоящее время занимают ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ).

В процессе переработки фосфорного сырья на ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) выделяется большое количество побочных продуктов и отходов. В значительном количестве образуются твердые отходы – феррофосфор, шлак, коттрельная пыль, агломерационный отсев.

Обзор литературы показал, что сведения по переработке феррофосфора несколько разрознены. Многообразие предлагаемых способов обуславливается лишь разными исходными компонентами шихты, в основе же переработки фосфидов железа лежит один процесс – спекание с добавкой при высоких температурах в различной атмосфере.

**Во втором разделе** «Исследования процесса утилизации отхода фосфорного производства» приведены результаты термодинамического анализа возможных реакций взаимодействия отхода электротермии с содой в присутствии кислорода, который позволил выявить наиболее вероятные реакции и обосновать образование продуктов реакции. При избытке кислорода конечными продуктами спекания будут гематит, ортофосфат натрия и углекислый газ. Так как содержание марганца в феррофосфоре определяет его качество (кондиционность феррофосфора) для использования в металлургии, термодинамический анализ фаз, содержащих марганец, представляет практический интерес. Изучено поведение оксидов марганца, получены температурные зависимости  $\Delta Z^{\circ}_T$  для изучаемых реакций:



На рисунке 1 показаны температурные зависимости  $\Delta Z^{\circ}_T$  для оксидов марганца.

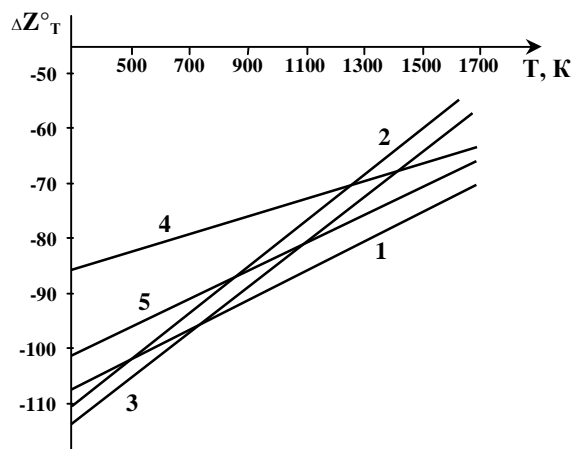
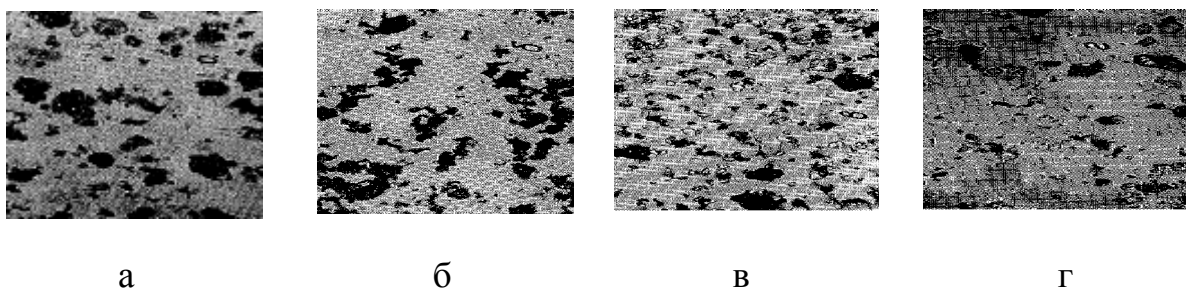


Рисунок 1 – Температурная зависимость приведенных реакций образования оксидов марганца

Таким образом, технология обжига техногенного отхода электротермии – сплава фосфидов железа основана на взаимодействии компонентов отхода с образованием тринатрийфосфата ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Реакции спекания фосфида железа с содой в присутствии кислорода термодинамически более вероятны.

Продукты взаимодействия отхода электротермии с содой в окислительной атмосфере изучали разнообразными методами (физико-химического анализа): термографического, рентгенофазового, кристаллооптического, ИК-спектроскопии.

Исходная шихта состоит из неправильных угловатых обломков фосфида железа и мелких неправильных зерен или скоплений тонкодисперсного строения соды (рисунок 2 а).



а – исходная шихта; б – при 400-580°C; в – при 580-800°C; г – матричный опыт №7; иммерсия –  $\times 500$

Рисунок 2 – Микрофотографии продуктов спекания

При температурах 400-580°C в продуктах реакции еще присутствует сода в виде редких неправильных зерен, загрязненных бурыми или красновато-бурыми окислами железа (рисунок 2 б). При стехиометрическом содержании сода реагирует полностью и в продуктах обжига не обнаруживается (рисунок 2 в). При более высоких температурах 580-800°C попадают единичные зерна фосфата железа это обусловлено низкой скоростью реакции его образования. Процесс окисления фосфида железа протекает неравномерно и захватывает отдельные, преимущественно, краевые участки зерен, что приводит к образованию фосфата натрия вокруг зерен фосфида железа, препятствующих его дальнейшему окислению (рисунок 2 г). Наблюдаются сростки кристаллов тринатрий фосфата, в которых фосфид железа отмечается в виде мелких точечных реликтовых включений или тонкой сыпи, тринатрийфосфата и гематита.

Изучена температура возгорания отхода электротермии с содой с применением метода планирования экспериментов.

На рисунке 3 представлена термограмма, полученная при оптимальных условиях обжига, характеризуется четырьмя экзотермическими эффектами. Экзоэффект (280°C) обусловлен выделением тепла при нагревании связующего. Проба после экзоэффекта (280°C) содержит в основном отражения исходного



сплава и соды. Значительный экзоэффект при 520°C результат возгорания связующей добавки.

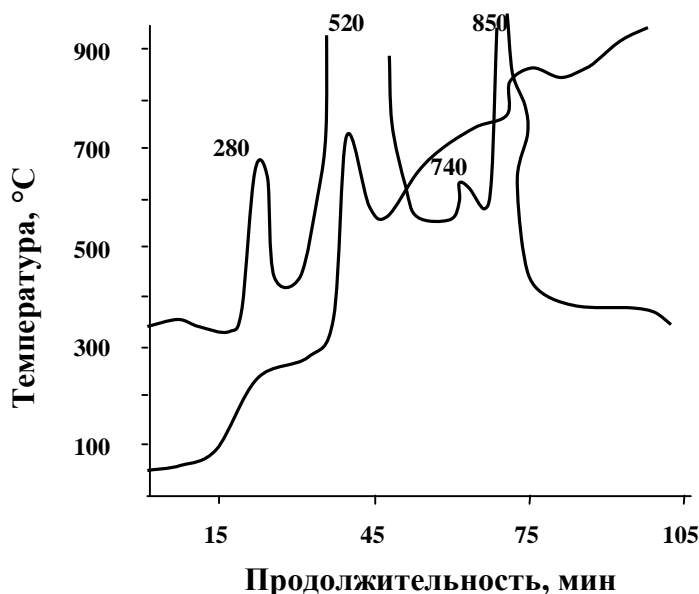
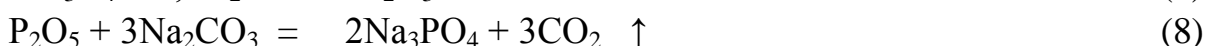


Рисунок 3 – Термограмма при оптимальных условиях обжига

Начинаются окислительные процессы, и наблюдается незначительное количество магнетита. В пробе после экзоэффекта 520°C преобладают отражения соды и проявляются отражения исходной шихты. Следовательно, экзоэффект (520°C) характеризуется достаточно глубокими фазовыми превращениями, которые протекают по схеме:



Эффект при 740°C отнесен к окислению магнетита. С дальнейшим повышением температуры наблюдается интенсивный эффект при 850°C, который также относится к образованию тринатрийфосфата при взаимодействии соды с накопившимся активным пентаоксидом фосфора. Термографический эксперимент проводили до температуры 900°C. В конечных продуктах идентифицировали тринатрий фосфат и  $\alpha$  – гематит.

**В третьем разделе «Геоэкологическое обоснование обезвреживания отхода электротермии»** приведено геоэкологическое обоснование переработки и утилизации отхода фосфорного производства.

На ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) общая масса отходов производства и потребления на период нормирования отходов равна 1288953,287т., в том числе отходов, принятых от сторонних организаций 51,880 т. Из образующихся отходов производства и потребления на объекты конечного размещения планируется вывезти 1202920,097т. Другим предприятиям на переработку и

обезвреживание отходов будет передано 202333,190т. Остальные 65800т. отходов используются на самом предприятии.

Одним из накопителей отходов производства на ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) является площадка для складирования феррофосфора, которая расположена на участке существующего открытого склада оборудования и материалов с южной стороны, площадью 4050м<sup>2</sup>.

Требования к феррофосфору электротермическому, получаемому как побочный отход при электротермическом производстве фосфора нормированы согласно ТУ 659 РК 05789469-05-95. В расплавленном виде феррофосфор по ГОСТ 12.1.007-76 относится к вредным веществам.

Химический состав феррофосфора должен соответствовать следующим данным (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав феррофосфора

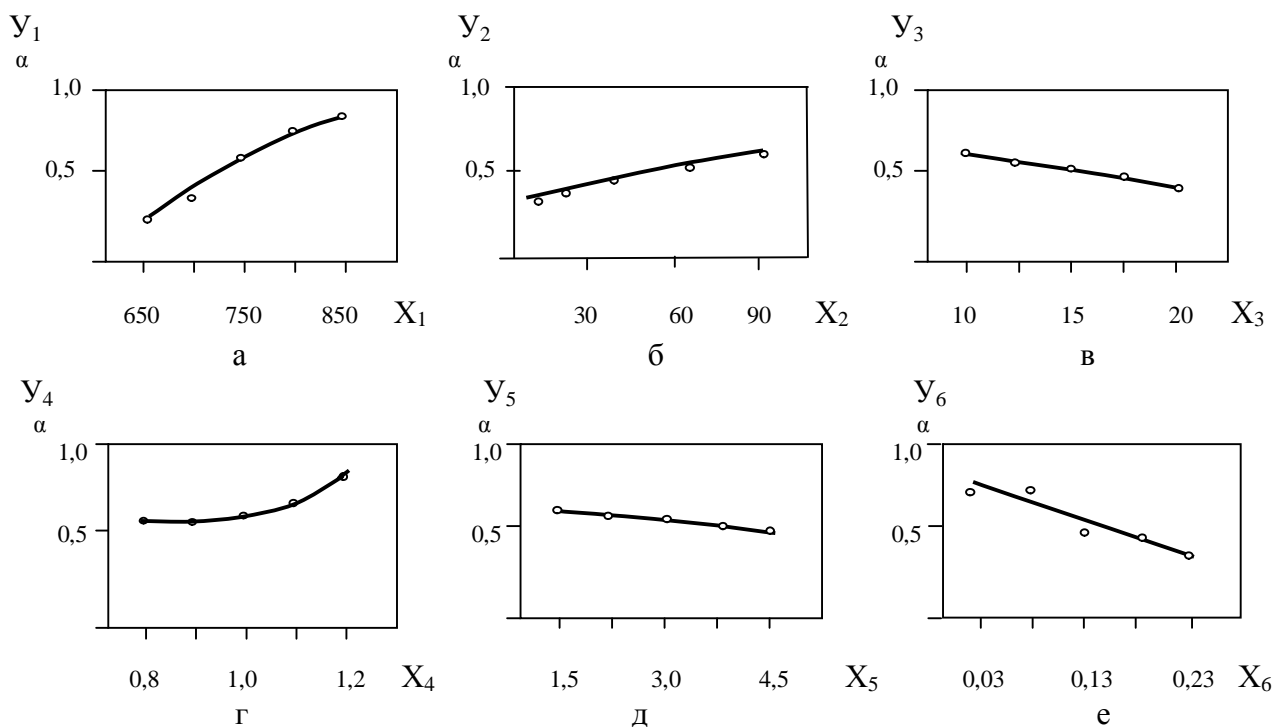
Обозначение марок	P, не менее%	Не более или в пределах, %		
		Si	Mn	S
FeP 25-1	25	1	6	0,3
FeP 25-2	25	2	7,9	0,3
FeP 20-6	20	6	7,9	0,3
FeP 15-15	15	6-15	15	0,3

Ежегодный выпуск феррофосфора на ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) в среднем составляет около 5400 тонн. Отгрузка феррофосфора потребителям составляет 3600т/год. На складе феррофосфора ежегодно образуется излишек 1800т. Склад для складирования накапливаемого феррофосфора рассчитан на 51 год. А в случае отсутствия отгрузки, склад наполнится в течении 17 лет. Но перспектива производства складывается следующим образом: производство желтого фосфора планируется увеличить до 120000 тонн/год. В соответствии с научно обоснованными нормами, технологическими регламентами производства и технологическими нормами расхода объем образования феррофосфора составит 16800т/год. Из-за снижения потребности феррофосфора в связи с ростом себестоимости из-за высокой цены на электроэнергию и возросшими тарифами железнодорожных перевозок, что в конечном итоге приведет к быстрому заполнению площадки.

Таким образом, разработка эффективных эколого-технологических основ переработки отхода электротермии на ценные продукты многоцелевого назначения является важной, актуальной проблемой, решение которой дает значительный экологический и экономический эффект.

Методом моделирования многофакторного эксперимента на основе множественной нелинейной корреляции получено обобщенное уравнение, описывающее влияние всех изучаемых факторов на степень окисления фосфора.

Частные зависимости, полученные по этому методу наиболее полно описывают технологические процессы в шахтной печи (рисунок 4).



а–температура, °С ( $x_1$ ); б–продолжительность, мин ( $x_2$ ); в–класс гранул, мм ( $x_3$ ); г–содовый модуль, ( $x_4$ ); д–содержание связующего, % ( $x_5$ ); е–тонина помола, мм ( $x_6$ ).

Рисунок 4 – Частные зависимости

Из рисунка 4 видно, что наиболее заметно на степень окисления фосфора влияет температура обжига в изучаемом интервале ( $x_1$ ). Это объясняется тем, что при увеличении температуры возрастает интенсивность, и как следствие степень окисления. Увеличение продолжительности обжига не влияет заметно на степень окисления ( $x_2$ ), это свидетельствует об интенсивном протекании процесса уже в начальный период. С увеличением диаметра гранул степень окисления понижается ( $x_3$ ), что объясняется возрастанием сопротивления диффузионным процессам. С увеличением содового модуля ( $x_4$ ) улучшается полнота реагирования и возрастает степень окисления фосфора. Введение определенного количества связующего ( $x_5$ ) улучшает контакт частиц и способствует более полному реагированию компонентов твердофазной смеси. Увеличение крупности помола ( $x_6$ ) приводит к уменьшению степени окисления фосфора.

Обобщенное уравнение после подстановки частных зависимостей принимает вид:

$$Y_{об} = \frac{1}{0,538^5} \left\{ \left( 2,41 - \frac{1241,2}{X_1} \right) \times \left( 1 - e^{-0,328 \times X_2^{0,171}} \right) \times (0,613 - 0,008 X_3) \times \left( 0,095 - 1,337 X_4 \right)^1 \times (0,58 - 0,029 \times X_5) \times (0,809 - 2,02 \times X_6) \right\} \quad (9)$$

Анализ обобщенного уравнения (9) позволил оптимизировать процесс окислительного обжига: температура  $760^{\circ}\text{C}$ ; продолжительность 2 часа; класс гранул 18 мм; содовый модуль 1,1; содержание связующего 2%; тонина помола 0,08-1,0 мм. В этих условиях степень окисления фосфора составила 97-98%.

При разработке эколого-технологических основ процесса обжига гранулированной шихты проводили в шахтной печи непрерывного действия с наклонными газораспределительными решетками. Шахта выполнена из нержавеющей стали и снаружи теплоизолирована огнеупорным кирпичем. Материал в шахтной печи спускается под действием силы тяжести и проходит зоны подогрева и сушки в верхней части, обжига – в средней и охлаждения – в нижней. Обжиг в шахтной печи предполагает предварительное гранулирование шихты с получением окатышей необходимой прочности. Гранулирование шихты отхода электротермии с содой проводили на тарельчатом грануляторе с диаметром чаши 2,2 м; высотой борта 0,5 м; при угле наклона чаши  $48^{\circ}$  и число оборотов 12 об/мин.; класс гранул от 10 до 20 мм. В качестве крепителя использован сульфит-спиртовый концентрат БТ. Температура поступающего в печь воздуха регистрировалась отдельной термопарой и записывающим потенциометром. Система регулирования расхода воздуха и разряжения в газоходе обеспечивает нормальное протекание процесса: полноту и равномерность обжига гранул без оплавления и декриптации. Пылевынос практически отсутствует, из-за того, что дисперсные частицы задерживаются при фильтрации через слой гранул в зоне сушки и подогрева.

Принципиальная технологическая схема переработки некондиционированного сплава на спек представлена на рисунке 5.

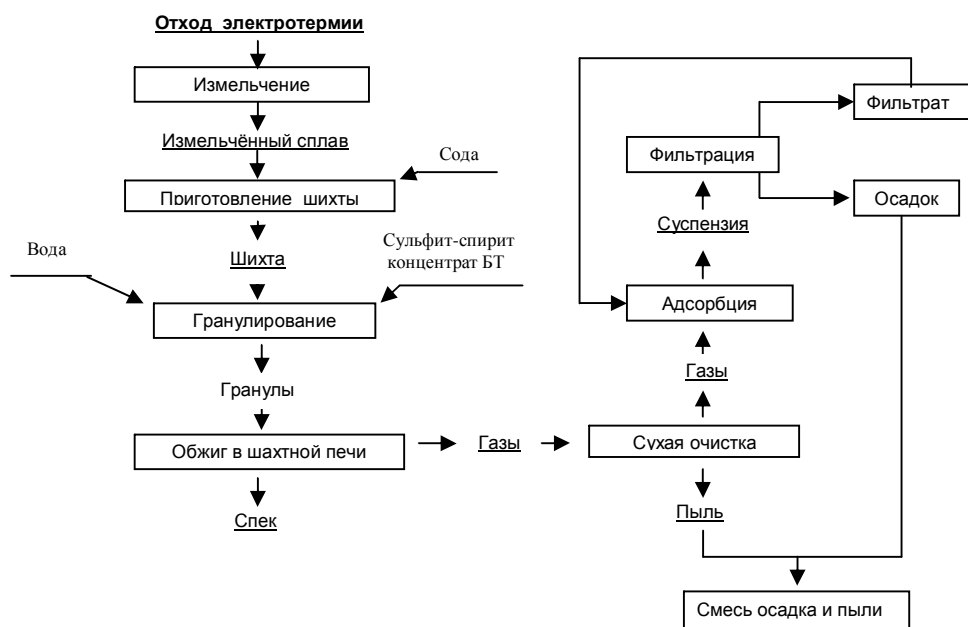


Рисунок 5– Принципиальная технологическая схема переработки отхода электротермии на спек

Спек анализировали на общий и водорастворимый пентаоксид фосфора, общее железо и оксид натрия. Получен спек состава:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  – 83%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 14%,

прочие – 3,0%. Исследования окислительного спекания гранулированного сплава  $Fe_nP_m$  с содой в шахтной печи непрерывного действия выявили высокую эффективность, простоту аппаратного оформления и надежность эксплуатации шахтных печей.

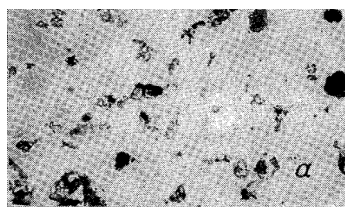
Для использования спека в качестве исходного материала для антикоррозионных покрытий необходимо добавление к нему легкоплавких добавок (таблица 2) для снижения температуры плавления, а также снижения до минимума содержания водорастворимого пентаоксида фосфора.

Таблица 2 – Влияние легкоплавких добавок на температуру плавления спека

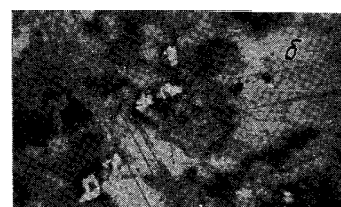
№	Сырьевая смесь	Отноше ние компо нентов	$^{\circ}C$	$P_2O_5$ водн%	Фазовый состав
1	Спек + $NaNO_3 + KNO_3$	1:0,5:0,5	300	8,71	$Fe_2O_3$ ; $Na_3PO_4$ ; $K_3PO_4$
2	Спек + $NaNO_3$	1:1	350	18,01	$K_3PO_4$ ; $Na_3PO_4$ ; $Fe_2O_3$ ;
3	Спек + $KNO_3$	1:1	300	15,02	$Fe_2O_3$ ; $K_3PO_4$ ; $Na_3PO_4$ ;
4	Спек+ $KNO_3 + NaNO_3 + Zn$	1:1	400	6,71	$Fe_2O_3$ ; $K_3PO_4$ ; $Na_3PO_4$ ; $ZnO$
5	Спек + $KNO_3 + Zn$	1:1	375	8,11	$Fe_2O_3$ ; $K_3PO_4$ ; $ZnO$ ; $Zn$
6	Спек + $NaNO_3 + Zn$	1:1	300	9,20	$Fe_2O_3$ ; $Na_3PO_4$ ; $ZnO$
7	Спек + $KNO_3 + BPO_4$	1:1	700	7,53	$FeNa_2P_3O_{10}$ ; $Fe_2O_3$ ; $Na_2B_4O_7$
8	Спек + $NH_4B_5O_8$	1:1	800	1,07	$Fe_2O_3$ ; $Fe_3(PO_4)_2$ ; $Na_2B_4O_7$ $NaPO_3$ ;
9	Спек + $Na_2B_4O_7$	1:1	750	3,34	$Fe_3O_4$ ; $Na_3PO_4$ ; $NaPO_3$ ; $Na_2O$ ; $B_2O_3$
10	Спек + $KB_5O_8$	1:1	700	3,25	$Fe_3O_4$ $Fe_2O_3$ ; $Na_3PO_4$ ; $K_3PO_4$ ; $Fe_3(PO_4)_2$
11	Спек + $Ni(NO_3)_2 + H_3BO_3$	1:0,25:0,25	700	2,27	$Fe_3O_4$ $Fe_2O_3$ ; $Na_3PO_4$ ; $NiO$ ; $Ni(NO_3)_2$ ; $Fe_3(PO_4)_2$ ; $Na_2OB_2O_3$

Из таблицы 2 следует, что полученный плав из композиции (спек +  $KNO_3$ ) наиболее полно отвечают требованиям, предъявляемым к антикоррозионным порошкам. Полученный порошок для антикоррозионных покрытий имеет следующие характеристики: истираемость – 4,8%; износостойкость – 98-99%; адгезия – 97-98%; кислотостойкость ( $H_2SO_4$ ) – 96%; устойчивость к щелочи ( $NaOH$ ) – 67%. Далее предлагаемый порошок используют в качестве фосфатного порошка, который наносят для получения антикоррозионного покрытия на металлическую поверхность с помощью распыляющей горелки.

На рисунке 6 представлена микрофотография конечных продуктов взаимодействия фосфида железа с содой.



а



б

а - иммерсия,  $\times 250$ ; б - аншлиф,  $\times 320$

Рисунок 6 – Микрофотография конечных продуктов взаимодействия фосфида железа с содой

Из рисунка видно, что спек состоит в основном из фосфатного соединения, данные которого отвечают тринатрий фосфату и смеси некристаллической и кристаллической разновидностей гематита. В спеке (рисунок 6 а) фосфат натрия представлен очень мелкими сростками кристаллов, в которых фосфид железа отмечается в виде мелких точечных реликтовых включений или тонкой сыпи в тринатрий фосфате. В аншлифе основная масса пробы наблюдается в виде неправильных зерен самой разнообразной формы (рисунок 6 б).

Таким образом, переработка отхода электротермии с целью снижения техногенной нагрузки на окружающую среду позволяет получить порошки для антикоррозионных покрытий. Испытания фосфатных порошков показали, что возможно получение фосфатных покрытий не уступающих физико-химическим свойствам (адгезия, плотность, прочность на изгиб и др.) цинковым покрытиям. Тем самым, снижаются в четыре раза экономические затраты и расширяются области применения отхода фосфорного производства.

**В четвертом разделе «Эколого-экономическая оценка процесса обжига»** приведены результаты эколого-экономической оценки процесса обжига отхода электротермии. В составе выбросов присутствуют  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $SiF_4$ ,  $MnO$ ,  $Na_2O$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  и непрореагировавшая сода за счет пылеуноса. При проведении обжига рекомендуется использовать сухую очистку (циклон ЦН-15) в абсорбере для уменьшения объема выбросов на выходе.

Для оценки эффективности технологий были проведены расчеты по определению платы за загрязнение окружающей природной среды для существующей и предлагаемой технологий. Плата за загрязнение окружающей среды по существующей технологии (плата за размещение и хранение отхода на территории предприятия и плата за загрязнение атмосферы) составила 1025257,14 тенге в год. Плата за загрязнение окружающей среды по предлагаемой технологии, т.е. утилизации феррофосфора методом обжига в шахтной печи с получением порошков для антикоррозионных покрытий составила 52089 тенге в год.

Результаты сравнительной оценки платы за загрязнение окружающей среды для существующей и предлагаемой технологий показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Плата за загрязнение в окружающей среды для существующей и предлагаемой технологий

Плата за загрязнения окружающей среды	По существующей технологии	По предлагаемой технологии
Плата за загрязнение атмосферного воздуха, тг/год	87457,14	52089
Плата за размещение и хранение отхода на территории предприятия, тг/год	937800	отправляется на переработку
Итого	1025257,14	52089

Из таблицы 3 следует, что экологическая эффективность равна:

$$\Delta = 1025257,14 - 52089 = 973168,14 \text{ тг/год}$$

Таким образом, предлагаемая технология с эколого-экономической точки зрения в 20 раз эффективней, чем существующая.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации изложены научно-обоснованные технологические и экологические разработки по обезвреживанию отходов фосфорного производства, обеспечивающие решение важных научно-практических задач для эффективного и экологически приемлемого обезвреживания отходов на предприятии.

Основные выводы заключаются в следующем:

1. Проведены исследования, направленные на изучение оценки воздействия ЖФ ТОО «Казфосфат» на окружающую среду, характеристики отходов производства и потребления, даны результаты исследований по переработке феррофосфора.

2. Выполнен физико-химический анализ твердых фаз, образующихся в процессе обжига отхода электротермии с содой. Методами термодинамического, рентгенофазового, термографического, кристаллооптического и ИК-спектроскопического анализов выявлено на начальных стадиях протекание окислительных процессов с образованием в промежуточной стадии активного пентаоксида фосфора, который взаимодействует далее в одну макростадии с содой с образованием конечного продукта – тринатрийфосфата. Установлена последовательность, из которой складывается суммарная реакция обжига.

3. Методом моделирования многофакторного эксперимента процесса обжига получено обобщенное уравнение, описывающее влияние различных факторов на степень окисления фосфора, анализ которого позволил оптимизировать процесс. В этих условиях степень окисления фосфора составила 98%.

4. Испытания обжига гранулированной шихты отхода электротермии с содой с применением шахтной печи непрерывного действия подтвердили данные лабораторных исследований. Процесс обжига в шахтной печи протекает с достижением высоких технологических показателей (степень окисления фосфора 98%, тепловой КПД - 78%, отсутствие пылевыноса и вредных выбросов, полнота реагирования компонентов шихты). Применение шахтной печи и легкоплавких добавок позволило снизить температуру обжига отхода электротермии до  $760^{\circ}\text{C}$ , в то время как процесс окислительного спекания фосфидов железа по известным в литературе методам проводится при температурах  $900 - 1100^{\circ}\text{C}$ .

5. Испытания фосфатных порошков показали, что возможно получение фосфатных покрытий из отхода электротермии, не уступающих, а по отдельным физико-химическим свойствам (адгезия, плотность, прочность на изгиб и др.) превосходящих цинковые покрытия.

6. Расчет экологической эффективности от внедрения технологии переработки отхода электротермии с получением антикоррозионных покрытий

составил 973168,14 тг/год, что с эколого-экономической точки зрения в 20 раз эффективней, чем существующая.

**Оценка полноты решения поставленных задач.** Поставленная цель достигнута, и задачи исследований решены. Результаты исследований доведены до внедрения, что подтверждает достоверность основных положений и выводов.

**Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов.** По результатам опытно-промышленных испытаний переработки отхода электротермии разработаны эколого-технологические основы снижения негативного воздействия на окружающую среду, рекомендуется внедрять на предприятиях фосфорной промышленности, для включения в программы учебных курсов в технических ВУЗах по инженерно-экологическим специальностям.

**Оценка технико-экономической эффективности внедрения.** Эколого-экономический анализ технологической схемы утилизации и обезвреживания отходов фосфорного производства показал, что экологическая эффективность переработки отхода электротермии составит 973168,14 тг/год; экономическая эффективность по калькуляции себестоимости более 2,5 млн.тг/год.

**Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в этой области.** Обзор литературных данных, патентный поиск, результаты теоретического и опытно-промышленных исследований свидетельствуют о том, что выполненная работа – разработка экологически чистой технологии утилизации и обезвреживания отхода электротермии соответствует современному научно-техническому уровню, подтверждена патентом РК.

## **СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1 Уалиева З.У. Мировой опыт управления отходами: тезисы докл. VIII Международной научно-технической конференции «Новое в безопасности жизнедеятельности». – Алматы, 2006. – С. 321-328.

2 Уалиева З.У. Методы переработки феррофосфора – побочного продукта электротермического производства // Вестник КазНУ имени Аль-Фараби. – Алматы, 2007.–№4 (48). –С.141-145.

3 Уалиева З.У., Аль-Фараби Мадиджан, Казова А.М. Исследование процесса термообработки материалов// Научно-технический сборник «Новости науки Казахстана». – Алматы, 2008. – №3. –С.57-60.

4 Тлебаев М.Б., Уалиева З.У., Казова А.М. Изучение термодинамических свойств и кинетических параметров фосфатно-карбонатных систем//Научный сборник Бухарского государственного университета. – Узбекистан, 2008. – №1.–С.71-77.

5 Тлебаев М.Б., Уалиева З.У., Казова А.М. Термодинамический анализ и моделирование процесса обжига сплава фосфидов железа // Вестник ВКГТУ имени Д. Серикбаева. – Усть-Каменогорск, 2008.–№3. – С.49-53.

6 Уалиева З.У., Казова Р.А., Аль-Фараби Мадиджан., Нурабаев Б.К.,



Асылбекова Б.К. Изучение процесса обжига техногенных материалов// Научно-производственный журнал «Экология и промышленность».– Харьков, 2008. – №4. – С.40-42.

7 Уалиева З.У. Термохимическая обработка шихты феррофосфора с содой// Академический вестник.– Кривой рог, 2008. – №21-22.–С. 84-88.

8 Тлебаев М.Б., Казова А.М., Уалиева З.У. Моделирование термографического исследования шихты феррофосфора с содой// Тезисы докл. Международной научно-практической конференции «Экологическая безопасность урбанизованных территорий в условиях устойчивого развития». – Астана, 2008.–С.258-263.

9 Уалиева З.У. Разработка экологически чистой технологии обезвреживания и утилизации сплава фосфидов железа // Вестник ВКГТУ имени Д. Серикбаева. – Усть-Каменогорск, 2008.–№3. – С.53-56.

10 Уалиева З.У., Нуркеев А.С. Получение неорганических соединений способом переработки сплава фосфида железа// Вестник КазНУ имени Аль-Фараби. – Алматы, 2008.–№4 (48). – С.155-160.

11 Уалиева З.У., Казова А.М., Аль-Фараби Мадиджан., Асылбекова Б.К. Технологические основы переработки фосфорсодержащего сырья: тезисы докл. Международной научно-технической конференция «Роль университетов в создании инновационной экономики». – Усть-Каменогорск, 2008.– С.448-450.

12 Уалиева З.У., Нуркеев А.С. Актуальность переработки отходов фосфорного производства (сплава электротермии) с получением антикоррозийных покрытий // Научно-технический сборник «Новости науки Казахстана». – Алматы, 2008. – №4. – С.31-37.

13 Тлебаев М.Б., Уалиева З.У., Нуркеев А.С. Изучение процесса обжига шихты сплава электротермии с содой // Вестник КазНУ имени Аль-Фараби. – Алматы, 2008.–№4 (48). – С.150-155.

14 Уалиева З.У., Нуркеев А.С. Физико-химические основы обжига шихты сплава электротермии//Вестник ВКГТУ имени Д. Серикбаева. – Усть-Каменогорск, 2008. – №4. – С.35-40.

15 Уалиева З.У. Исследование процесса обжига шихты сплава фосфидов железа с содой с целью утилизации отходов фосфорного производства // Научно-производственный журнал «Экология и промышленность». – Харьков, 2009. – №4. – С.96-98.

Уалиева Зарина Уалиевна

## ФОСФОР ӨНДІРІСІНДЕГІ ҚАЛДЫҚТАРДЫ ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУДЫҢ ЭКОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

25.00.36 – «Геоэкология» мамандығы бойынша

### ТҮЙІН

**Жұмыстың өзектілігі.** Қазіргі уақытта фосфор өндірісінің қарқынды жұмыс істеуі нәтижесінде өндіріс қалдықтары түзеледі. Олар қалдық сақтағыш қоймада жинақталып, қоршаған ортаға зиянды әсерін тигізуде. Осыған байланысты фосфор қалдықтарын залалсыздандыру мақсатында өндіріс тиімділігін жоғарылатып, олардан антикоррозиялық заттар алу өзекті мәселе болып табылады. Бір тонна фосфордың дайын өнімін алу жағдайында электротермиялық өңдеу кезінде түзілетін 0,2 т. қалдықтың құрамындағы фосфор 15-28% құрайды. Сондықтан да фосфор өндірісі қалдықтарын өңдеу мәселесі ғылыми қызығушылық тудырады. Қоршаған ортаның қалдықтармен зияндылығын төмендету мақсатында, залалсыздандыру бағытында міндеттерді шешу үшін электротермиялық қалдықтардың экологиялық өңдеу технологиясын жасау.

Диссертациялық жұмыста электротермиялық өңдеу қалдықтары – феррофосфорды зиянсыздандырып, олардан антикоррозиялық қаптамаға қолданылатын ұнтақ алу мәселелері қарастырылған. Электротермиялық қалдықтан алынған антикоррозиялық ұнтақты сынау нәтижесінде кейбір физико–химиялық қасиеттерінің (адгезия, тығыздығы, ию беріктілігі) мырыш қаптамасынан артықшылығы жоғары.

«Казфосфат» ЖШСнің өнеркәсіп қалдықтарының қоршаған ортаға әсерін бағалау және феррофосфорды өңдеудің эколого-экономикалық шешімдері зерттеу нәтижесінде қолданылады. Сонымен бірге феррофосфорды өңдеу технологиясын жасау зерттеу жұмысының негіздері болып табылады. Жұмыстың мәні әлемнің тәжірибелердің мен жеке зерттеулер нәтижелері көрсеткендей, феррофосфорды өңдеудің жаңа технологиясын жасау бағытында фосфор өндірісі қалдықтарын залалсыздандырып, техногенді қалдықтардың қоршаған ортаға зияндылығын төмендету болып табылады. Сондықтан фосфидтерді өңдеу және зиянсыздандыру аса өзекті мәселеге айналып тұр.

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты.** Қоршаған ортаны қалдықтардың зиянды әсерін төмендету үшін фосфор өндірісі қалдықтарын зиянсыздандырып, олардан неорганикалық материал мен антикоррозиялық қаптама ұнтағын алу.

**Жұмыс идеясы.** Феррофосфорды электротермиялық жағдайда өңдеу тәсілінің ғылыми және технологиялық негізін зерттеп жасау, үрдісінен антикоррозиялық қаптамалар алу және экологиялық эффективтілігін анықтау.

**Зерттеу әдістері.** Ұнтақты өнімдердің кристалды анализін үлкен зерттеу микроскобында Ni және поляризациялық МИН - 8 микроскопта имерсионды әдіспен зерттелген.

Жарықтың шағылу коэффициентін имерсиялық сұйық үлгілер көмегімен ИРФ-22 тексерілген рефрактомерлерде анықталған.

Рентгенофазалық анализді ДРОН-1 қондырғысында ұнтақ және мыс антикатоды әдісімен,  $K\alpha$  - шағылуы,  $Ni$  - никельфильтірімен сүзілуі мен анықталған. Шағылудың интенсивтігін он балды шкаласымен бағаланған.

Инфракқызыл спекторларының түзілуі – UR-20 400–4000 см облысында спектрфотометр көмегімен жазылған. Үлгілерді дәрі түрінде бромды калиймен престеп жасаған.

**Ғылыми жаңалық.** Фосфор өндірісі қалдықтарын зиянсыздандырып, олардан антикоррозиялық қаптама ұнтағын алынды. Феррофосфордың тотығу үрдісінің ерекшелігі зерттелді, оның жалпылай теңдеуінің матрицалық шартта кинетикалық заңдылықтары анализ арқылы алынды.

**Жұмыстың практикалық мәні.** Феррофосфорды өндіріп фосфор кұрайтын антикоррозиялық ұнтақтардың технологиясы өндірілген. Лабораториялық жабдықтарда зерттеу жұмыстарды өткізілген. ТУ- 113-25-106-88 талаптарына сай сусыз натрий фосфат алынған. ҚР № 22053 «Антикоррозиялық қаптамалар арналған ұнтақ жаналығы» инновациялық патенті алынды.

Зерттеу нәтижелерінің негізінде өндірістікөтәжірибе жағдайында саналып, алынған антикоррозиялық қаптамалардың өндіріс технологиясын енгізу ұсынылды және Қ.И. Сатпаев атындағы ҚазҰТУ «Қолданбалы экология» кафедрасында «Табиғи және қалдықты шикі заттарды комплексті қолдану» дисциплинасында қолданылады.

**Нәтижелерді тікелей қолдануға ұсыныстар және бастапқы берілгендерді жасау.** Диссертацияның негізгі қортындылары тәжірибелік зерттеулерден өтті, олар зертханалық мәліметтерімен нақтыланды. Фосфор өндірісінің қалдығын –феррофосфорды тәжірибелік сынақтан өткен нәтижелерін еске алып, фосфор өндірісінің қоршаған ортаға кері әсерін төмендету жолдарын және эколого-технологиялық негіздерін анықтап, химико-технологиялық өндірістерінде қолдануға болады және жоғары оқу орындарында экология курсы оқыту үшін бағдарламаға енгізуге болады.

**Жасалған диссертацияның ғылыми дәрежесін белгілі еңбектерімен салыстырып технико-экономикалық деңгейін бағалау.** Саладағы әдебиет шолу берілді және инновациялық ҚР патенті алынды, оның деңгейі осы замандағы ғылыми-техникалық дамуына сәйкес. Экологиялық тиімділік мақалалар келесідей: экологиялық эффективтілігі 973168,14 тг/жылына; экономикалық капиталды шығынмен 2,5 млн. тг/жылына кұрайды.

**Zarina Ualiyeva**

**ENVIROMENTAL - TECHNOLOGICAL BASES FOR WASTE  
NEUTRALIZATION OF PHOSPHORIC PRODUCTION**

25.00.36 – Geoecology

**SUMMARY**

**Object of the researches.** Nowadays phosphorus processing industries generate wastes which, occupying large area of fields and factories, create huge landfills and waste storage sites and cause negative environmental impact. In this view, it is essential to increase production performance at the expense of improved existing phosphorus production processes as well rational use and neutralization of phosphoric waste.

It is well known that one ton of ready phosphorus goods produced using electro-thermal method generates 0.2 tons of  $Fe_nP_m$  alloy containing 15-28% of phosphorus. The literature analysis has proved availability of independent patent and research data on methods of processing electro-thermal waste into phosphoric salts. Suggested methods are determined only by different input furnace components, while ferrophosphorus processing is based on unique process i.e. sintering with additives at high temperature in different medium. The data on regular surveys of given aspect are practically unavailable.

The thesis work examined neutralization and use of ferrophosphorus as electro-thermal waste with further production of new materials and powders for corrosion-resistant coatings. Tests of produced phosphate powders have proved potential of obtaining corrosion-resistant coatings from electro-thermal waste, which are of same quality and according to specific physical and chemical properties (such as adhesion, density, bending strength, etc.) are more efficient than zinc coatings. Completed surveys were aimed at conducting an Environmental Impact Assessment of «KazPhosphate Ltd», developing waste generation characteristics of production waste as well as obtaining survey results of ferrophosphorus processing and preparing an environmental & economic estimation of proposed solutions.

As a result, importance of developing ferrophosphorus processing technology has identified the subject of thesis research. The thesis comprised consolidation of world experience and own research results with purpose to develop new ferrophosphorus processing technology, allowing to use and neutralize phosphorous production waste and to reduce technogenic burden of phosphorous productions on natural environment. Application of proposed environmentally clean technology of ferrophosphorus processing will allow both to improve environmental conditions on the whole and to reduce the areas occupied by landfills and electro-thermal waste storage sites within the industrial areas. Moreover, given technology will help to prevent environment impact from waste dumping and storage within the boundaries of the factory.

The thesis was prepared in accordance with NIR MON RoK plans in line with the «Production of ceramic powder from technogenic raw materials of phosphorous industry» program, 0102 RK 00256.

**The purpose of dissertational work** is to develop environmentally clean technology of neutralization and use of phosphorous production waste and produce powders for corrosion-resistant coatings and reduce negative environmental impact of waste.

**The basic idea of the work** is to establish environmental basis of processing and use of phosphorous production waste, provide theoretical justification of electro-thermal waste roasting and producing phosphorus containing salts and corrosion-resistant coating in thermolytic conditions as well as conduct an environmental impact assessment.

**Methods of researches.** The thesis covered methods of simulating multi-factor process experiment and methods of physical & chemical analysis, such as X-ray, thermo-graphical, crystal optical analysis and IR spectroscopy.

**Scientific novelty.** assumes developing environmental technology of utilization and use of electro-thermal waste and completed simulation, in which explicit function is based on correlation analysis describing the influence of various factors on the oxidation of phosphorus, and helping to reveal optimum regime characteristics of reducing negative environmental impact; studied kinetic regularities of electro-thermal waste roasting process, which helped to obtain kinetic curves at different temperatures.

**Practical importance** of the work is development of environmentally clean technology as an option to use and neutralize electro-thermal waste to further produce powders for corrosion-resistant coatings. Pilot tests were carried out and reports of introducing corrosion-resistant coatings technology were prepared. The "Powder for corrosion-resistant coatings» invention patent of the RoK № 22053 as of 10.26.2009 was awarded. The thesis results have been incorporated in the educational process of the Department of Applied Ecology at KazNTU named after Satpaev K.I.

**Preparation of recommendations and input data for specific use of results.** Based on results of electro-thermal waste processing pilot tests, environmental and technological principles of reducing negative environmental impact were developed, recommendations to introduce in phosphate industries were provided and research results were incorporated in educational programs of technical institutions for engineering and environmental disciplines.

**Assessment of technical & economic efficiency of implementation.** Environmental and economic analysis of the process diagram of utilization and neutralization of phosphorus production waste has shown that environmental efficiency of electro-thermal waste will be 973168.14 tenge / year, and economic effectiveness based on cost calculation exceeds 2.5 mln. tenge / year.

Подписано в печать 14.05.2010г.  
Формат 60x84/16. Печать KYOCERA.  
Усл.печ.л.1,1  
Тираж 100 экз. Заказ 295

---

Типография ТОО «Копир&Ка»  
050022, г.Алматы, пр-т Абая, 36  
т: 2-606-300; 2-606-400

