### The Kazakh national technical university of a name of K.I.Satpaeva

The compositions with anion and cation active surfactants for the corrosion protection of steel is investigated. It is shown, that the degree of the protection of the composition depends on the nature and on the order of spreading of surfactants, durability of adsorption film depends on the adsorption energy of inhibitor molecules on the metal surface and permeability of the film depends on the structure of nonpolar part of inhibitor molecules.

УДК 661.623.63

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИЧНЫХ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ БЕЗОТХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ МЕЛИОРАНТОВ

Танашева М.Р., Бейсембаева Л.К., Калабаева М. К., Омаров А.Т., Сулейманова Ф.Г.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

Впервые проведено экспериментальное обоснование возможности переработки фосфор и борсодержащих отходов для получения нового класса минеральных удобрений - химических мелиорантов. Установлено, подбор оптимальных условий регенерационной сорбции фосфат: борат - ионов на фосфогитсе при варьировании соотношения фосфорборсодержащая сточная вода и рН водного раствора.

Как известно наиболее перспективной отраслью промышленного производства для Республики Казахстан является производство минеральных удобрений и связанная с ней утилизация жидких и твердых отходов. Если раньше одним из главных приоритетов эффективности выпуска продукции являлось повышение качества и снижение затрат на производство, то в настоящее время одним из определяющих факторов становится охрана окружающей среды и экологическая безопасность. При этом задача обеспечения значительного снижения ресурсов- и энергоемкости производства конечной продукции тесно связаны с многократным уменьшением антропогенного воздействия на природную среду и среду обитания человека.

Необходимо отметить то, что уровень загрязнения окружающей среды промышленными бор и фосфорсодержащими отходами, несмотря на значительное сокращение производств, остается достаточно высоким. При этом фосфор-, борперерабатывающие предприятия имеют ресурсоемкие технологии, морально и физически устаревшее оборудование, загрязняющие не только рабочие места, но и окружающую среду. Наряду с этим на этих предприятиях отсутствует рациональный комплексный подход к переработке отходов направленные на понижение выделения газообразных веществ в атмосферу. К тому же возле фосфор- и борперерабатывающих отраслей накоплено большое количество накопителей жидких и твердых отходов, которые служат мощными техногенными источниками загрязнения природной среды.

В связи с этим, вышеуказанные обстоятельства предопределяют направление решения научной проблемы по утилизации отходов в отраслях по производству комплексных минеральных удобрений - аддуктов.

В настоящей работе приведены результаты укрупненных лабораторных и полупромышленных испытания способа получения нового типа комплексных удобрений аддуктов — мелиорантов на основе отходов ЦЗЛ "Завод минеральных удобрений" г.Тараз. В качестве исходного сырья были взяты фосфорсодержащие осветленные сточные воды производства аммофоса со средним содержанием пентаоксида фосфора 18600 мг/дм<sup>3</sup>.

Фосфогипс также взят с производства аммофоса.

Технологическая последовательность в процессе укрупненных лабораторных испытаний способа получения аддукта-мелиоранта из промышленных отходов осуществлялась в следующем порядке: смесь твердых отходов и некондиционных руд (фосфогипс, борогипс, полигалит) растирали и перемешивали до однородного состояния при соотношении  $\Phi\Gamma$ :  $\Gamma$  или  $\Phi\Gamma$ :  $\Gamma$ 0 или  $\Gamma$ 1 или  $\Gamma$ 2 или  $\Gamma$ 3 втем загружали в реактор.

В реактор одновременно подавали фосфорсодержащую сточную воду и маточные борсодержащие растворы с определенным значением рН раствора. Температура процесса оставалась комнатной, соотношение Т:Ж поддерживалось равным 1:300. Отбор проб для анализа в течение всего технологического процесса осуществлялось через специальные пробоотборочные устройства.

Анализ полученных данных свидетельствует, что основные показатели процесса очистки сточных вод от фосфат-ионов соответствуют лабораторным. Показано, что в области кислых растворов (pH=1,8-4,5) степень извлечения  $P_2O_5$  в фазу сорбента не превышает 40,5%. Далее, по мере роста pH раствора переход  $P_2O_5$  в твердую фазу повышается до 96,8-97,1%.

Установлено, что остаточное количество  $P_2O_5$  также вполне удовлетворительное. Так, промышленные фосфорсодержащие растворы с  $26100\text{-}46700 \text{ мг/дм}^3$   $P_2O_5$  можно очистить до содержания фосфат-ионов в сточной воде до 1044-1354 мг/дм<sup>3</sup>, т.е. произвести почти количественную очистку, степень очистки составляет 96,0-97,1 %.

Далее нами проведено изучение состава твердых фаз аддуктов-мелиорантов в анализируемых системах, путем определения в полученных продуктах общей  $P_2O_5$ , также цитратно- и воднорастворимой формы  $P_2O_5$ . При этом сравнение общей  $P_2O_5$  и усвояемой  $P_2O_5$  подтверждает о том, что вся фосфатная часть полученных аддуктов хорошо растворима в нитрате аммония. Это свидетельствует о хорошей усвояемости растениями синтезированных CaMgPB-содержащих аддуктов-мелиорантов.

В результате проведенных укрупненных лабораторных испытаний разработана принципиальная технологическая схема получения аддуктов - мелиорантов на основе жидких и твердых отходов фосфор и борперерабатывающей промышленности.

По предполагаемой технологии предусматривается оборотный цикл водоснабжения и гидроудаление твердых фаз.

Твердые отходы (фосфогипс-борогипс, фосфогипс-полигалит) предварительно подвергаются дроблению до однородного состояния, перемешиваются при соотношении составов 1:1 для получения суспензии и подаются в реактор. Одновременно в реактор подается смесь промышленных фосфор и борсодержащих сточных вод, соотношение твердой фазы к жидкой, также соответствует оптимальной и равной Т:Ж = 1:300.

В реакторе за счет усиленного перемешивания исследуемых компонентов происходит интенсивная конверсия фосфогипса в дикальцийфосфат и в другие питательные продукты, исходя из состава взятых сорбентов.

При этом основным процессом является получение дикальцийфосфата (60-70%) по схеме:

HPO
$$_4^{-2}$$
 + Ca $_4^{-2}$  → СаНРО $_4$ ↓ из фосфорсодержащей из сорбента аддукты сточной воды

Осадок аддуктов-мелиорантов после центрифугирования подвергается сушке в сушильном барабане. Пыль, после сушильного барабана, улавливается на 1-ой стадии в циклонах и далее в скрубберах мокрой очистки. Вода после мокрой очистки возвращается в гидролаток, а уловленная пыль присоединяется к готовому продукту. Описанный выше процесс хорошо объясним. Как отмечалось раннее, ионы  $SO_4^{2-}$  при создании определенных условий могут изоморфно замещаться на дигидрофосфат-ионы  $HPO_4^{2-}$  по двум причинам: близость ионных радиусов

 $(r_{SO_4^{2-}}=2,95\cdot10^{-10}; r_{HPO_4^{2-}}=3,00\cdot10^{-10})$  разница в произведениях растворимости образующихся соединений:

 $\Pi P_{\text{CaSO4}} = 9,1 \ 10^{-6} \qquad \Pi P_{\text{(H2PO4)2}} = 1 \ 10^{-3}$ 

 $\Pi P_{\text{CaHPO4}} = 2.7 \cdot 10^{-7}$   $\Pi P_{\text{Ca3(PO4)2}} = 2.0 \cdot 10^{-29}$ 

Практическая реализация в технологических процессах представленных уравнений приводит к регенерации сульфата кальция в дикальцийфосфат: как было показано ранее:

$$CaSO_4 + HPO_4^{2-} \leftrightarrow CaHPO_4 + SO_4^{2-}$$

Это связано с тем что, в щелочной среде в сточной воде образуются ионы HPO  $_4^{2-}$  за счёт протекания реакции:

$$H_3PO_4^- + 2OH^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$$

Результатами классического химического анализа и физико-химическое изучение твёрдых фаз (ИК,РФА,ДТА) показано, что составы полученных аддуктов –мелиорантов полностью подтверждают образование до 60-70% дикальцийфосфата и в зависимости от состава сорбента (добавка борогипса или полигалита) в твердой фазе обнаружено и другие фосфатно-боратные соединения: Ca(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, MgHPO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и др.

Таким образом, полученные результаты по физико-химическому анализу твердых фаз аддуктов-мелиорантов свидетельствуют о содержании в нем следующих соединений:  $CaHPO_4$ ,  $Ca(BO_2)_2$  и  $CaSO_4$ . Причем содержание фосфора и бора в продукте вполне соответствует по составу борсуперфосфату. Учитывая достаточно большое количество кальция, магния, калия в синтезированном продукте его вполне можно рекомендовать в качестве кальцийсодержащего химического мелиоранта для мелиорации кислых и солончаковых почв. Причем, как указано выше, полученный аддукт-мелиорант содержит необходимые для растений микроэлементы магний, калий, бор.

## Литература

1. Tanasheva M.R., Toregozhina Zh.R., Omarov A T Recycling of boron and phosphorus containing wastes into Fertilizers is one of best ways of protection of environment. // Избр. тр. межд. симпозиума, посвященного 100-летию со дня рождения академика А.Б.Бектурова.

Алматы, 2001. - С. 306-31

- 2. Tanasheva M.R. The problems of phosphorus and Boroncontaining Industrial Waste Water Utilization" "International Earth Sciences Colloquim on the Aegean Region Izmir Turkey 25-29 September 2000. P.129-134 .
- 3. Танашева М.Р. Торегожина Ж.Р., Бейсембаева Л.К., Омаров А.Т. Химикоэкологические и эколого-экономические проблемы очистки промышленных сточных вод от бора // Наука и техника Казахстана. Научный журнал Павлодарского государственного университета имени С.Торайгырова. – 2006.- № (3). - С. 95-97.
- 4. Танашева М.Р., Торегожина Ж.Р., Омаров А.Т. Химические аддукты мелиоранты на основе отходов фосфор и борперерабатывающей промышленности // Международная конференция по ф/х анализу, г. Пермь, Пермьский университет, 5-6 июля 2010.-С.300.
- 5. Tanasheva M.R. Toregozhina Zh.R. Suleymenova O.Ya. Phase anl extraction equilibria in the systems inorganic acid –water-amides jf carbonic acids # International Journal of Biology and Chemistry # I (2010) P. 39-42.
- 6. Авторское свидетельство № 903 Способ получения фосфорномагниевого удобрения . Танашева М.Р., Казымбетова М.С., Смагулова Д.А., Бостанова Э.К / Опубл. от 24.02.93,
- 7 . Авторское свидетельство № 14319 Способ получения фосфорного удобрения с бором . Танашева М.Р., Торегожина Ж.Р., Омаров А.Т. / Опубл. 18.07. 2002.
- 8. Инновационный патент № 21210 -Способ получения дикальцийфосфата .Танашева М.Р, Омаров А.Т. Опубл.15.05.2009.,бюл .№5

## ХИМИЯЛЫҚ МЕЛИОРАНТ АЛУДАҒЫ ЭКОЛОГИЯЛЫ ЭНЕРГИЯ ҮНЕМДЕУШІ ҚАЛДЫҚСЫЗ ТЕХНОЛОГИЯНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

## Танашева М.Р., Бейсембаева Л.К., Калабаева М. К., Омаров А.Т., Сулейманова Ф.Г.

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті

Алғаш рет минералды тыңайтқыштың жаңа класы — химиялық мелиоранттар алу үшін фосфор және бор құрамды қалдықтарды қайта өңдеудің мүмкіндіктеріне тәжірибелік негіздеу жүргізілді. Фосфогипстегі фосфат : борат иондарының регенерациялық сорбциясының тиімді жағдайы фосфор-бор құрамды ағын су және сулы ерітінді рН-ның қатынастарының теңесуі кезінде белгіленді.

# PHYSICAL AND CHEMICAL FOUNDATIONS OF ECOLOGICAL AND ENERGY SAFE NON-WASTING TECHNOLOGIES OF RESEAVING OF CHEMICAL MELIORANTS.

Tanasheva M.R., Beisembaeva L.K., Kalabaeva M.K., Omarov A.T., Suleymanova F. G.

Al-Farabi kazakh national university

For the first time is made experimental substantiation of posibility of phosphorus and borium containing wastes processing for the reseaving of a new classe of mineral fertilizers- chemical meliorants. It is defined, that selection of optimum conditions of phosfat regenerating sorbtion: borat- ions on phosphogypsum at changing of parity of phosphorus and borium containing waste water and water polution pH.

УДК 669.168;541.126

# САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАРГАНЦА

Касымбекова. Д.А., Тюменцева О.А., Сабаев Ж..Ж.

### Институт проблем горения

Показано, что использование в качестве восстановителя силумина приводит к высокой степени извлечения марганца из монооксида марганца, так как в CB-синтезе с восстановительной стадией принимают участие оба компонента силумина, как алюминий, так и кремний. Предварительная активация восстановителя позволяет провести процесс при температуре печи  $750-800\,^{0}C$ . В работе металлотермическим методом в режиме CBC получен металлический марганец.

В настоящее время СВС-металлургия – как одно из наиболее эффективных для практики направлений, имеет большие перспективы развития и значимые достижения. Многие технологические процессы в металлургии основаны на использовании экзотермических окислительно-восстановительных реакциях между компонентами шихтовой смеси и представляют собой процесс технологического горения.

В работе исследована возможность получения металлического марганца восстановлением монооксида марганца в режиме СВС с использованием активированного силумина в качестве восстановителя [1].

Чистый марганец используют в небольших количествах при получении алюминиевых и других сплавов, до 20 % марганца содержится в специальных сплавах типа манганин. Марганец применяют также для создания антикоррозионных защитных покрытий на