

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және Биологиялық технологиялар институты

(институт атауы)

Химиялық процесстер және өнеркәсіптік экология кафедрасы

(кафедра атауы)

Ыдырышева Сәулет Кәрімбекқызы

(білім алушының аты жөні)

Қазақстанның табиғи және техногенді шикізат негізінде жаңа Si-P-тыңайтқыштарды алу

және қасиеттерін зерттеу

(магистрлік диссертация тақырыбы)

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Мамандығы 6М072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

Мамандық шифрі және атауы

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және Биологиялық технологиялар институты
(институт атауы)

ӘОЖ 665.622.43.046.6-52 (043)

Қолжазба құқығында

Ыдырышева Сәулет Кәрімбекқызы

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ


Диссертация атауы

Қазақстанның табиғи және техногенді шикізат негізінде жаңа Si-P-тыңайтқыштарды алу және қасиеттерін зерттеу

Дайындау бағыты

6M072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы
Мамандық шифрі және атауы

Ғылыми жетекші,
тех.ғыл. кандидаты, доцент
(ғылыми дәрежесі, атауы)




Қолы Аты жөні
" 03 " тамыз 2020 г.

Ш.Н. Кубекова

Қолы

Аты жөні

Пікір беруші,
хим.ғыл. докторы, профессор
(ғылыми дәрежесі, атауы)




Қолы Аты жөні
" 07 " тамыз 2020 г.

Б.С. Селенова

Қолы

Аты жөні

Норма бақылаушы,
тех.ғыл. кандидаты, доцент
(ғылыми дәрежесі, атауы)




Қолы Аты жөні
" 27 " шілде 2020 г.

Ш.Н. Кубекова

Қолы

Аты жөні

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
«Химиялық процесстер және өнеркәсіптік экология»
кафедрасының меңгерушісі
(кафедра атауы)
тех.ғыл. кандидаты, доцент
(ғылыми дәрежесі, атауы)



Қолы Аты жөні
" 10 " тамыз 2020 ж.

Ш.Н. Кубекова

Қолы

Аты жөні

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты
Химиялық процесстер және өнеркәсіптік экология кафедрасы

6M072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

БЕКІТЕМІН

«Химиялық процесстер және
өндірістік экология» кафедрасының
менгерушісі

(кафедра атауы)

тех.ғыл. кандидаты, доцент

(ғылыми дәрежесі, атауы)

Қолы

Ш.Н. Кубекова

Аты жөні

“ 10 ” тамыз 2020 ж.

Магистрлік диссертация орындауға
ТАПСЫРМА

Магистрант: Ыдырышева Сәулет Кәрімбекқызы

Тақырыбы: Қазақстанның табиғи және техногенді шикізат негізінде жаңа Si-P-тыңайтқыштарды алу және қасиеттерін зерттеу

Университет Ректорының 2018 жылғы " 31 " 10 №1226-м бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2020 жылғы " 6 " тамыз

Магистрлік диссертацияның бастапқы берілістері: әдеби шолу және ғылыми-зерттеу практикасы.

Магистрлік диссертацияда қарастырылатын мәселелер тізімі

а) бастапқы материалдар мен зерттеу нысандарынан зерттеу жұмысы үшін қажетті тиімді шикізаттар мен қалдықтарды таңдау;

б) құрғақ және сулы әдіс көмегімен механикалық активтендіру жолымен компоненттердің әр түрлі массалық қатынастарында және түрлі ұсақталу уақытында жаңа Si-P-тыңайтқыштардың түзілу процесінің артықшылықтарын зерттеу;

в) құрғақ әдіс арқылы механикалық активтендіру жолымен диірменнің түрлі айналу жиілігінде жаңа кремнефосфатты тыңайтқыштардың түзілуін зерттеу;

г) сулы әдіс көмегімен механикалық активтендіру жолымен пайда болған Si-P-тыңайтқыштардың компоненттерінің массалық қатынастары мен сұйық реагенттің табиғатына әсерін зерттеу.

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс): Жоқ

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер:

1. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Амосова Я.М. Влияние кремниевых удобрений на растения и почву //Butlerov Communications, 2015. – Vol.43. – N 9, P.17-25.





2. Bocharnikova E.A., Matichenkov V.V. Influence of plant associations on the silicon cycle in the soil-plant system//Applied Ecology and Environmental Research. - 2012. V.10 (4). - P.547-560.

3. Гольева А.А. Биогеохимия аморфного кремнезема в растениях и почвах // Почвы, биогеохимические циклы и биосфера. / Под. ред. Н.Ф. Глазовского. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2004. С. 137–159.

КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу жүргізу	10.01.2020	орындалды
Зерттеу нысандары, материалдар және талдау жүргізу әдістері	20.05.2020	орындалды
Зерттеу нәтижелері	25.05.2020	орындалды
Қорытынды	26.06.2020	орындалды

Аяқталған магистрлік диссертация бөлімдеріне кеңесшілер мен норма бақылаушының қойған қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Зерттеу жұмысы бойынша нысандар және материалдар таңдау нәтижесі	Кубекова Ш.Н. т. ғ. канд., доцент	11.06.2020	
Тиімді нысандар мен материалдарға жүргізілген анализдер нәтижесі	Кубекова Ш.Н. т. ғ. канд., доцент	11.06.2020	
Алынған тыңайтқыштарды далалық сынақтарда бақылау нәтижесі	Кубекова Ш.Н. т. ғ. канд., доцент	17.06.2020	
Норма бақылаушы	Кубекова Ш.Н. т. ғ. канд., доцент	27.07.2020	

Ғылыми жетекші



(қолы)

Ш.Н. Кубекова

(аты жөні)

Тапсырманы орындауға алған білім алушы



(қолы)

С.К. Бдырышева

(аты жөні)

Күні

" 31 " қазан 2018 ж.

АНДАТПА

Диссертация 48 беттен, 18 суреттен, 10 кестеден және 44 дереккөзден тұрады.

Негізгі сөздер: кремний құрамды байыту қалдықтары, фосфорит, кремнийфосфатты тыңайтқыштар.

Зерттеу немесе даярлау нысандары: Пустынное және Думан-Шуак кен орындарының алтын сульфитті кремний құрамды байыту қалдықтары мен Қаратау фосфориттері

Жұмыстың мақсаты: механикалық әсер ету жағдайларына байланысты күрделі кремний-фосфатты жүйелердегі механохимиялық үрдістердің заңдылықтарын зерттеу және құрамында сіңірілетін кремний бар жаңа фосфор тыңайтқыштар алу және оларды талдау.

Жұмыс жүргізу әдістері мен әдіснамасы: Рентгенді-флуоресценттік талдау әдісін қолдану, электронды-зондты талдау, фосфорлы тыңайтқыштардың сіңірілетін формаларын зерттеудің стандартты әдістемелерін пайдалану.

Жұмыс нәтижелері және оның жаңалығы: Қаратау фосфориттерін және Пустынное кен орнының алтын сульфитті кремний құрамды гравитациялық байыту қалдықтарын механохимиялық активтендіру кезінде кремнийфосфорлі өнімдерінің түзілуі зерттелді. Құрғақ және ылғал әдістермен құрамындағы сіңірілетін P_2O_5 формаларының және МХА өнімдеріндегі қол жетімді кремний құрамдастарының компоненттер мен ұсақтау уақытының қатынасына тәуелділігі 10 минут ұсақтау уақытындағы экстремуммен қалдықтар:фосфорит = 0,2:1 кезінде экстремалды сипатқа ие екені анықталды. Фосфор қышқылын сұйық реагент ретінде дымқыл әдіспен МХА қолданғанда фтор МХА өнімдерінің құрамында жоқ екендігі көрсетілді.

Жүргізілген зерттеулердің жаңалығы: Қаратау фосфориттерін және Пустынное кен орнының алтын сульфитті гравитациялық байыту қалдықтарын механохимиялық активтендіру арқылы кремнийфосфорлы тыңайтқыштар алу процесіне әртүрлі факторлардың әсері алғаш рет зерттелген. Құрғақ және ылғалды әдісті қолдана отырып, процестің оңтайлы режимдері мен технологиялық параметрлері белгіленді, бұл өсімдіктермен қол жетімді кремний алуға және құрамында P_2O_5 жоғары мөлшерде болатын фторсызданған өнімдерді алуға мүмкіндік береді.

Экономикалық тиімділігі немесе жұмыстың маңыздылығы : Зерттеулер минералды тыңайтқыштардың жаңа түрлерін алу процесінде инновациялық технологияларды енгізу тұрғысынан теориялық және практикалық маңызды.

АННОТАЦИЯ

Диссертация содержит 48 стр., 18 рисунков, 10 таблицы и 44 источника.

Ключевые слова: кремнийсодержащие отходы обогащения, фосфорит, кремнефосфатные удобрения.

Объекты исследования или разработки: кремнийсодержащие отходы обогащения золотосульфидной руды месторождения Пустынное и фосфориты Каратау.

Цель работы: изучение закономерностей механохимических процессов в сложных кремнефосфатных системах в зависимости от условий механических воздействий и установление путей их направленного регулирования для получения новых фосфорных удобрений, содержащих усвояемый кремний.

Методы или методология проведения работ: использование РФА, электронно-зондового анализа, стандартных методик изучения усвояемых форм фосфорных удобрений.

Результаты работы и их новизна: Исследован процесс образования кремнефосфорных продуктов при механохимической активации фосфоритов Каратау и отходов гравитационного обогащения золотосульфидной руды м.Пустынное сухим и мокрым методами и установлено, что зависимости содержания усвояемых форм P_2O_5 и доступного кремния в продуктах МХА от соотношения компонентов и времени измельчения носят экстремальный характер с экстремумом при времени измельчения 10 минут и соотношения отходы:фосфорит = 0,2:1. Показано, что при МХА мокрым методом с использованием в качестве жидкого реагента фосфорной кислоты фтор в продуктах МХА отсутствует.

Новизна проведенных исследований состоит в том, что впервые исследовано влияние различных факторов на процесс получения кремнефосфорных удобрений механохимической активацией фосфоритов Каратау и отходов гравитационного обогащения золотосульфидной руды м.Пустынное сухим и мокрым методом и установлены оптимальные режимы и технологические параметры процесса, позволяющие получать обесфторенные продукты с высоким содержанием усвояемых форм P_2O_5 и доступного растением кремния.

Экономическая эффективность или значимость работы: исследования имеют теоретическую и практическую значимость в плане реализации инновационных технологий в процессах получения новых видов минеральных удобрений.

ABSTRACT

The dissertation contains 48 pages, 18 figures, 10 tables and 44 sources.

Key words: silicon-containing waste, phosphorite, silicon-phosphate fertilizers.

Objects of research or development: silicon-containing wastes from gold-sulphide ore dressing of the Pustynnoye deposit and phosphorites of Karatau.

Objective: to study the laws of mechanochemical processes in complex silicophosphate systems depending on the conditions of mechanical influences and to establish ways for their directed regulation to produce new phosphorus fertilizers containing assimilable silicon.

Methods or methodology of work: the use of X-ray powder diffraction, electron probe analysis, standard methods for studying digestible forms of phosphorus fertilizers.

Results and their novelty: The process of the formation of silicophosphoric products during the mechanochemical activation of Karatau phosphorites and waste of gravitational enrichment of gold sulfide ore of the Deserted Metro Station by dry and wet methods was studied and it was found that the dependences of the content of assimilated forms of P₂O₅ and available silicon in MCA products on the ratio of components and grinding time are extreme in nature with an extremum with a grinding time of 10 minutes and the ratio of waste: phosphorite = 0.2: 1. It was shown that with MHA by the wet method using phosphoric acid as a liquid reagent, fluorine is absent in MHA products.

The novelty of the studies consists in the fact that for the first time the influence of various factors on the process of obtaining silicophosphate fertilizers by mechanochemical activation of Karatau phosphorites and wastes of gravitational enrichment of gold-sulphide ore from the Desert mines using the dry and wet method was investigated and optimal conditions and technological parameters of the process were established, allowing to obtain defluorinated products with high the content of assimilable forms of P₂O₅ and silicon available to plants.

Cost-effectiveness or work relevance: research has theoretical and practical significance in terms of the implementation of innovative technologies in the processes of obtaining new types of mineral fertilizers.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	9
1 Әдеби шолу	11
1.1 Минералды тыңайтқыштардың әлемдік нарығындағы заманауи үрдістер	11
1.2 Топырақ-өсімдік жүйесіндегі кремнийдің биогеохимиялық айналымы	12
1.3 Кремнийлі тыңайтқыштардың өсімдіктердің өсуіне ықпалы және қоректік элементтермен байланысы	14
1.3.1 Кремнийлі тыңайтқыштардың өсімдіктерге әсері	14
1.3.2 Кремний тыңайтқыштарының фосфатқа әсері	15
1.4 ҚР ауыл шаруашылығы және минералдық тыңайтқыштар өндірісінің қазіргі жағдайы	17
1.5 Белгілі жұмыстардың нәтижелерін талдау	18
1.6 Әдеби шолу бойынша қорытынды	20
2 Зерттеу нысаны, материалдар және талдау жүргізу әдістері	22
2.1 Зерттеу нысандарын таңдау бойынша талдау	22
2.2 Құрғақ және сулы синтез көмегімен тыңайтқыш алу әдісі	23
2.3 P_2O_5 цитратты ерігіштігін анықтау	23
2.4 P_2O_5 суда ерігіштігін анықтау	25
2.5 P_2O_5 жалпы мөлшерін анықтау	26
2.6 P_2O_5 лимонды ерігіштігін анықтау	26
2.7 SiO_2 құрамын анықтау	26
3. Негізгі нәтижелер және оларды талдау	28
3.1 Зерттеу нысандарын таңдау бойынша зерттеу	28
3.2 Құрғақ сулы синтез әдістерімен әр түрлі қатынаста және әр түрлі уақыт шегінде алынған тыңайтқышты зерттеу	35
3.2.1 Құрғақ синтез әдісі	35
3.2.2 Сулы әдіспен тыңайтқыш алу	37
3.3 Тыңайтқыштың далалық сынақтар бойынша нәтижесі	41
ҚОРЫТЫНДЫ	44
ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	46

КІРІСПЕ

Жыл сайын топырақтан қоректік заттардың көп бөлігі шайылып кетеді. Әсіресе топырақ азот, фосфор және калиймен қосылады. Бұл элементтерді топыраққа органикалық және минералды тыңайтқыштар түрінде енгізіп отыру қажет. Ауыл шаруашылығы өнімдерінің өнімділігі көбіне оның химизация деңгейіне, яғни минералды тыңайтқыштарды, өсімдіктерді қорғайтын химиялық заттарды, минералды қосымшаларды пайдалануға тікелей байланысты [1, 2].

Минералды тыңайтқыштар өндірісі химиялық өндірістің маңызды салаларының бірі. Жыл сайын барлық әлемде минералды тыңайтқыштар өндірісі өсіп келеді, осыған байланысты олардың сапасы да құрамындағы қоректік заттардың мөлшерінің көбеюі және физика-химиялық қасиеттерінің жақсаруы есебінен артып келеді. Топыраққа енгізілетін тыңайтқыштың мөлшері мен құрамы ауыл шаруашылығы мәдениетінің түріне және топырақ құрамына тікелей байланысты. Топыраққа қажетті құрамда қоректік заттар бар кешенді тыңайтқышты енгізген уақытта жақсы нәтижеге қол жеткізуге болады. Әсіресе минералды тыңайтқыштарды қарашірік емес, қышқыл топырақ басым жерлерге енгізген тиімді. Мұндай топырақта өнімнің өсуі тыңайтқыштарды аз мөлшерде енгізгеннің өзінде айтарлықтай көрінеді [3].

Бірақ, Қаратау фосфатты кен орындарын ұзақ пайдалану құрамында P_2O_5 бай кендердің қорларының сарқылуына алып келді және қазіргі уақытта қайта өңдеуге негізгі компоненті төмен фосфориттер түседі. Фосфориттердің күрделі құрамы және фосфатты минералдар мен сыйымды жыныстардың жақын физикалық-химиялық қасиеттері байытудың белгілі әдістерін пайдалануға және қажетті сападағы концентраттарды алуға мүмкіндік бермейді. Бұл өз кезегінде дәстүрлі фосфорлы тыңайтқыштар сапасының төмендеуіне және қалдықтардың едәуір мөлшерінің пайда болуына әкеледі.

Бұл жағдайда белгілі бір ғылыми және практикалық қызығушылық өңдеудің реагентсіз тәсілдері, атап айтқанда, фосфат шикізатын механикалық активтендіру. Бұл ретте механохимиялық өңдеуді өткізудің екі жолы бар. Бірінші жол немесе құрғақ әдіс - табиғи фосфориттердің реагентсіз механикалық активтендірілуі (МХА) фосфат затын топырақ ерітінділерінде жеңіл еритін өсімдіктермен сіңірілетін формаларға ауыстыру мақсаты орындалады.

Екінші жол немесе сулы әдіс - сұйық күйінде реагенттерді қоса отырып, фосфатты кенді механохимиялық өңдеу. Сонымен қатар, қатты заттардың механохимиялық активтенуі олардың құрылымының өзгеруімен, фазалық түрленуімен және құрауыштардың ықтимал химиялық түрленуімен қатар жүреді, онда МХА өнімдерінде тек сіңірілетін фосфатты формалар ғана емес, сонымен қатар фосфор, калий, магний сіңімділігін күшейтетін, өсімдіктің өсуі мен алмасу процестеріне әсер ететін кремнийдің қол жетімді өсімдіктерінің пайда болуын болжауға болады; құрғақшылыққа және аязға төзімділікті арттырады және т. б. [1-3].

Зерттеу жұмысының пайдалылығына Қазақстанның табиғи және техногенді шикізаттарының негізіндегі Si-P тыңайтқыштарын зерттеу жатады, ол ауыл шаруашылығы өнімдерінің мөлшерінің өсуі негізінде тыңайтқыштардың тиімділігінің өсуіне септігін тигізеді, сонымен қатар рудалық шикізат өңделетін өндіріс аумақтарындағы экологиялық жағдайдың түзелуіне көмектеседі.

Жұмыстың мақсаты: Қазақстанның табиғи және техногенді шикізаттарының негізінде жаңа Si-P шикізаттарын алу процесін зерттеу.

Зерттеудің практикалық маңыздылығына Қазақстанның табиғи және техногенді шикізаттар негізінде Si-P тыңайтқыштар алуды зерттеу жатады. Бұл тек осы тыңайтқыштар көмегімен ауылшаруашылық өнімдерінің артуына ғана емес, сонымен қатар кенді шикізат өндірілетін аймақтың экологиялық жағдайын жақсартуға көмектеседі.

Зерттеудің негізгі міндеттері:

- бастапқы материалдар мен зерттеу нысандарынан зерттеу жұмысы үшін қажетті тиімді шикізаттар мен қалдықтарды таңдау;

- құрғақ және сулы әдіс көмегімен механикалық активтендіру жолымен компоненттердің әр түрлі массалық қатынастарында және түрлі ұсақталу уақытында жаңа кремнефосфатты тыңайтқыштардың түзілу процесінің артықшылықтарын зерттеу;

- құрғақ әдіс арқылы механикалық активтендіру жолымен диірменнің түрлі айналу жиілігінде жаңа кремнефосфатты тыңайтқыштардың түзілуін зерттеу;

- сулы әдіс көмегімен механикалық активтендіру жолымен пайда болған кремнефосфатты тыңайтқыштардың компоненттерінің массалық қатынастары мен сұйық реагенттің табиғатына әсерін зерттеу;

- сулы әдіспен механикалық активтендірумен түзілген жаңа кремнефосфатты тыңайтқыштардың ұсақталу уақыты мен механикалық әсер ету қуатына қатынасын зерттеу.

- құрғақ және сулы әдіспен алынған кремнефосфатты тыңайтқыштардың құрамын зерттеу;

- тиімді деп танылған жаңа кремнефосфатты тыңайтқыштарды далалық сынақтар бойынша зерттеу.

Бұл магистерлік диссертация № BR05236302 "Өнеркәсіптік өндірістің тиімділігі мен экологиялық тұрақтылығын арттыру үшін жаңа материалдар мен технологияларды құру саласындағы химиялық кластер инновацияларының ғылыми-техникалық негіздемесі» атты бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру негізінде орындалған.

Зерттеу жұмысының нәтижелері Х Халықаралық Беремжанов съездінде тезис түрінде жарияланды: Ыдырышева С.К., Кубекова Ш.Н., Капралова В.И., Ибраимова Г.Т., Анапияев Б.Б. Влияние кремнефосфатного продукта на рост и скороспелость сорго в аридных условиях юго-востока Казахстана/ Тезисы доклада Х Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии. – Алматы, 24-25 октября 2019.

1 Әдеби шолу

1.1 Минералды тыңайтқыштардың әлемдік нарығындағы заманауи үрдістер

Әлемде өндірілетін минералдық тыңайтқыштардың 50-ге жуық түрлері бар және олардың қатарына негізгі қоректік және микроэлементтердің әр түрлі құраамдағы түрлері кіреді. Пестицидтердің түрлері айтарлықтай кең тараған, бүкіл әлем бойынша олардың 700-ге шақты кең қолданылатын және 5000-ға жуық түрлері белгілі. Айта кетерлік жайт, бұл көрсеткіш тез өсіп жатыр [4].

Минералды тыңайтқыштар көбінесе қайта өңдеу өнімдерімен (фосфорлы және калийлі) немесе табиғи газдар (азотты) түрінде ұсынылған. Әдетте оларды өндіру орындары шикізатты өндіру орындарынан алыс емес жерлерде орналасқан. Шикізат базасының біркелкі еместігі минералды тыңайтқыштардың әлемнің барлық бөлігінде өндірілуіне мүмкіндік бермейді. Әлемнің 15 елі бүкіләлемдік аммиак өндірісінің 80%-ын құрайды; фосфор рудаларының өндірісінің 85%-ы әлемнің 7 мемлекетіне тиесілі; әлемдік калий хлоридінің өндірісінің 85%-ы 6 елде орындалады [5].

Фосфорлы тыңайтқыштардың әлемдік қолдану мөлшері соңғы жылдары тұрақты болып отыр – 41,5 млн т шамасында. Фосфорлы тыңайтқыштардың негізгі қолданушылары Қытай, Үндістан, Бразилия және АҚШ (64 %). Егер әлемдік сұраныс динамикасына мән берсек, IFA эксперттерінің бағасы бойынша, фосфорқұрамды минералды тыңайтқыштарды қолдану 2018-2020 жылдары жылына 1,8 %-ға, 45,7 млн т-дан артады. Сонымен қатар, Африкада (жылына 4,4 %), Латын Америкасында (жылына 3 %) және Азияда (жылына 3 %) жоғары өсу қарқыны күтіледі. Бұл өсім тыңайтқыштардың осы тобын қолданудың ұлғаюынан түсетін өнімнің үлкен өсуімен байланысты. FAO болжамдары бойынша минералдық тыңайтқыштарға әлемдік қажеттілік 2018 жылға дейін жыл сайын орта есеппен 1,8% - ға өседі. Азот тыңайтқыштарына сұраныс 1,4% — ға, фосфор — 2,2% - ға, калий-2,6% - ға ұлғаяды [6].

Қазақстанда минералдық тыңайтқыштар өндірісі химия өнеркәсібінің ішкі және сыртқы рыноктарда неғұрлым бәсекеге қабілетті секторы бола отырып, химия өнеркәсібінің 20%-ын құрайды. Минералдық тыңайтқыштарды өндіру Қазақстанның химия өнеркәсібінде ең сұранысқа ие өнеркәсіптердің бірі болып отыр, оның өндірісін жақсарту үшін перспективалы технологияларды әзірлеу және енгізу, дистрибуция арналарын пысықтау қажет [7].

Біздің өркениетте кремний тыңайтқыштарын кең ауқымда пайдалануды бастаудан басқа ешқандай жол жоқ. Кремний тыңайтқыштарын (эрине, басқа топырақ мелиораттарымен, мысалы, компостармен) пайдалана отырып, ауыл шаруашылығы топырақтарының тозуын болдырмауға болады. Тек бұл факт кремний тыңайтқыштарын енгізуді міндеттейді [8].

Кремний өсу қарқындылығы төмен кейбір өсімдіктерге пайда әкеледі. Ол құрғақшылыққа төзімділікті жоғарылатады және кейбір дақылдарда суландыруға жол берілмейтін және өсімдіктің микроэлементтер мен басқа да

металдардың (яғни алюминий, мыс, темір, марганец, мырыш және т.б.) уыттылығына қарсы тұру қабілетін арттыруы мүмкін. Сонымен қатар, кремнийдің беріктігін арттыруға көмектеседі [9]. Кремнийді (Si) қолдану күріштің өнімділігін едәуір арттырып, абиотикалық стрессті, әсіресе құрғақшылықты жұмсартады. 2015 жылы Гонконг, Тханьхоа, Вьетнам университетінің зерттеу фермасында тыңайтқыш және Si енгізудің стандартты тәжірибесінің бес түрлі құрамдағы тыңайтқыштарға, өсу компоненттеріне және өнімділікке, сондай-ақ қоректік заттарға әсерін бағалау үшін далалық эксперимент өткізілді. Нәтижелер Si-ді қолдану астық пен сабанның өсуіне, түсіміне, сондай-ақ өнім компоненттеріне (сыпырғышқа дәндердің саны, тұқымдардың тұндыру жылдамдығы мен 1000 дәннің массасына) айтарлықтай әсер еткенін көрсетті [10]. Ауыл шаруашылығы топырақтарында фосфордың (P) болуы өсімдіктер үшін имобилизацияға және қолжетімділікке байланысты азаяды. Фермерлер құрамында фосфор бар көптеген бейорганикалық тыңайтқыштарды пайдаланады. Осы жаңартылмайтын ресурстың сарқылуы әлем халқының өсуімен бірге фосфорды қысқа мерзімді перспективада шектеулі ресурсқа (келесі 40-400 жыл) айналдырады. Осылайша, оның орнын толтыратын балама қажет. Si-P мобилизациясын арттыру есебінен P тапшылығын азайтады [11].

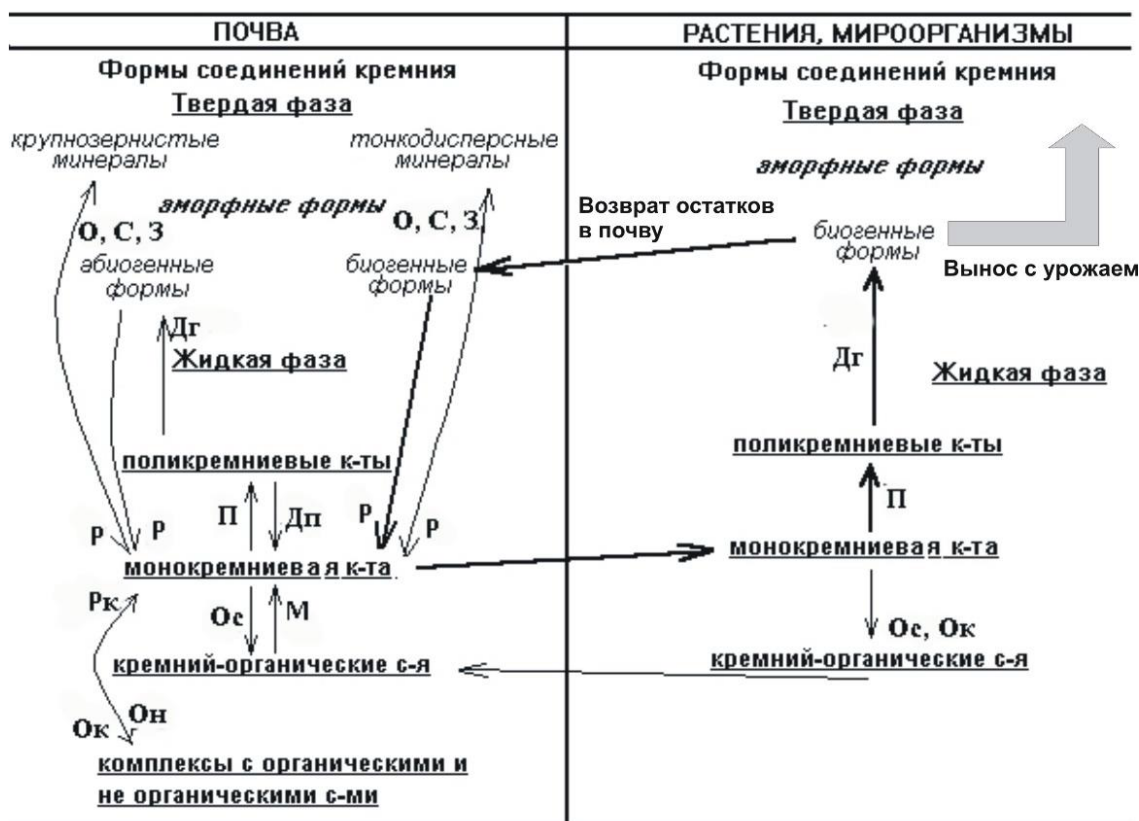
1.2 Топырақ-өсімдік жүйесіндегі кремнийдің биогеохимиялық айналымы

Біздің планетамыздағы кремнийдің биологиялық айналымы жер бетіндегі экожүйелерде сипатталады, онда кремний жылына 20-дан 7000 кг/га-ға дейін сіңеді [15]. Өсімдіктердегі элементтердің жалпы құрамы бойынша кремний оттегіден, көміртегіден және сутегіден кейін төртінші орынға ие. Топырақ-өсімдік жүйесінде кремний циклінің сызбасы 1-суретте ұсынылған [17]. Бұл айналым кремнийді Биогеохимиялық элемент ретінде тасымалдау және трансформациялау процестерінде базалық процесс болып табылады. Цикл бірнеше буыннан тұрады.

Жоғарыда атап өтілгендей, өсімдіктер мен топырақ микроорганизмдері кремний қышқылының мономерлері мен оның аниондарын ғана сіңіре алады. Жоғары өсімдіктерде сіңіру процесі тамырлары мен жапырақтары арқылы жүреді. Бұл топырақ-өсімдік жүйесіндегі кремнийдің биогеохимиялық циклінің бастапқы буыны. Сіңірілген кремний ағзаның ішкі қажеттіліктеріне сәйкес өсімдіктер бойынша біркелкі бөлінбейді.

Сіңірілген монокремний қышқылы полимерленуі және кремний-органикалық қосылыстардың қалыптасуына қатысуы мүмкін (1-сурет). Өз кезегінде өсімдіктердегі поликремний қышқылдары күрделі конфигурациялы кремнийдің аморфты диоксиді – фитолиттердің түзілуімен дегидратациялауға қабілетті. Бұл ісіктер өсімдік жасушаларының ішінде және жасушааралық кеңістікте орналасқан [18, 19].

Фитолиттердің мөлшері, құрылымы мен саны кремнийдің қол жетімді өсімдігіне ғана емес, сонымен қатар температураға, топырақтың ылғалдылығына және ағзаның басқа элементтермен қоректену жағдайларына байланысты екені анықталды [18, 20]. Олардың қалыптасуы мен өсуі ерекше ақуыздармен бақыланады [21].



Физико-химические процессы:

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Растворение Р 2. Осаждение О 3. Полимеризация П 4. Демполимеризация Дп 5. Дегидратация Дг 6. Солеобразование С 7. Замещение неорганических анионов З 8. Образование кремний-органических соединений Ос | <ol style="list-style-type: none"> 9. Образование комплексов с Он неорганическими соединениями 10. Образование комплексов с органическими соединениями Ок 11. Разрушение комплексов Рк 12. Минерализация кремний-органических соединений М |
|--|--|

1 Сурет –Топырақ-өсімдік-микроорганизмдер жүйесіндегі кремний циклының сызбасы

Өсімдік ішіндегі кремний миграциясы негізінен арнайы көлік ферменттерінің көмегімен поликремний қышқылы түрінде жүзеге асырылады. Белгілі болғандай, өсімдіктер мен микроорганизмдер сіңірілген кремнийдің бір бөлігін жоғары молекулалы поликремний қышқылдары түрінде

жинақтауға қабілетті. Сіңірілген кремнийдің бір бөлігі кремний-органикалық қосылыстардың тірі тіндерінде түзілетіні анық.

Өсімдіктерді немесе олардың бөліктерін жуғаннан кейін биогенді кремний (поликремний қышқылдары, фитолиттер, кремний-органикалық қосылыстар және т.б.) еріту және/немесе ыдырау процесіне ұшырай отырып, топыраққа өтеді. Монокремний қышқылы еріту өнімі болып табылады. Топырақтағы монокремний қышқылы жоғарыда көрсетілгендей, көптеген химиялық, физика-химиялық және биологиялық процестерді бақылайды. Монокремний қышқылы кремнийдің басқа еритін формаларының түзілуіне арналған бастапқы материал болып табылады: олигомерлер, төмен молекулярлы және жоғары молекулярлы поликремний қышқылдары, органикалық және бейорганикалық лигандтары бар кешендер және кремний-органикалық қосылыстар. Сондай-ақ, кремнийдің еритін қосылыстарының тік және көлденең миграциясы мүмкін, және мұнда тағы да жетекші рөл монокремний қышқылына тиесілі. Монокремний қышқылын тірі организмдермен сіңіру циклын аяқтайды.

Бұл циклді талдай отырып, топырақты ауыл шаруашылық пайдалануға тарту кезінде биогеохимиялық белсенді кремнийді топырақтың тамыр қабатынан тұрақты қайтарымсыз алып тастау өсімдік үшін қол жетімді кремнийдің тапшылығына әкеп соқтырады деген қорытындыға келуге болады. Кремнийдің белсенді нысандары топырақ құнарлылығын қалыптастырудағы маңызды компонент, сондай-ақ мәдени өсімдіктердің имундық жүйесін құрудағы маңызды компонент болып табылатындығын ескере отырып, мұндай өсіп келе жатқан теңгерімсіздік топырақ жамылғысының тозуына және өсірілетін өсімдіктердің биотикалық және абиотикалық күйзелістерге төзімділігінің төмендеуіне әкеледі. Осыдан кремнийдің биогеохимиялық циклін оны топыраққа енгізу арқылы қалпына келтіру қажеттілігі туындайды.

1.3 Кремнийлі тыңайтқыштардың өсімдіктердің өсуіне ықпалы және қоректік элементтермен байланысы

Кремнийлі тыңайтқыштардың ерекшелігіне олардың көпқызметтігі жатады. Кремнийқұрамды тыңайтқыштардың ауылшаруашылық өсімдіктеріне екі жағдайда әсер етеді: өсімдіктерге тікелей әсер ету және жанама - топырақ немесе топырақ құнарлылығы арқылы [22, 23].

1.3.1 Кремнийлі тыңайтқыштардың өсімдіктерге әсері

Ауыл шаруашылығы өсімдіктеріне кремний тыңайтқыштарының неғұрлым зерттелген тікелей әсері өсімдіктердің биогенді және абиогенді стрессстерге төзімділігін арттыру болып табылады. Кремний тыңайтқыштарының өсімдіктердің қорғаныш қасиеттеріне әсерін зерттеу жұмыстары 1934 жылы В.Germer басталды. Кремний тыңайтқыштарын

пайдалану кезінде кремний-целлюлоза мембранасының нығаюы өсімдіктердің сыртқы қолайсыз факторларға: ауруларға, зиянкестер-жәндіктерге, құрғақшылыққа, желдерге және т. б. қарсы тұруын арттырудың маңызды тетіктерінің бірі болып табылады. Әртүрлі өсімдіктер үшін алынған осы мәселе бойынша эксперименталды материалдың үлкен көлемі осы механизмнің әмбебаптығы туралы айтуға мүмкіндік береді. Бұл ретте негізгі қорғаныс рөлі эпидермальды тіндерде және табақ пластиналарында сыртқы түктерде шоғырланатын кремнеземге жатады деп болжайды [24-25]. Іс жүзінде өсімдіктерді аурулар мен зиянкестерден қорғаудың ең тиімді құралы кремний препараттары мен улы химикаттарды бірлесіп пайдалану болып табылады [26-29].

Көрсетілгендей, бұл енгізу кремнийлі тыңайтқыштарды қамтамасыз етеді арттыру ұстау қант қант қызылшасы [30] және сахарном тростнике [31]. Сонымен қатар, кремний тыңайтқыштары өсімдік жемістерінде витаминдер құрамының артуына ықпал етеді.

Кремний тыңайтқыштарын цитрустық тыңайтқыштарда пайдалану ағаштардың 30-80% - ға өсуін тездетіп, жемістердің 2-4 аптаға пісуін, сондай-ақ жемістердің санын ұлғайтты [17]. Оның үстіне өсу жылдамдығы мен қашу саны жас өсімдіктерде де, үлкен өсімдіктерде де кремний тыңайтқыштарын енгізгеннен кейін ұлғайған. Кремний тыңайтқыштары лимондардың аязға төзімділігін және жас қарағайлардың өміршеңдігін арттырады.

Қолда бар кең тәжірибелік материалға қарамастан, Si өсімдікке әсер ету механизмдері өте нашар зерттелген. Si өсімдіктердің әртүрлі стресстерге табиғи қорғау реакцияларын ынталандыруға қабілетті, осылайша өсімдіктер метаболизміне белсенді қатысуға қабілетті деген пікір бар .

Осылайша, өсімдіктегі Si негізгі функциясы эпидермальды тіндердің қалыңдауынан (механикалық қорғаныс), тамыр жүйесінің өсуі мен күшеюінен (физиологиялық қорғау) және абиотикалық стресстерге (биохимиялық қорғау) төзімділіктің артуынан көрінетін қолайсыз жағдайларға төзімділіктің жоғарылауын есептеуге болады. Сыналатын өсімдіктердің әртүрлілігі Si аккумулятивті және Si аккумулятивті емес өсімдіктер үшін де осы механизмдердің әмбебаптығын көрсетеді.

1.3.2 Кремний тыңайтқыштарының фосфатқа әсері

Кремний тыңайтқыштарының топырақ құнарлығына әсері бойынша зерттеулердің ең көп саны олардың фосфатқа әсеріне арналған. Жоғарыда айтылғандай, бұл мәселені зерттеу бойынша алғашқы тәжірибе өткен ғасырдың екінші жартысында Ротамстед стансасында басталды. Кремний тыңайтқыштарын енгізген кезде Силикат-ионның фосфат-ионға алмасу реакциясының мүмкіндігі туралы Гипотеза 1906 жылы Hall және Morison-да шықты. Одан кейінгі зерттеулер жеңіл еритін кремнеземді топыраққа қосу кезінде қол жетімді фосфаттардың мөлшері артатынын растады. Отызыншы жылдары Ленинградта А. И. Литкевич (1935, 1936) И. В. Кирсановтың

басшылығымен кремнегельдің топыраққа және өсімдікке әсерін кешенді зерттеу жүргізді. Фосфордың кедей топыраққа кремнегельді немесе тез еритін фосфаттарды қосу өсімдіктерде фосфордың ұлғаюына алып келді. Қиын еритін фосфаттарды пайдалану өсімдіктердегі фосфордың құрамына әсер еткен жоқ, ал қиын еритін фосфаттар мен кремнегельді бір мезгілде енгізу өсімдіктердегі фосфордың құрамын айтарлықтай ұлғайтты. Литкевич (1936) кремний қышқылының гелінің қиын еритін фосфаттарды өсімдіктер үшін қол жетімді формаларға аудару қабілеті туралы гипотезаны ұсынды. Одан әрі көптеген зерттеулер нәтижесінде түрлі кремний тыңайтқыштары (кремний аморфты диоксиді, кремнегель, кальций, калий, натрий силикаттары) фосфордың өсімдіктерге қолжетімділігін арттыруы және топырақтағы жылжымалы фосфаттардың мөлшерін арттыруы немесе фосфордың өсімдіктерге қолжетімділігін арттыруы мүмкін екендігі анықталды. Және ең үлкен әсер кедей қоректік элементтерде байқалды. Құрамында қол жетімді фосфоры бар топырақтарда кремний тыңайтқыштарын енгізудің әсері әрдайым байқалмады.

Кремний қосылыстарының фосфатқа әсер ету механизмдері туралы бірнеше гипотезалар шықты. Біріншіден, К. Л. Аскинази (1949) кремний қышқылының аниондары қиын еритін фосфаттан фосфат-анионды ығыстырады деп болжам жасады. Осы гипотезаны А. М. Авдонин (1982) ұстанған. Екінші гипотеза енгізілетін кремнезем топырақтағы жылжымалы фосфорды адсорбциялайды, бір жағынан, оның берік (алмаспайтын) адсорбциясы, ал екінші жағынан, топырақ суларымен алып шығуға кедергі келтіреді. Сондай-ақ, силикат анион фосфат-анионға қатысты бәсекелес болып табылады. Топырақ ерітіндісіндегі бірінші концентрациясының ұлғаюы адсорбцияланған фосфат - және силикат-иондардың арақатынасының бұзылуына, топырақ ерітіндісіндегі фосфат-иондардың концентрациясының ұлғаюына және тиісінше фосфордың өсімдіктермен сінуінің ұлғаюына әкеп соғады. Бұл гипотеза топыраққа тез еритін фосфаттарды енгізгенде жылжымалы силикаттардың көбеюі байқалады. Гетитте және гиббситте фосфат - және силикат-иондарды адсорбциялаудың модельдік зерттеулері осы иондардың бәсекеге қабілеттілігі рН ортаға байланысты екенін көрсетті. Қышқыл ортада фосфат-ион, сілтілік - силикат-ион артықшылығы бар.

Бастапқы гипотезаны украиндық зерттеушілер ұсынды. Олар силикат-ион жақсы кешенді қалыптастырушы бола отырып, силикофосфат кешенін немесе O-Si-O-P-O типті қосылысты құра алады деп болжайды. Бұл қосылыстар, авторлардың пікірінше, тамыр тесіктері арқылы жақсы өтеді, соның нәтижесінде өсімдіктер көп фосфор алады. Ғалымдар өз теориясын дәлелдеу үшін силикаттар мен фосфаттардың еритін формаларының қатысуымен модельдік жүйелерге зерттеу жүргізді. Спектроскопиялық әдістердің көмегімен кремний-Фосфор қосылыстарының пайда болу мүмкіндігі көрсетілді. Алайда, авторлар силико-фосфат-иондардың үлкен молекулаларының өсімдіктер жұтқан кезде фосфат-иондардың алдында артықшылығы бар және неғұрлым құнарлы топырақтағы кремний тыңайтқыштарының әсерінің азаюымен түсіндіріледі. Сонымен қатар, мұндай

қосылыстардың болуы күмән тудырады. Келесі зерттеулер нәтижесінде әртүрлі кремний тыңайтқыштары (кремний аморфты диоксиді, кремнегель, кальций, калий, натрий силикаттары) топырақтағы жылжымалы фосфаттардың мөлшерін арттыруға қабілетті екендігі анықталды [17].

Монокремний қышқылының фосфаттармен химиялық өзара әрекеттесуінен басқа, топырақтың адсорбциялық қасиеттерін өзгерту арқылы жеңіл топырақтың фосфорлық жай-күйі жақсаруы мүмкін. Ылғалды соқпақтар мен субтропиктерде, сондай-ақ жеңіл топырақты суландыру және ауыл шаруашылығында шаю су режимі бар жеңіл топырақты пайдалану кезінде фосфорды тамырмен қоректенетін қабаттан шығару және фосфорлы тыңайтқыштарда, табиғи суларда болатын қоспалар мен олардың ластануы проблемасы өте өзекті болып табылады. Мұндай аймақтар үшін аса маңызды міндет фосфордың жоғарғы топырақ қабаттарынан шығарылуын азайту болып табылады. Бірқатар жұмыстар барысында құрамында кремнийлі мелиоранттарды енгізу топырақтың жоғарғы қабатынан фосфаттардың шығарылуын төмендетуге әкеп соқтыратыны дәлелденді [32]. Фосфат-аниондар құрамында кремний бар препараттардың бетіне адсорбцияланады. Бұл жағдайда физикалық адсорбция ғана мүмкін, оның нәтижесінде химиялық бекітусіз олардың қозғалғыштығы төмендейді [13]. Осы процестің нәтижесінде енгізілетін фосфор тыңайтқыштарының тиімділігі артады және табиғи суларды фосфаттармен ластанудан қорғау жүзеге асырылады [32].

1.4 ҚР ауыл шаруашылығы және минералдық тыңайтқыштар өндірісінің қазіргі жағдайы

Ауыл шаруашылығы Қазақстанның экономикасының негізгі салаларының бірі. Ауыл шаруашылығы саласының ең негізгі мәселелерінің біріне топырақтың құнарлылығын арттыру жатады, ол өз кезегінде ауылшаруашылық мәдениеттерінің өнімділігінің жоғарылауын болдырады. Осы мәселені шешу үшін топыраққа өсімдіктердің өсуі мен дамуына әсер ететін элементтерді енгізу қажеттілігі туындайды. Бірақ, ҚР Ауылшаруашылық министрлігінің ақпаратына сәйкес, 2015 жылы еліміздің ауылшаруашылығы мәдениетін өсірудің жалпы көлемі 21,5 млн. га жерді құраған, сонымен қатар соның тек 1,5 млн. га жеріне ғана тыңайтқыштар пайдаланылған, яғни ауылшаруашылығы мәдениетінің жалпы көлемінің тек 7 %-ын құрайды [40].

ҚР-да минералды тыңайтқыштарды қолданудың төмен болуы, біріншіден, мемлекет тарапынан қолдаудың жеткіліксіздігінен, сол себепті фермерлік шаруашылықтар қажетті тыңайтқыштарды керекті көлемде ала алмайды [41]. Екінші себеп, Қазақстанда минералды тыңайтқыштар өндіруге қажетті шикізаттардың мол болуына қарамастан, өндірістің баяу дамуында. Маркетингтік ақпаратқа сәйкес, қазіргі уақытта ҚР-да келесідей заводтар ғана жұмыс жасайды [42]: ЖШС «Казфосфат» (Тараз), ЖШС «Казазот» (Ақтау), ЖШС «Кайнар» (Шымкент) және ЖШС «ЕвроХим-Каратау» (Тараз).

Алайда, осы өнеркәсіптер өндіретін қос суперфосфат, аммофос отандық тұтынушылардың қажеттіліктерін толығымен қамтамасыз ете алмайды және әлемдік нарықта төмен сұранысқа ие. Бұл шикізаттың сапасының төмендігіне, технологиялық құрылғылардың ескіруіне және ескі технологияларды пайдалануына байланысты [43].

Сонымен қатар, минералды тыңайтқыштарды, соның ішінде фосфорлы, ескі технологиялық әдіспен өндіру көп мөлшерде қалдықтардың пайда болуымен қатар (фосфогипс, баласты кен), фосфатты заводтар орналасқан аймақта топырақтың фосфаттануы мен тұздануына және аймақтың экологиялық жағдайының төмендеуіне алып келеді. Сонымен қоса, қазіргі уақытта өндірілетін бір және екікомпонентті минералды тыңайтқыштардың қоректік элементтерінің өсімдікке сіңуінің төмен болуына байланысты. Осылайша [44] жұмыс авторларымен азотты біркомпонентті тыңайтқыштардың пайдалану коэффициенті 40%-дан аспайтыны, фосфор пентаоксидін қолдану 20% көлемінде, ал калий диоксидін пайдалану коэффициенті 50-60% шамасында болатыны айтылған.

Сондықтан, минералды тыңайтқыштардың жаңа түрлерін ойлап табу және оларды өндірудің инновациялық технологияларын дамыту тек Қазақстанның ғана емес, сонымен қатар ТМД елдерінің түкті өндірісті дамытудың өзекті бағыты болып табылады.

1.5 Белгілі жұмыстардың нәтижелеріне шолу

Авторлармен [34] құрамында кремнийлі және фосфорлы компоненттер бар кремнийлі-кешенді тыңайтқыш дайындалған. Өнертабыстың мәні мынада, құрамында кремний бар кешенді тыңайтқыш фосфорлы және кремнийлі компоненттерді қамтиды, бұл ретте кремний компоненті ретінде күріштің өсімдік қалдықтарының күлін, атап айтқанда SiO_2 кремний оксиді, азот, калий, фосфор және микроэлементтер бар қауыз пайдаланылды. Кремний компоненті күріштің өсімдік қалдықтарын, атап айтқанда күріш қабығын күйдіру арқылы алынды. Күйдіру температурасына байланысты құрамында 88-99 мас.% бар SiO_2 кремний аморфты оксиді бар күл алады. Сонымен қатар күлдің құрамында басқа да компоненттер бар.% : азот 0,20-0,44; фосфор 0,12-0,60; калий 0,90-2,80 және 0,05-5,0 мас.% микроэлементтер - мырыш, мыс, марганец, темір, кальций, магний, титан, алюминий тұздары бар.

Құрамында кремний бар тыңайтқышты қышқыл және сілтілі гидролиз әдісімен алуға болады. Алынған күл шарлы диірменде 0,16 мм фракцияға дейін ұсақталады және елегіш арқылы еленеді. Түзілген концентрат пайдалануға дайын тыңайтқыш болып табылады, ол қара немесе қою сұр түсті ұнтақ, дәмсіз және иіссіз, экологиялық таза, құрамында зиянды заттар жоқ және қолдану бойынша қосымша шығындарды талап етпейді [34].

Бұл тыңайтқыш жүгерінің, күнбағыстың, бидайдың дақылдарын қоректендірген кезде көп сабақты, таспа тәсілімен себілетін және қатар аралықтарын өсіретін өңдеуден өтетін кезде көп қолданысқа ие бола алады.

Сондықтан қуатты тамыр жүйесін дамыту үшін үшінші жапырақ пайда болғаннан кейін атаулы фосфор-кремний тыңайтқышын енгізуге болады, бұл себуден кейін екі аптадан кейін өсімдіктің фосфорға қажеттілігі пайда болған кездегі уақыты. Суармалы дақылдар үшін тиімді тыңайтқыш болып табылады. Оны тиімді тыңайтқыш ретінде пайдалануға болады, яғни, SiO_2 -мен бірге суперфосфатты дәнді дақылдарды егумен немесе көкөністерді отырғызумен бірге егеді [34].

Бидай, кара бидай, арпа, тары, қарақұмық өсімдіктеріне сіңірілетін SiO_2 бар тыңайтқыш сепкен кезде, ол өсімдік сабағы нығайтып, сол арқылы ұшуға төзімділікті арттырады. Табиғи суларға және топыраққа экологиялық кері әсері азаяды [34].

[35] Авторлармен фосфор және кремнийлі компоненттерді қамтитын минералды тыңайтқыштар жасалған. Өнертабыстың мәні - құрамында фосфор және кремний компоненттері бар минералды тыңайтқыштарда кремний компоненті ретінде кристалды емес нысанда 10-нан 45% - ға дейін Si бар және бөлшектерінің өлшемі 1 мм-ден аспайтын биогеохимиялық белсенді заттар пайдаланылғандығы, бұл ретте фосфор және кремний компоненттерінің массалық қатынасы 1:1 және одан да көп. Биогеохимиялық белсенділігі бар кремний компоненті ретінде металлургиялық (оның ішінде түсті), цемент, химиялық, фармацевтикалық, тамақ, энергетикалық, ағаш өңдеу өнеркәсібі мен ауыл шаруашылығының қатты экологиялық қауіпсіз өнеркәсіптік қалдықтары, мысалы, күл, қож, шаң және т.б. түрінде, сондай-ақ құрамында Si бар және бөлшектер мөлшері бар кремнийдің қатты химиялық таза қосылыстары, мысалы аморфты жұқа-дисперсиялық кремний диоксиді немесе кальций силикатының ұнтағы немесе магний силикатының ұнтағы пайдаланылуы мүмкін. Осыған байланысты, топыраққа енгізілетін фосфордың мөлшері төмендейді, оның өсімдіктердің сіңірілуі жақсарады, экологиялық қауіпсіздік артады [35].

Келесі патент бойынша [36] бастапқы жоғары әсерлі және әсер еткеннен кейінгі нәтиже, сонымен қатар қоректік заттардың жоғары құрамы бар фосфорлы тыңайтқыштарды флотациямен байытылған апатитті немесе фосфоритті кендерді планетарлық диірменде ұнтақтайды, ол апатиттің кристалды торының бұзылуын және 30% - ға тең аморфты фазаның түзілу дәрежесін қамтамасыз етеді.

[13] патентте өнеркәсіптік қалдықтар немесе кремнийдің химиялық таза қосылыстарынан тыңайтқыш алу әдісі зерттелген. Әдісті 2 жолмен жүргізуге болады – құрғақ және сулы әдіс. Құрғақ араластыру әдісі бойынша белгілі фосфорлы тыңайтқышты таңдап алынған кремнийлі қалдықпен 1:1 және одан да жоғары қатынастарда араластырады. Сулы араластыру: белгілі фосфор тыңайтқышын құрамында кремний бар қалдықпен 1:1 және одан да жоғары қатынастарда судың көмегімен араластырады, алынған ұнтақ немесе бөлшектерді барабанды кептіргіште жылы ауаны үрлеу көмегімен кептіріп, мешоктарға салып, дайын тыңайтқыш пайда болады.

[14] зерттеу жұмысында құрамында цеолит бар шикізатты минералды тыңайтқышпен араластыру арқылы ұзақ мерзімді әсер ететін тыңайтқыш алу

әдісі қарастырылған. Негізгі қоректік элементтердің құрамы бойынша минералды тыңайтқышты ионит:минералды тыңайтқыш 5-600:1 қатынасы аралығында әр түрлі мөлшерде алған. Құрамында цеолит бар кенде фосфордың өсімдіктерге сіңу процессін жылдамдататын кремний болады.

[37] жұмыста фосфоритті активтендіру әдісі патенттелген. Құрамында мөлшері 0,15 мм-ден кем болатын бөлшектер бар фосфоритті ұсақтауға дейін немесе ұсақтау кезінде аммоний бисульфитінің сулы ерітіндісімен өңдейді, бұл ерітіндіні мысалы, құрамында фосфориттің 1 массалық мөлшеріне және элементті күкірттің 0,2 массалық санына сәйкес келетін 0,01-0,4 масса мөлшерінде SO_2 бар газды аммиакпен шаю арқылы алады. Мұндай химиялық-механикалық активтендіру фосфориттің белсенді бетінің ұлғаюын қамтамасыз етеді [37].

[38] жұмыста құрамында P_2O_5 бар қосылыстың қатысуымен фосфатты шикізатты сұйық фазада механикалық ыдырау жолымен фосфорлы тыңайтқыштарды алу тәсілі әзірленді және зерттелді, ол P_2O_5 шикізатты сіңірілетін нысанға ауыстыру дәрежесін арттыру мақсатында тыңайтқыштардың әрекет ету мерзімін бір уақытта ұлғайту кезінде құрамында P_2O_5 бар қосылыс ретінде полиформ түріндегі P_2O_5 құрамынан шығару есебінен фосфорит массасының 5-10% мөлшерінде алынған ортофосфорлық тұзды пайдаланады.

[39] жұмыста құрамында 7,8; 18,6 және 39,3% P_2O_5 бар Житомир фосфориттерінің механикалық активтендірілуі ДУ-21 дезинтеграторында жүргізілді. P_2O_5 -тің сіңіргіш формаларының (60-80%-ға дейін) ең көп мөлшері дезинтеграторда 3-5 рет өңдеуден өткен және планетарлық диірменде қосымша өңдеуге ұшыраған үлгілерде байқалды.

1.6 Әдеби шолу бойынша қорытынды

Жалпы, минералды тыңайтқыштар өндірісі әлемдік химия өнеркәсіптерінің негізгі салаларының бірі болып табылады, бірақ, миенарлды тыңайтқыштарды өндіруге қажетті шикізаттың жер шарында біркелкі орналаспауы тыңайтқыштар өндірісі өнеркәсіптерінің тек бірнеше елдерде өндіруге мүмкіндік береді. Ал, Қазақстанда негізгі қоректік компоненттері бар минералды тыңайтқыштар өндірісі жолға қойылған, ол жалпы еліміздегі химия өнеркәсіптерінің 20%-ын құрайды, алайда еліміздегі өндірілетін тыңайтқыштардың көлемі және сапасы оны әлемдік нарықта бәсекеге қабілеттілігі төмен. Сол үшін, өнеркәсіптерде өндірістің жаңа, тиімді технологияларын енгізу негізгі мәселелердің бірі.

Фосфорлы тыңайтқыштардың өсімдіктермен сіңірімділігін арттыру үшін оған кремний қосылыстары көмектесе алады. Кремний жер бетіндегі қажетті, негізгі төртінші элемент болып табылады, кремний қоректік элементтердің өсімдіктерге сіңірілуіне жақсы әсер етеді, сонымен бірге, топырақтың сапасының төмендеуін болғызбайды. Кремнийлі тыңайтқыштардың пайдалылығына қарамастан, олардың өсімдіктерге әсері

кең көлемде зерттелмеген. Өсімдік жүйесінде кремний өсімдіктердің тез өсуіне, көбеюіне, сыртқы әсерлерге төзімділігіне, стресске төзімділігіне тиімді әсер етеді. Өсімдік жүйесінде кремнийдің тыңайтқыш ретінде артқарар рөлі үлкен.

Кремнийдің қоректік элементтермен сіңірілуін зерттегенде, олардың фосфаттармен бірге сіңірілуі тиімді екені анықталған. Бұл зерттеулер өткен ғасырдың ортасынан бастап зерттеле бастаған. Зерттеулер дәлелдегендей, фосфатқа кремнийдің әсері жоғары, яғни, кремнийдің көмегімен фосфордың өсімдіктерге сіңірілуі артады. Соның ішінде, кедей фосфатты тыңайтқыштарға кремний қосқанда фосфордың өсімдіктермен сіңірілуі айтарлықтай артқаны дәлелденген.

Жоғарыдағы көрсетілген әдеби шолулар және зерттелген өнертабыстардың көмегімен магистерлік диссертация жұмысында жаңа кремнийфосфорлы тыңайтқыштар алу үшін негізгі міндеттер мен мақсат қойылды.

2 Зерттеу нысаны, материалдар және талдау жүргізу әдістері

2.1 Зерттеу нысандарын тандау бойынша талдау

Осы зерттеу жұмысы үшін бастапқы материалдар ретінде Қаратау фосфориті мен еліміздегі байыту қалдықтарының кең таңдауының ішінен құрамында алтын бар келесі кен орындарының байыту қалдықтары таңдалды:

- Пустынное кен орны
- Думан-Шуақ кен орны.

Қазақстанның полиметалды кендері сурьма, мышьяк, қорғасын және тағы басқалары сияқты минералды тыңайтқыштар үшін зиянды компоненттерден тұрады, сол себепті түсті металдардың байыту қалдықтары бұл зерттеу жұмысында пайдаланылмады.

Пустынное (90) кен орны Жезқазған облысының Тақырдық ауданында Балқаш қаласынан шығысқа қарай 100 км жерде орналасқан. 1960-шы жылдары геологиялық-іздігіру жұмыстарын жүргізу кезінде ашылған. Кен алаңы вулканогендік және терригендік жыныстармен, ультрабазиттермен және карбон гранитоидтерінің шағын денелерімен құралған. Құрылымдық тұрғыдан алғанда, кен орны солтүстік-батыс және субмеридионалды жүйелермен қиылысқан жақындасқан бұзылулардың өңірлік солтүстік-шығыс тереңдік сынықтарының ықпал ету аймағында орналасқан. Штокверк типтес кендену, сульфидті минералдандырумен соятын субмеридионалды сызықтық жиектеу аймағымен ұсынылған. Кеннің құрамы пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, арсенопирит, алтын, кварц, серицит, хлорит, сыйымды жыныстардың реликті минералдары. Алтын мөлшері 0,8-6 г/т, сульфидтер 1-2%. Алтын қоры есептелген. Ұсақ кен орны металдың орташа құрамы 3,4 г/т болғанда кен орны игеру сатысында.



2 Сурет – Пустынное кен орнының құрамында алтын сульфиді бар гравитациялық байыту қалдығы

2.2 Құрғақ және сулы синтез көмегімен тыңайтқыш алу әдісі

Полиметаллды кенді байыту қалдықтарын фосфоритпен синтездеуді құрғақ және сулы әдістер арқылы шарлы диірменде жүргізеді.

Ол үшін алдымен 1:1; 1:1,25; 1:5 (фосфорит: қалдық) қатынастарында үлгілер дайындалады. Құрғақ әдіс үшін осы үлгілердің әрқайсысын 3 бөлікке бөледі, кейін әр түрлі уақытта (10 мин, 15 мин, 20 мин) шарлы диірменнен өткізеді, кейін елегіштен өткізіп, ары қарай талдауға қолданады.

Сулы әдісті жүргізу үшін де 1:1; 1:1,25; 1:5 (фосфорит: қалдық) қатынастарында сынамалар дайындалады. Осы сынамаларға тамшылатып фосфор қышқылын (конц.) қосады, дайын сынама пластилин тәрізді болуы қажет. Кейін сынамаларды дәл солай 3 бөлікке бөліп, әр түрлі уақытта (10 мин, 15 мин, 20 мин) шарлы диірменнен өткізіп, елегішпен елейді де талдауға жібереді.



3 Сурет – «Агитатор 2S» типті шарлы планетарлы диірмені

2.3 P₂O₅ цитратты ерігіштігін анықтау

Петерман Ерітіндісі. Дайын ерітіндіде 42 г аммиак және 173 г лимон қышқылы болуы тиіс. Алдын ала 1 л 10% аммиак ерітіндісін дайындайды, оның концентрациясы келесідей тексеруге болады. 10 мл ерітіндіні пипеткамен алып, 400-450 мл тазартылған су құйылған сыйымдылығы 500 мл өлшеуіш колбаға құяды. Колбадағы ерітіндіні белгіге дейін сумен жеткізеді

және мұқият араластырады. Колбадан 25 мл-ден 2-3 сынаманы пипеткамен алады, оларды сыйымдылығы 200-250 мл конустық колбаларға құяды, үстіне 25-30 мл су құйылады және қызғылт бояу пайда болғанға дейін 3-4 тамшы метил қызылының қатысуымен 0,1 моль/л күкірт қышқылының ерітіндісімен титрлейді.

1 л Петерман ерітіндісін дайындауға қажетті аммиак (X) мл-дегі көлемін мына формула бойынша есептейді:

$$X = 42 \cdot 10 \cdot 25 / V \cdot 0,0014 \cdot 500 \quad (1)$$

мұндағы V-титрлеуге жұмсалған күкірт қышқылы ерітіндісінің көлемі, мл;

42 - Петерман ерітіндісіндегі 1 л аммиактың мөлшері, г;

0,0014 - титр дәл 0,1 моль/л күкірт қышқылы азот бойынша, г/мл.

Петерман ерітіндісінің қажетті көлемі көрсетілетін белгісі бар ыдысқа аммиак ерітіндісінің есептелген көлемін құяды.

173 г лимон қышқылын 200-250 мл ыстық суда ерітеді. Лимон қышқылының ерітіндісі баяу, аз мөлшерде, құйғыш арқылы аммиак ерітіндісі бар ыдысқа құяды. Ерітіндіні абайлап араластырады, салқындатылғаннан кейін сумен белгіге дейін жеткізеді, қайтадан араластырады және екі тәулікке қалдырады. Алынған ерітіндінің тығыздығы 1,082-1,083 г / см³ болуы тиіс.

Талдау барысы

0,001 г-ға дейінгі дәлдікпен алынған 2,5 г тыңайтқышты диаметрі 6-10 см фарфор ступкасына салады, кесектерді пестикпен майдалайды, дистелденген судың 25 мл құяды және қайта жуады. Сүзінді сыйымдылығы 250 мл өлшеуіш колбаға жинайды, оған алдын ала 20-25 мл тұз қышқылының 10% ерітіндісі құйылады. Сүзінді сумен тағы 3 рет өңделеді, әр жолы 20-25 мл суды қосып, әр жолы оны жуады. Содан кейін сүзгідегі ерімеген қалдықты басқа конустық колбаға орналастырады, ал колбадағы ерітіндіні көлемі 200-230 мл тең болғанға дейін сумен жуады. (№1 ерітінді)

Қалған сүзгідегі ерімеген қалдықты сыйымдылығы 250 мл басқа өлшеуіш колбаға орналастырады, Петерман ерітіндісін 100 мл құйып, фильтр қағазның еріп кетуіне дейін шайқайды және температурасы 60±1°C су термостатына батырады. Ерітіндіні дистилденген сумен белгіге дейін сұйылтады, мұқият араластырады және сүзгіштің алғашқы порцияларын тастай отырып, құрғақ сүзгі арқылы сүзеді. (№2 ерітінді). 1 және 2 ерітінділердің тең көлемін алып P₂O₅ фотометриялық әдіспен анықтайды.



4 Сурет – P_2O_5 цитратты ерігіштігін анықтау барысы

Фотометриялық әдіспен P_2O_5 анықтау.

Сыйымдылығы 100 мл өлшеуіш колбаға 1-2 мл №1 және №2 ерітінділерді құяды (P_2O_5 құрамына байланысты), пипеткамен 2 мл 20%-дық тұз қышқылы ерітіндісін, 10 мл суды қосады, 5-10 мин қайнатады, салқындатады, сумен 20 мл-ге дейін араластырылады, фосфатқа арналған реактивтің 25 мл-ін қосады, сумен белгісіне дейін жеткізеді, араластырылады және 5 минуттан кейін оптикалық тығыздықты өлшейді.

2.4 P_2O_5 суда ерігіштігін анықтау

0,0001 г дейінгі дәлдікпен өлшенген 1,0 г үлгіні сыйымдылығы 200-250 мл колбаға салады, 100 мл су құяды және 30 мин шейкерде араластыруға қояды.

Сыйымдылығы 100 мл өлшеуіш колбаға 1 мл аликвотадан пипеткамен алады, 20 мл-ге дейін сумен сұйылтады, фосфатқа арналған реактивтің 25 мл-ін қосады, белгісіне дейін сумен жеткізеді және 5 минуттан кейін салыстыру ерітіндісіне қатысты оптикалық тығыздықты өлшейді. Өлшеу спектрофотометрде қалыңдығы 10 мм кюветтерде $\lambda=420\text{nm}$ кезінде жүргізіледі.

Суда еритін P_2O_5 құрамы мынадай формула бойынша есептеледі:

$$X = c \cdot 250 \cdot 100 / V \cdot m \cdot 1000 \quad (2)$$

мұндағы, c – калибрлеу кестесінен алынған P_2O_5 концентрациясы, мг;
 V -аликвотаның көлемі, мл;
 m – үлгінің салмағы, г.

2.5 P₂O₅ жалпы мөлшерін анықтау

0,0001 г дейінгі дәлдікпен алынған 1 г үлгіні стаканға салады, 20 мл патша арағын қосады, 15-20 мл су қосады және 30 мин қайнатады. Сыйымдылығы 100 мл өлшеуіш колбаға 1 мл аликвотадан пипеткамен алады, 25 мл Г реактивін қосады, содан кейін ерітіндіні сумен белгісіне дейін жеткізеді. 5 минуттан кейін оптикалық тығыздықты өлшейді. Өлшеу спектрофотометрде қалыңдығы 10 мм кюветтерде $\lambda=420\text{нм}$ кезінде жүргізіледі.

Жалпы P₂O₅ мөлшері мынадай формуламен анықталады:

$$X = c \cdot 250 \cdot 100 / V \cdot m \cdot 1000 \quad (3)$$

мұндағы, с – калибрлеу кестесінен алынған P₂O₅ концентрациясы, мг;
V-аликвотаның көлемі, мл;
m – үлгі салмағы, г.

2.6 P₂O₅ лимонды ерігіштігін анықтау

0,0001 г-ға дейінгі дәлдікпен алынған 2,5 г тыңайтқыш үлгісін сыйымдылығы 250 мл өлшеуіш колбаға салады, 100 мл су құйып, 30 мин шейкерде араластыру қажет.

Сыйымдылығы 100 мл өлшеуіш колбаға 1 мл аликвотадан пипеткамен алады, 20 мл су, 25 мл Г реактивін қосады және сумен белгісіне дейін жеткізеді. 5 минуттан кейін салыстыру ерітіндісіне қатысты оптикалық тығыздықты өлшейді. Өлшеу спектрофотометрде қалыңдығы 10 мм кюветтерде $\lambda=420\text{нм}$ кезінде жүргізіледі.

P₂O₅ лимонды ерігіштігінің құрамы мынадай формула бойынша есептеледі:

$$X = c \cdot 250 \cdot 100 / V \cdot m \cdot 1000 \quad (4)$$

мұндағы, с – калибрлеу кестесінен алынған P₂O₅ концентрациясы, мг;
V-аликвотаның көлемі, мл;
m – тыңайтқыш үлгісінің салмағы, г.

2.7 SiO₂ құрамын анықтау

Химиялық төзімді шыныдан жасалған колбаға тығыз сүзгі арқылы сүзгіден өткен 50 мл мөлдір сынаманы құйып, 2 мл молибдат ерітіндісін қосып араластырады. Содан кейін 1 мл 10%-дық тұз қышқылын құйып, қоспаны

қайтадан араластырады. 5 минуттан кейін 1,5 мл щавель қышқылының ерітіндісін қосып, оптикалық тығыздықты өлшейді.

Ерітілген ортосиликаттардың (x) құрамын мг / л төмендегі формула бойынша есептейді:

$$X = c * 50 / V \quad (5)$$

мұндағы, c – стандарттармен немесе колориметриялық титрлеумен салыстыра отырып, калибрлеу қисығы бойынша табылған SiO₂ концентрациясы, мг / л;

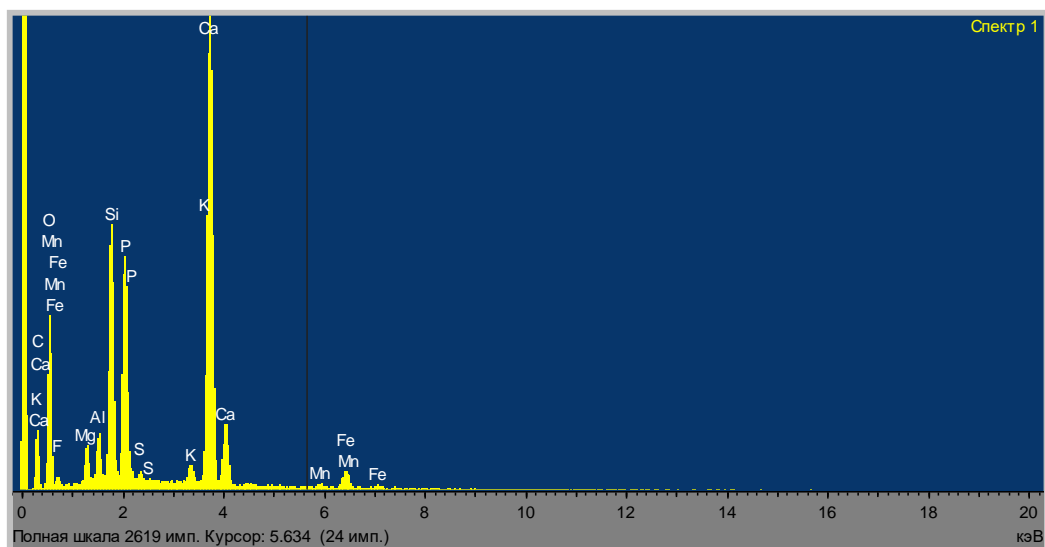
V - талданған сынама көлемі, мл;

50 - сынаманың сұйылтылған көлемі, мл.

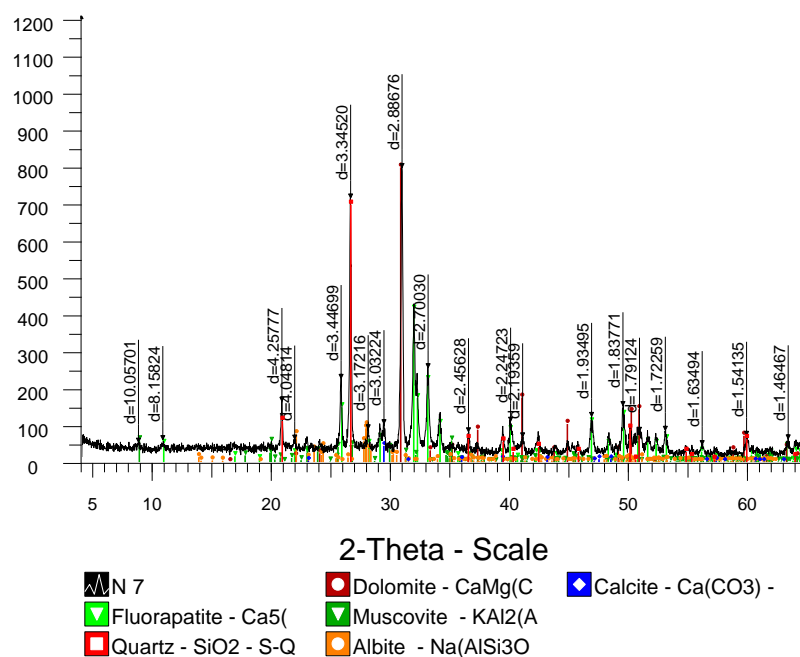
3. Негізгі нәтижелер және оларды талдау

3.1 Үлгілерді таңдау бойынша зерттеу

Электронды-зондты және рентгенофазалы анализ көмегімен бастапқы зат рентінде алынған Қаратау фосфориті мен байыту қалдықтарының заттық және фазалы құрамының анализдері жасалды. Төмендегі 5, 7 суреттер, 1 және 3 кесте сәйкесінше, Қаратау фосфориті, Пустынное к.о. және Думан-Шуақ кен орындарының байыту қалдықтарының заттық құрамы анализі. Сонымен қатар, бөлімде 6, 8 суреттерде және 2 және 4 кестелерде фазалық құрамы анализдер нәтижелері көрсетілген.



5 Сурет – Қаратау фосфоритінің технологиялық сынамасының спектрограммасы



6 Сурет – Қаратау фосфоритінің технологиялық сынамасының диффрактограммасы

Кесте 1 – Бастапқы Қаратау фосфоритінің заттық құрамы

Спектр	Оксидке аударғандағы компоненттер мөлшері, масс.%										
	F	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	Барлығы
1	3,47	3,36	3,58	21,16	25,65	1,27	1,14	37,03	0,50	2,85	100,00
2	3,04	4,38	3,42	17,23	26,58	0,85	1,09	41,14	0,46	1,80	100,00
3	3,00	4,66	3,58	24,10	23,29	0,71	1,14	37,56	0,46	1,50	100,00
Орташа	3,17	4,14	3,53	20,83	25,17	0,94	1,12	38,58	0,47	2,05	100,00
Станд. Отклон.	0,26	0,69	0,10	3,45	1,70	0,29	0,03	2,24	0,02	0,71	
Max	3,47	4,66	3,58	24,10	26,58	1,27	1,14	41,14	0,50	2,85	
min	3,00	3,36	3,42	17,23	23,29	0,71	1,09	37,03	0,46	1,50	

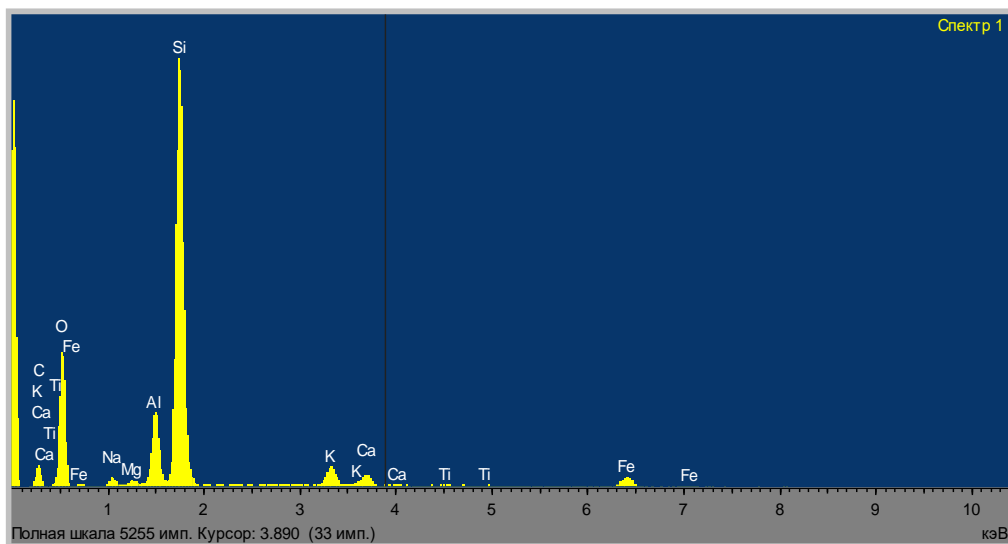
Кесте 2 – Қаратау фосфориті үлгісінің жартылай санды рентгенофазалы анализі қорытындысы

Фаза атауы	Химиялық формуласы	Мөлшері, масс.%
Фторапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	51,6
Кварц	SiO ₂	20,0
доломит	CaMg(CO ₃) ₂	22,9
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	2,0
Мусковит	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	2,1
Кальцит	CaCO ₃	1,3

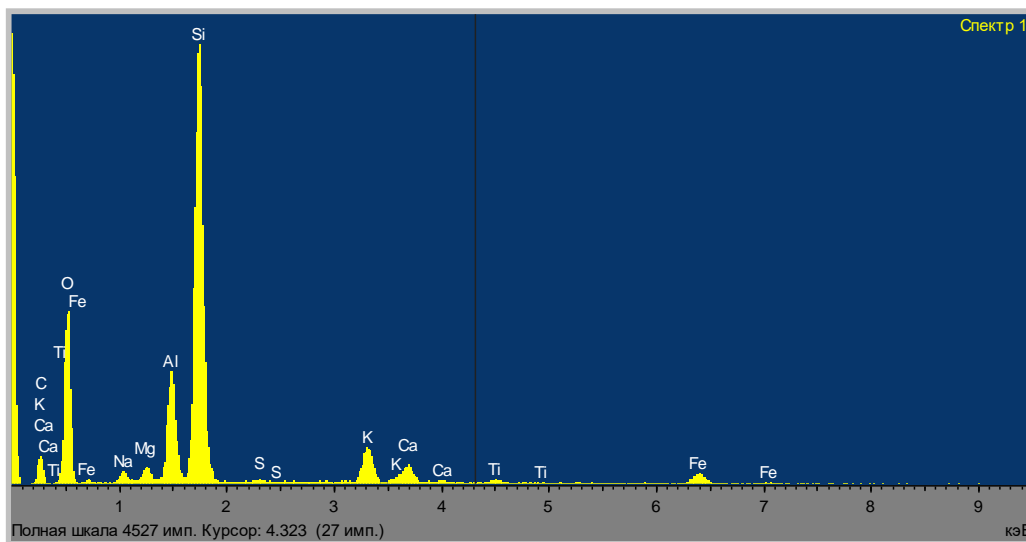
Кремний диоксидінің жоғарғы мөлшері (79,1 масс.%) Пустынное к.о. құрамында алтын бар гравитациялық байыту қалдықтарында бар екені табылды. Құрамында алтын кездесетін Думан-Шуак кен орнының гравитациялық байыту қалдықтарында кремний диоксиді 53,1 масс.% және топырақты және слюдалы алюмосиликаттар 15,9 масс.% көлемінде болады (кесте 3).

Кесте 3 – Кенді шикізат байыту қалдықтарының орташаланған құрамы

Компонент	Кенді шикізат байыту қалдықтарының негізгі компоненттері бойынша құрамы:	
	Пустынное	Думан-Шуак
	Орташа мөлшері, масс.%	
SiO ₂	79,1	53,1
Силикаттар	6,2	15,9
CaCO ₃ +CaMg(CO ₃) ₂	6,9	21,6
K ₂ O	3,2	4,5
MnO	0,0	0,0
FeO	3,9	3,0
MgO	0,7	1,9



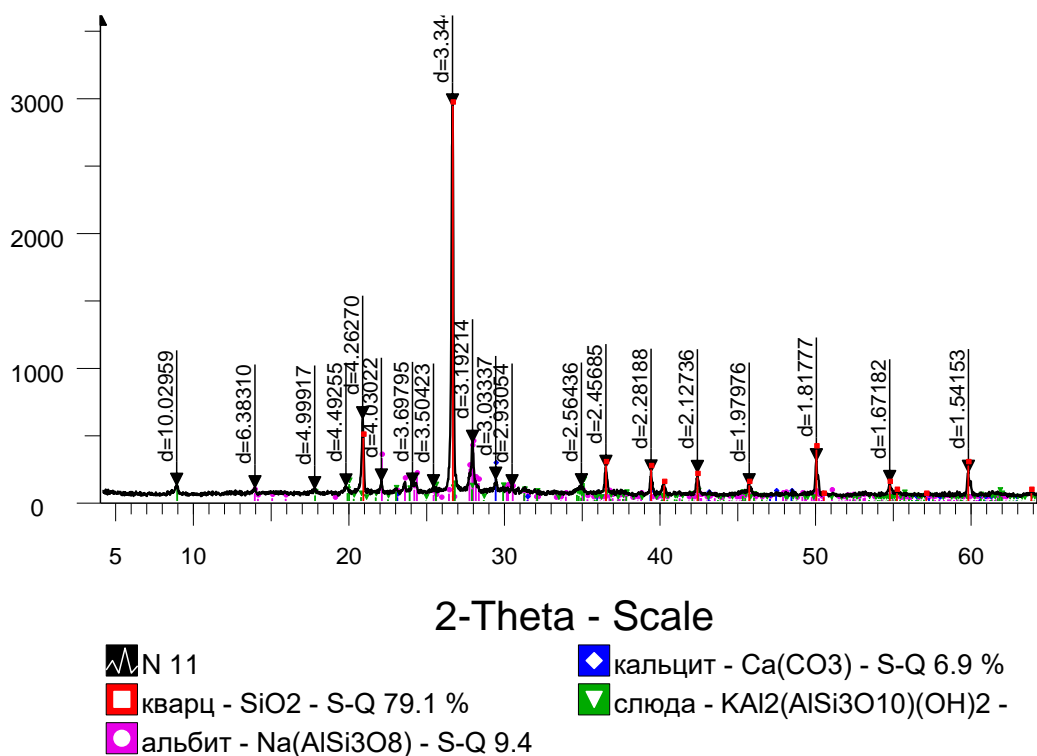
А



В

7 Сурет – Пустынное (А), және Думан-Шуак (В) кен орындары алтын құрамды байыту қалдықтарының спектрограммалары

Жоғарыдағы электронды-зондты анализ нәтижелері рентгенофазалы анализ нәтижелерімен (8 сурет, 4 кесте) расталды, оған сәйкес, «Пустынное» к.о. алтын құрамды гравитациялық байыту қалдықтарының негізгі кристаллды фазасы болып 79,1 масс.% кварц SiO_2 табылады. Сонымен қатар, кальциттің аздаған мөлшері (6,9 масс.%) және калий мен натрий алюмосиликаттары бар.



8 Сурет – Алтын құрамды «Пустынное» к.о. гравитациялық байыту қалдықтарының дифрактограммасы

Кесте 4 – Құрамында алтын бар «Пустынное» к.о. гравитациялық байыту қалдықтарының кристалдық фазаларының жартылай санды рентгенофазалы анализі қорытындысы

Минерал	Химиялық формуласы	Мөлшері, масс. %
Кварц	SiO ₂	79,1
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	9,4
Кальцит	CaCO ₃	6,9
Слюда	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	4,6

Құрамында алтын бар Пустынное және Думан-Шуақ кен орындарының гравитациялық байыту қалдықтарының құрамында зиянды қоспалар (қорғасын, кадмий, мышьяк, сурьма, барий) кездеспейді, сондықтан оларды кремнефосфатты тыңайтқыштар алу үшін кремнийқұрамды бастапқы компонент ретінде ұсынуға болады.

Жоғарыда аталған байыту қалдықтары негізінде «Агитатор 2S» типті планетарлы шарлы диірменде ультражұқа ұсақтау көмегімен (МХА) 5 минут уақыт шегінде кремнефосфатты тыңайтқыштар синтезделді. Синтез құрғақ және сулы әдістермен жүргізілді. Сулы әдіс кезінде қоспа ретінде 85 %-дық ортофосфор қышқылы қолданылды. Құрғақ және сулы әдіс көмегімен жүргізілген Қаратау фосфориті және Қазақстанның кендік шикізаты байыту қалдықтарының қоспаларының механикалық химиялық активтендіру өнімінің құрамы 5 кестеде көрсетілген.

Кесте 5 – Құрғақ және сулы әдіс көмегімен жүргізілген Қаратау фосфориті және Қазақстанның кендік шикізаты байыту қалдықтарының қоспаларының механикалық химиялық активтендіру өнімінің құрамы

Бастапқы қоспалар құрамы (массалық қатынастар)	Компоненттер мөлшері, масс.%										
	F	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	TiO ₂
Қаратау фосфориті баст.	3,11	3,82	2,53	25,59	24,06	0,90	0,97	36,82	0,39	1,82	0,00
<i>Қаратау фосфориті мен Пустынное к.о. алтын құрамды байыту қалдықтарының МХА</i>											
Фосфорит:Аи-қалдықтар = 1:1	1,21	2,98	6,84	48,87	12,49	0,51	2,50	10,12	0,00	2,55	0,36
Фосфорит:Аи-қалдықтар:Н ₃ РО ₄ = 1:1:0,68	0,00	2,83	7,93	42,50	26,48	0,53	2,35	14,21	0,00	2,72	0,45
<i>Қаратау фосфориті мен Думан-Шуақ к.о. алтын құрамды байыту қалдықтарының МХА</i>											
Фосфорит:Аи-қалдықтар = 1:1	1,99	3,17	7,66	45,17	17,31	0,78	3,05	17,38	0,00	2,64	0,84
Фосфорит:Аи-қалдықтар:Н ₃ РО ₄ = 1:1:0,60	0,00	2,06	6,13	39,46	32,03	0,56	2,46	14,59	0,00	2,71	0,92

Алынған нәтижелерге сәйкес құрғақ әдіспен МХА кезінде өнімдегі фтор мөлшері бастапқы фосфоритпен салыстырғанда екі есе төмендейді, ал фосфор қышқылын қосу арқылы МХА тұтастай фторсыз өнім алуға болады (5 кесте).

Қаратау фосфориті мен Пустынное к.о. байыту қалдықтарының қоспасының МХА жолымен алынған кремнефосфатты материалдардың тыңайтқыштық қасиеттерін өсімдіктерге сіңірімді (яғни, сулы- және цитратты ерігіш қосындысы) фосфор пентаоксидінің P_2O_5 мөлшері бойынша бағалады. Сіңірімді кремний қосылыстарын экстракциялау дистелденген сумен Қ:С = 1:100 30 минут уақыт аралығында шейкерде араластырумен жүргізілді. Монокремний қышқылы және сулы ерітіндісіндегі оротсиликаттар аммоний молибдатының және сары гетеоркремниймолибден қышқылы комплексінің түзілуімен спектрофотометриялық әдіспен анықталды.

Салыстыру тыңайтқышы ретінде сол жолмен механикалық активтендірілген, ешқандай қоспасыз Қаратау фосфориті және фосфор ұны алынды.

Алынған нәтижелер 6 кестеде көрсетілген. Кесте мәліметтеріне сәйкес тауарлы фосфор ұны құрамында 8,6 салыст.% P_2O_5 -тің цитратты ерігіш формалары бар лимонды ерігіш фосфорлы тыңайтқыш болып табылады, сонымен қатар, фосфор ұнында сіңіргіш кремний (монокремний қышқылы) кездеспейді.

Кесте 6 – Қаратау фосфориті мен алтын құрамды Пустынное к.о. қоспаларын МХА әдісімен алынған кремнефосфатты тыңайтқыштардағы өсімдіктерге сіңірімді фосфор және кремний аналитикалық анықтау нәтижелері

Тыңайтқыш құрамы	Сіңірімді формалар мөлшері P_2O_5 , салыст.%			Сіңірімді кремний, мг/л
	Суда ерішгіш	Цитратты ерігіш	Лимонды ерігіш	
Бастапқы Қаратау фосфориті (фосмука - контроль)	0,0	8,6	58,5	0,0
Құрғақ әдіс				
Механоактивтендірілген Қаратау фосфориті (МХА)	1,2	30,5	65,8	20,5
МХА фосфорит өнімі: Ау-қалдықтар = 1:1	1,4	51,7	100,0	42,5
Сулы әдіс				
МХА фосфорит өнімі: Ау-қалдықтар: $H_3PO_4 = 1:1:0,68$ 100°C-да кептіру	23,1	27,4	63,3	53,0
МХА фосфорит өнімі: Ау-қалдықтар: $H_3PO_4 = 1:1:0,68$ 200°C-да кептіру	0,4	16,8	25,1	20,0

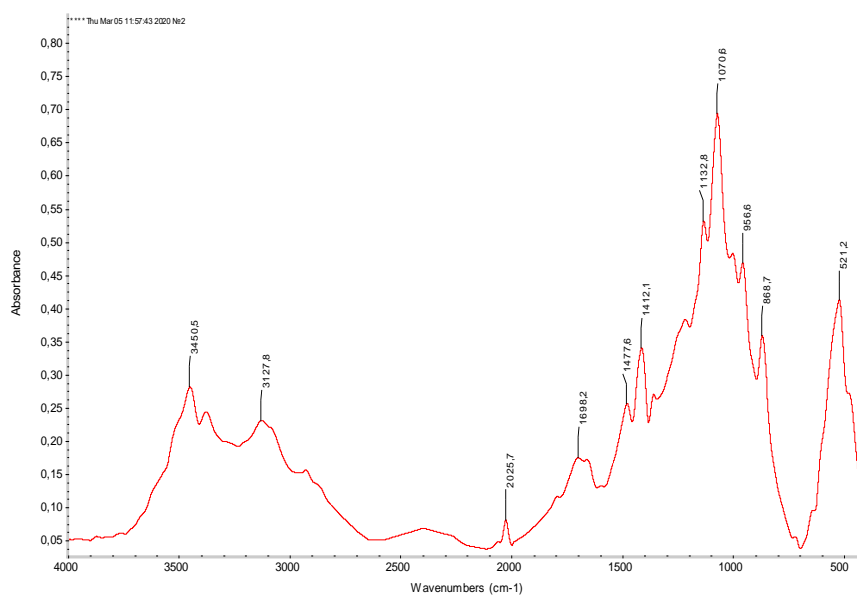
Табиғи Қаратау фосфоритін ультражұқа ұсақтау өнімде P_2O_5 – 1,2 салыст.% суда ерігіш формалары да, сіңіргіш кремний де 20,5 мг/л мөлшерінде болатыны анықталды.

Қаратау фосфориті мен Пустынное к.о. алтын құрамды байыту қалдықтарының құрғақ әдіспен МХА кремнефосфатты өнім құрамында P_2O_5 сіңіргіштік формалары 53,1 салыст.% тең ($P_2O_5^{c.c.} + P_2O_5^{п.c.}$) толықтай лимонды ерігіш болып табылады.

Сіңіргіш кремний 42,5 мг/л көрсеткішті құрайды, ол механикалық активтендірілген фосфориттен 2 есе жоғары көрсеткіш.

Алынған өнім толығымен лимонды ерігіш болып табылуы оны ұзақ мерзімді әсер ететін (пролонгированное) тыңайтқыш қатарына жатқызуға болатынын көрсетеді.

Сулы әдіспен алынған Қаратау фосфориті мен Пустынное к.о. алтын құрамды байыту қалдықтарының қоспаларын механикалық активтендірілген кейін $100^\circ C$ -да кептірілген кремнефосфатты өнімде P_2O_5 сіңірімділік формалары құрғақ әдіспен МХА өнімге қарағанда біршама аз және 50,5 салыст.% ($P_2O_5^{c.c.} + P_2O_5^{п.c.}$) құрайды. Бірақ $P_2O_5^{c.c.}$ (23,1 отн.%) суда ерігіш формалары 16,5 есеге артқан. Сонымен қоса, сіңіргіш кремний құрамы (53 мг/л) да 1,25 есе өскен. Кептіру температурасын $200^\circ C$ -ке дейін көтеру кремний және фосфордың барлық сіңірімділік формаларын төмендетеді, бұл құбылыс осы температурада дифосфатты қосылыстардың пайда болуына байланысты болуы мүмкін, ол ИҚС нәтижелерімен расталады. Сонымен, сулы әдіспен алынған және $200^\circ C$ температура кезінде кептірілген құрамында алтыны бар кен қалдықтары негізіндегі МХА өнімдері $H_2(P_2O_7)_2^{6-}$ аймақтағы гидродифосфат анионының валенттік ауытқуларына тән келесі сіңіру жолақтарынан тұрады: 3440; 2300; 1640; 990; 880; 760 cm^{-1} , сондай-ақ кремний дифосфатының валенттік тербелістеріне тән сіңіру жолақтары: 1162; 760 және 520 cm^{-1} .



9 Сурет – Сулы әдіспен МХА жолымен алынған $200^\circ C$ кептірілген өнімнің инфрақызыл спектрограммасы

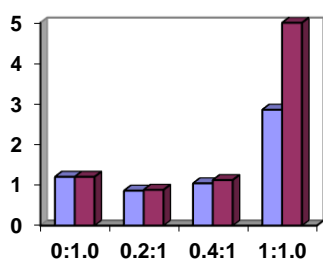
3.2 Құрғақ сулы синтез әдістерімен әр түрлі қатынаста және әр түрлі уақыт шегінде алынған тыңайтқышты зерттеу

Зерттелген әр түрлі кенді шикізаттардың байыту қалдықтарының үлгілерінің қорытындысына сәйкес, кремний диоксидінің ең жоғары мөлшері (79,1 масс.%) Пустынное к.о. құрамында алтын бар графитациялық байыту қалдықтарында болатыны анықталды. Сонымен бірге, қалдық құрамында зиянды қоспалар (қорғасын, мышьяк, кадмий, барий, сурьма) кездеспейтіні зерттелді. Пустынное кен орнының байыту қалдықтары тиімді деп танылып, ары қарай зерттеу жұмыстары үшін қолданылады.

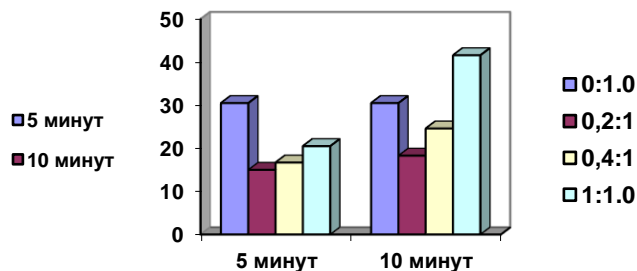
3.2.1 Құрғақ синтез әдісі

Қаратау фосфориттерінің және алтын сульфиді бар байыту қалдықтарының негізінде сұйық заттардың қатысуынсыз (құрғақ әдіс) «Агитатор 2S» типті планетарлы шарлы диірменде фосфорит:қалдықтың әр түрлі құрамында, әр түрлі уақытта және диірменнің әр түрлі айналу жылдамдығында механикалық активтендіру көмегімен кремнефосфорлы заттарды алу үрдісі зерттелді.

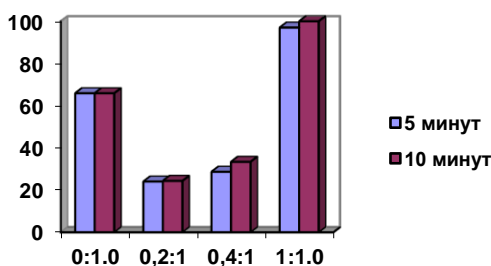
P_2O_5 сіңіргіштік формасын стандартты әдістеме бойынша анықталды [12]. Зерттеу нәтижелері төмендегі 10, 11 суреттерде және 7 кестеде көрсетілген.



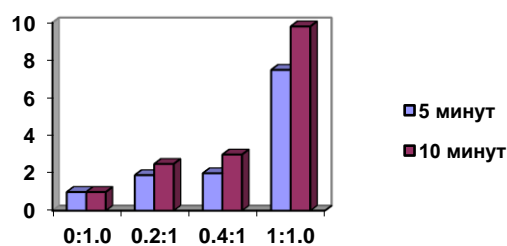
A



B



C

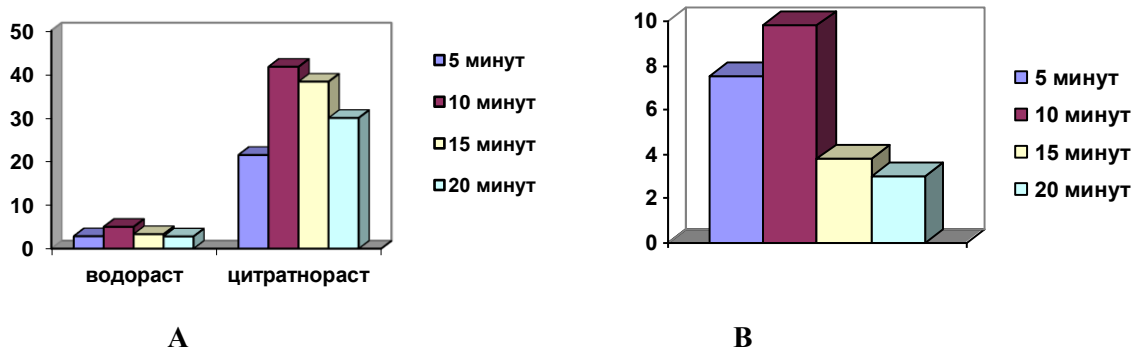


D

A – суда ерігіштігі; B – цитратты ерігіштігі; C – лимонды ерігіштігі

D –қолжетімді кремний

10 Сурет – МХА өнімдеріндегі P_2O_5 сіңіргіштік формаларының құрам және ұсақтау уақыты бойынша қатынасы (құрғақ ұсақтау, $n = 2000$ айн/мин)



11 Сурет – МА өнімдеріндегі P_2O_5 сіңіргіштік формаларының (А) және қолжетімді кремнийдің (В) ұсақтау уақыты бойынша қатынасы (құрғақ әдіс, $n = 2000$ айн/мин)

Диірменнің $n = 2000$ айн/мин бірлігінде МА өнімдерінде сіңіргіш P_2O_5 құрамы және компоненттердің қатынасы бойынша қалдық:фосфорит = 0,2:1,0 (4 сурет) қатынасы кезінде ең төменгі белгілерді көрсетеді. Кремнийқұрамды қалдықтардың фосфорит бойынша қатынасын қалдық:фосфорит = 1,0:1,0 қатынасындай етіп жоғарылатса P_2O_5 -тің суда ерігіштігі және цитратты ерігіштігі до 5 и 43 салыст.% дейін жоғарылайтыны көрсетілген. P_2O_5 –тің лимонды ерігіш формалары қалдық:фосфорит = 1,0:1,0 қатынасы кезінде 100%-дық нәтижені ұсақтау уақыты 10 минут болғанда көрсетеді, сондықтан бұл өнімді ұзақмерзімді әсер ететін (пролонгированного действия) тыңайтқыштарға жатқызуға болады. Қалдық:фосфорит қатынасының және ұсақтау уақытының өсуімен өсімдіктерге қолжетімді кремнийдің мөлшері де өседі (10 сурет).

МА өнімдеріндегі P_2O_5 сіңіргіштік формалары және қолжетімді кремнийдің құрамының ұсақтау уақыты бойынша қатынасы 10 минут уақыт кезінде жоғары көрсеткіш көрсетеді (7 кесте).

7 Кесте – Қаратау фосфориттері мен байыту қалдықтары (Пустынное к.о) қоспаларының МХА өнімдеріндегі P_2O_5 -тің сіңіргіштік формаларының уақыт бойынша қатынасы. Компоненттер қатынасы қалдықтар:фосфорит = 1:1. Құрғақ ұсақтау әдісі, $n = 2000$ айн/мин.

Ұсақтау уақыты, мин	P_2O_5 жалпы мөлшері, масс. %	P_2O_5 мөлшері, салыст. %			SiO_2 , мг/л
		Суда ерігіштігі	Цитратты ерігіштігі	Лимонды ерігіштігі	
5	10,5	2,85	21,5	100,0	7,5
10	10,0	5,00	41,7	100,0	9,8
15	10,5	3,33	38,3	100,0	3,8
20	12,5	2,80	30,0	100,0	3,0

МА уақытын ұзартқан сайын активация эффекті төмендей береді (9 сурет, 7 кесте). Бұл ұсақтау уақыты ұзарған сайын диірмен барабанының

температурасы жоғарылап, түзілген P_2O_5 моноформаларының қатты фазалы түзілулердің конденсирленген формаға өзгеруінен болуы мүмкін.

Нәтижелер көрсеткендей, Қаратау фосфориті мен құрамында алтын сульфиді бар байыту қалдықтарын құрғақ әдіспен механикалық активациялау кезінде компоненттердің қатынасы және процесстің уақыты бойынша құрамында қолжетімді кремнийдің жоғары мөлшері бар (9,8 мг/л) және P_2O_5 -тің суда және цитратты ерігіштігі формаларының мөлшері 5,0 и 41,6 салыст.% болатындай, фосфорит:қалдық = 1:1 қатынасында 10 минут ұсақталу уақытында түзілген кремнефосфорлы тыңайтқыш ең тиімді болып табылды.

8 Кесте – Қаратау фосфориті мен құрамында алтын сульфиді бар байыту қалдықтары (Пустынное к.о.) қоспаларының негізінде дайындалған МХА өнімдеріндегі P_2O_5 сіңіргіштік формалары және қолжетімді кремнийдің уақыт және айналу жиілігі бойынша қатынасы. Құрғақ ұсақтау, компоненттер қатынасы: қалдықтар:фосфорит = 1:1.

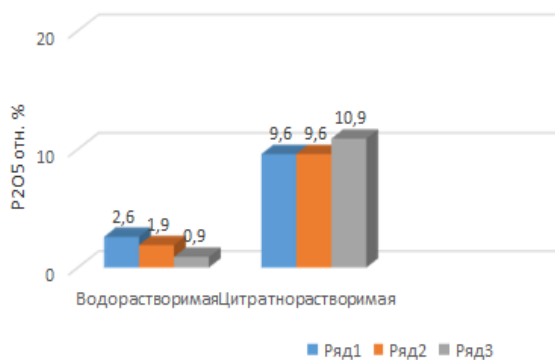
Ұсақтау уақыты, мин	Өнімнің құрамы	Айналу жиілігі, айн/мин	P_2O_5 жалпы мөлшері, масс.%	P_2O_5 мөлшері, отн.%			SiO_2 , мг/л
				P_2O_5 сулы-	P_2O_5 цитрат-	P_2O_5 лимон-	
5	Фосфорит	2000	23,75	1,20	30,50	65,8	1,0
5	Фосфорит: қалдықтар = 1:1	2000	10,88	2,75	21,5	97,0	7,5
10			10,10	4,15	41,6	100,0	9,8
5	Фосфорит: қалдықтар = 1:1	3000	12,5	1,33	40,0	100,00	8,0
10			11,25	1,65	49,9	100,00	10,0

Диірменнің айналу жиілігін 2000 айн/мин-нан 3000 айн/мин-на дейін арттыру P_2O_5 -тің цитратты ерігіштігі формасы жоғарылағанымен суда ерігіштігі төмендейді; кремнийдің мөлшері бұл параметрдің өзгеруіне тәуелді емес (8 кесте).

3.2.2 Сулы әдіспен тыңайтқыш алу

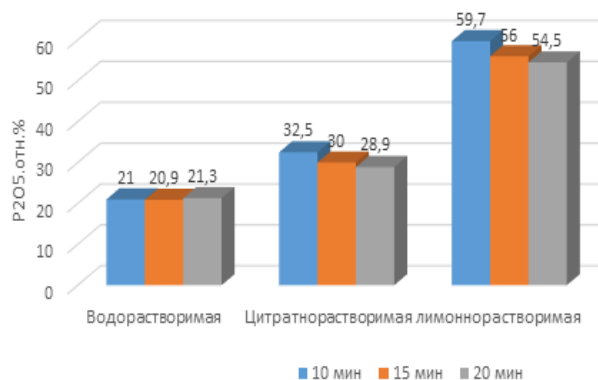
Жүргізілген зерттеу жұмысы нәтижелеріне сәйкес, Қаратау фосфориті мен Пустынное кен орнынан алынған алтын сульфиді құрамды байыту қалдықтарының негізіндегі қоспаны сулы әдіспен МХА құрғақ әдістегідей тек қоспа компоненттерінің қатынасына ғана емес, сонымен қатар сұйық реагенттің табиғатына да байланысты.

Сұйық реагент ретінде суды қалдық:фосфорит = 1:1 және Қ:Н₂О = 2:1 қатынасында пайдаланғанда, құрғақ әдістегідей, уақыттың 10 минуттан 20 минутқа дейін артуы P_2O_5 сулы мөлшерін 2,6-дан 0,9 отн.%-ға дейін төмендетеді, бірақ P_2O_5 цитрат- цитратты ерігіштік формасы уақыт артқан сайын 9,6-дан 10,9 отн.% -ға дейін артады (12 сурет).



қалдықтар :фосфорит =1:1

Қ:Н₂О = 2:1; Кептіру 105°С



қалдықтар :фосфорит =1:1

Қ:Н₃Р₀₄ = 2:1; Кептіру 105°С

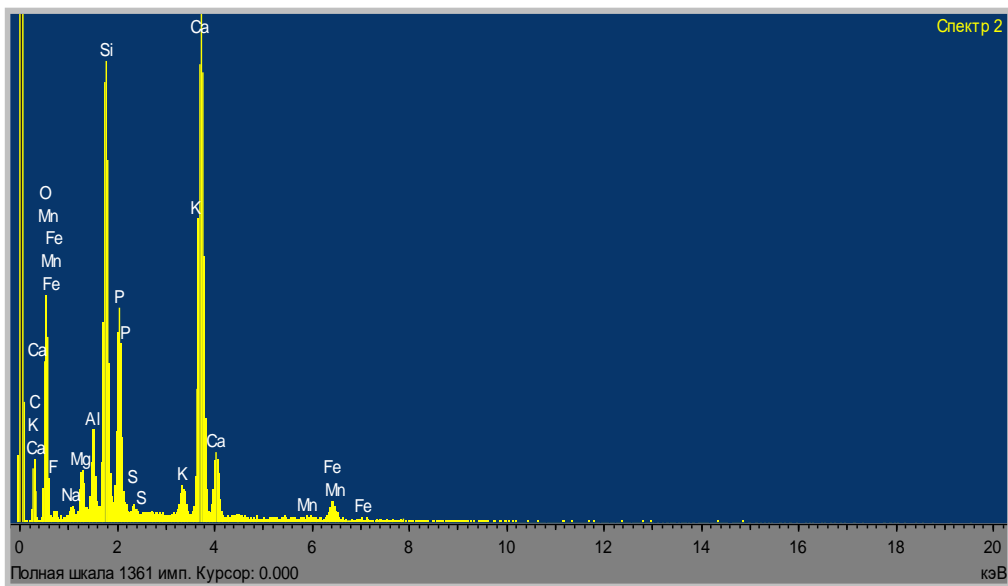
12 Сурет – МХА өнімдеріндегі Р₂О₅ сіңіргіштік формаларының мөлшерінің ұсақтау уақыты және сұйық фазаның құрамы бойынша қатынасы (сулы әдіс)

Сұйық реагент ретінде фосфор қышқылын пайдаланғанда (қатынас қалдық:фосфорит = 1:1 және Қ:Н₃Р₀₄ = 2:1) Р₂О₅^{сулы} мөлшері ұсақтау уақытынан тәуелсіз және 21 салыст.%-ды құрайды. Р₂О₅^{цитрат-} и Р₂О₅^{лимон-} сіңіргіштік формаларының мөлшері ұсақтау уақытының артуымен цитратты ерігіш форма үшін 32,5 салыст.%-дан 28,9 салыст.%-ға дейін және лимонды ерігіш форма үшін 59,7 салыст.%-дан 54,5 салыст.%-ға дейін төмендеуі байқалды (12 сурет).

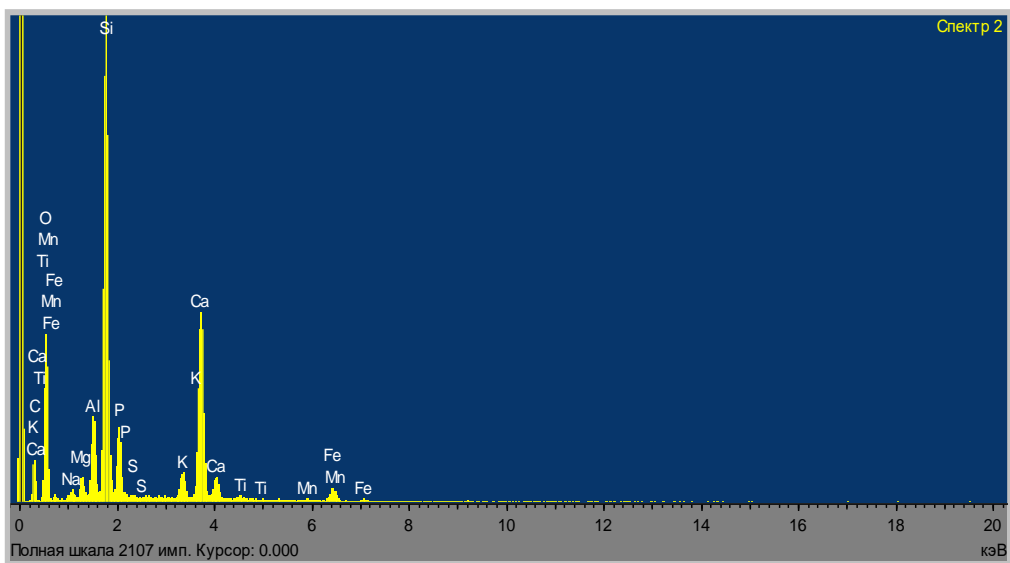
Электронды-зондты анализ қорытындылары бойынша, кремнефосфатты өнімдердегі фтордың мөлшері ұсақтау әдісіне және активтендірілген қоспаның компоненттерінің қатынасына байланысты екені көрсетілген (13 сурет, 9 кесте).

9 Кесте – Қаратау фосфориті мен алтын сульфидті құрамды байыту қалдықтары қоспасының құрғақ және сулы әдістермен әр түрлі қатынастағы МХА өнімдерінің элементті құрамы. Ұсақтау уақыты 10 минут

Қалдық: Фосфорит қатынасы	Элементтердің орташа мөлшері, масс.%											
	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn	Fe
Құрғақ әдіс												
0,2:1	49,00	2,28	0,82	2,09	2,47	13,11	7,38	0,28	1,01	19,73	0,17	1,67
0,4:1	50,14	1,83	0,52	1,23	3,53	20,70	5,08	0,21	1,58	12,93	0,14	0,24
1:1	50,08	1,53	0,83	1,24	3,53	20,52	4,93	0,43	1,47	12,95	0,25	0,43
Сулы әдіс (Н ₃ Р ₀ ₄)												
0,2:1	51,67	0,0	0,82	2,23	3,53	18,70	6,95	0,21	1,58	13,93	0,14	0,24
0,4:1	51,22	0,0	0,94	1,20	3,52	21,71	6,04	0,13	1,41	13,36	0,22	0,25
1:1	51,76	0,0	0,87	1,21	3,84	21,16	4,84	1,51	1,55	12,35	0,15	0,23



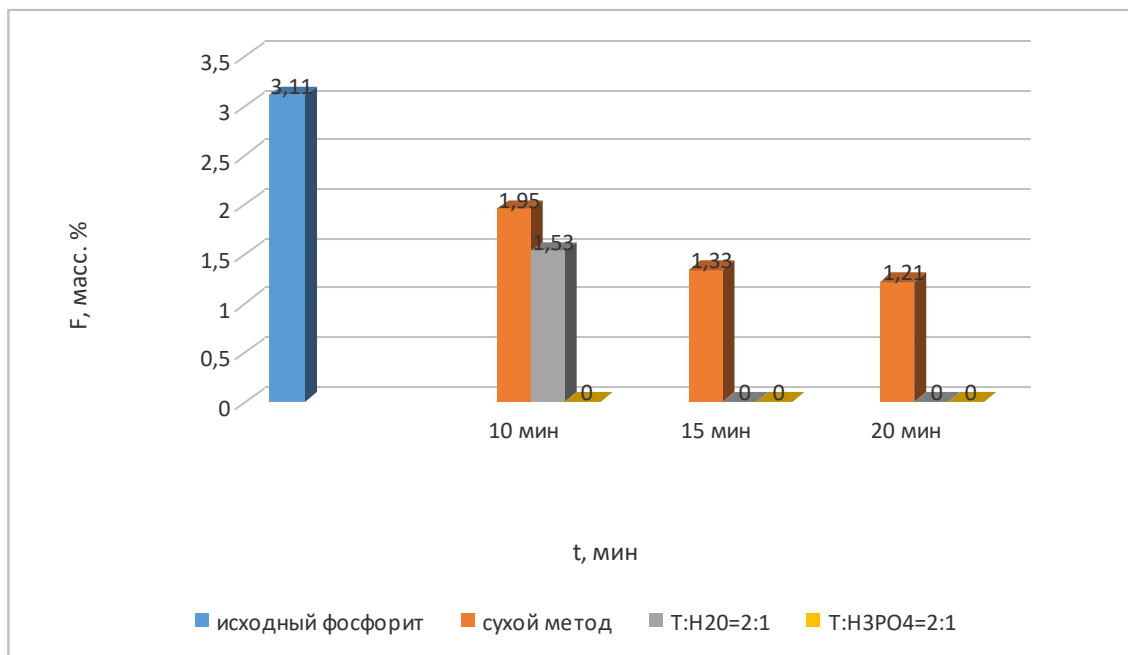
A



B

13 Сурет – Пустынное кен орнынан алынған алтынсульфиді бар байыту қалдықтарының Қаратау фосфоиттерімен кұрғақ (A) және сулы (B) әдістермен МХА өнімдерінің спектрограммасы

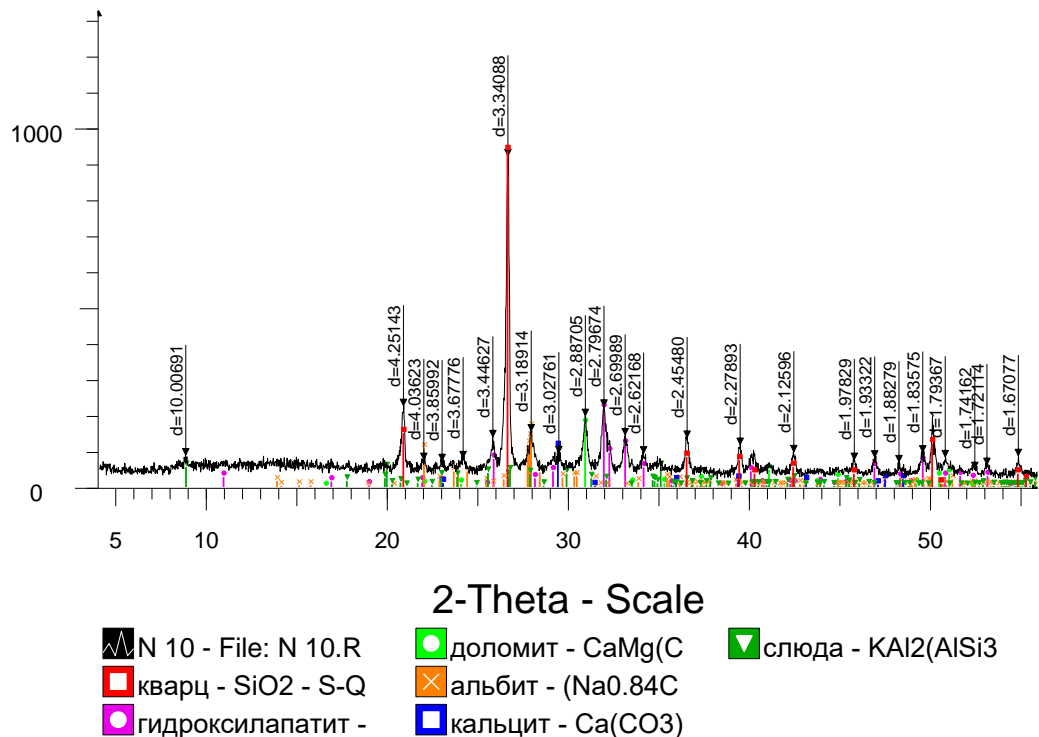
Құрғақ әдіс арқылы ұсақтау кезінде фтордың мөлшері уақыттың 10-нан 20-ға дейін артуына байланысты 3,11 масс.%-дан 1,21 масс.%-ға дейін төмендейді (14 сурет).



14 Сурет – Ұсақтау уақыты және сұйық фазаның құрамы бойынша МХА өнімдеріндегі фтордың мөлшері қатынасы (құрғақ және сулы әдістер).
фосфорит:қалдық = 1:1 қатынасы

Сулы ұсақтау әдісі бойынша сұйық реагент ретінде суды пайдаланғанда 10 минут ұсақтау әдісінде фтордың мөлшері 1,53 масс.% құрайды, 15 және 20 минут уақыт кезінде ұсақтау барысында МХА өнімдерінде фтордың мөлшері 0-ге тең. Сулы әдіспен сұйық реагент ретінде фосфор қышқылын қолдану кезінде МХА өнімдерінде фтор болмайды.

Электронды-зондтық талдау нәтижелері РФА деректерімен расталады, оған сәйкес МХА-ның сулы әдісі кезінде Қаратау фосфоритінің негізгі минералын фторапатит гидроксиапатитке айналдырады (15 сурет).



15 Сурет – Қаратау фосфоритінің алтынсульфидті байыту қалдықтарымен МХА өнімдері үлгісінің Дифрактограммасы. Компоненттердің қатынасы 1:1, ұсақтау уақыты 10 минут

3.3 Тыңайтқыштың далалық сынақтар бойынша нәтижесі

Қаратау фосфориті мен Пустынное кен орнындағы алтын бар кенді байыту қалдықтары қоспасын механикалық химиялық активтендіру арқылы сулы әдіспен алынған кремнийфосфат өнімі одан әрі 100°C температурада кептіру арқылы Қазақстанның оңтүстік-шығысындағы арид жағдайында сорго дақылының өсуі мен дамуына әсерін зерттеу мақсатында далалық сынақтарға берілді. Сынақ сорго мәдениетінде 4 генотиптер бойынша өткізілді: Каз-16; Каз 20; Simon және Blacktop. Тыңайтқыштар қолданылмаған дәл сол генотиптердің егісімен (бақылау өсімдігі) салыстырылды. Сынақ нәтижелері төмендегі 16-18 суреттерде және 10 кестеде берілген:



16 Сурет – Тыңайтқышсыз және тыңайтқыш қолданылған Сорго өсімдігінің салыстыру

10 Кесте – Кремнеофсфатты өнімнің (КПӨ) Қазақстанның оңтүстік-шығысындағы арид жағдайындағы сорго дақылының өсуі мен дамуына әсері

Генотип	Өсімдіктің биіктігі, см		Сабағының қалыңдығы, см		Өсімдіктің пісуі (масақтану фазасындағы % - ы)	
	Бақылау	КФӨ	Бақылау	КФӨ	Бақылау	КФӨ
Каз-16	166,52	192,85	1,61	1,21	60	85
Каз-20	177,71	218,00	1,89	1,49	60	90
Simon	179,00	215,00	0,95	1,21	49	89
Black top	176,75	175,38	1,59	1,73	57	80



А



В

17 Сурет – Тыңайтқышсыз (А) және тыңайтқыш қолданылған (В) Сорго өсімдігінің масақтануы



А



В

18 Сурет – Тыңайтқышсыз (А) және тыңайтқыш қолданылған (В) тамыр

Нәтижелердің көрсеткіші бойынша, кремнефосфат өнімін (КФӨ) енгізу өсімдіктердің $1,4 \div 1,8$ есе тез өсіп, олардың биіктігін $1,15 \div 1,23$ есе ұлғайта отырып, өсімдіктердің тез пісуін арттырады, бұл әзірленген кремнефосфат өнімдерінің жоғары тиімділігін көрсетеді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген зерттеулер негізінде келесі қысқаша қорытынды жасауға болады:

1. Заманауы инструменталды әдістер көмегімен келесідей кен орындарының байыту қалдықтарының заттық және фазалы құрамы зерттелді: құрамында алтын кездесетін Пустынное және Думан-Шуақ кен орындары.

2. Кремний диоксидінің ең жоғары мөлшері (79,1 масс.%) Пустынное кен орнынан алынған құрамында алтын бар гравитациялық байыту қалдықтарының құрамында кездеседі. Сонымен қоса, қорғасын, кадмий, мышьяк, сурьма, барий сияқты зиянды қоспалар кездеспейтіндіктен, оларды кремнефосфатты тыңайтқыштар алу үшін кремнийлі бастапқы компонент ретінде пайдалануға болады.

3. Құрғақ әдіспен МХА алынған өнімде фтордың мөлшері екі есе азаяды және ортофосфор қышқылы қосылған сулы әдіспен МХА алынған өнімде фтор кездеспейді.

4. Қаратау фосфориті мен Пустынное кен орнының гравитациялық жолмен байытылған алтынсульфидті қалдықтың негізінде механикалық активтендіру жолымен құрғақ және сулы әдістер көмегімен кремнийфосфорлы өнімдердің түзілу процесі зерттелді. Сол зерттеулер нәтижесінде механикалық активтендіру өнімдерінде құрғақ әдіс арқылы өңдегенде P_2O_5 -тің сіңіргіштік мөлшері компоненттердің қатынасы қалдық:фосфорит = 0,2:1,0 кезінде ең төменгі нәтижелерді көрсетті. Құрамында кремний бар қалдықтың фосфорит бойынша қатынасын қалдық:фосфорит = 1,0:1,0 арттырғанда P_2O_5 -тің сулы және цитратты сіңіргіш формалары 5 және 8 есе артты. P_2O_5 -тің лимондыерігіш формасы қалдық:фосфорит = 1,0:1,0 қатынасында 10 минут ұсақтау уақытында 100%-ды құрайды, ол бұл түзілген өнімді ұзақ мерзімді әсер ететін тыңайтқыштарға жатқызуға болатынын дәлелдейді.

5. МА өнімдерінде P_2O_5 -тің сіңіргіштік формалары мен қолжетімді кремнийдің мөлшерінің қатынасы ұсақтау уақыты бойынша 10 минут ұсақтау уақытында жоғары нәтижені көрсеткені зерттелді. Өсімдіктерге қолжетімді кремнийдің мөлшері қалдық:фосфорит қатынасын және ұсақтау уақытын арттырумен өседі.

6. Қаратау фосфориті мен құрамында кремний бар алтынсульфидті байыту қалдықтарын құрғақ әдіспен механикалық активтендіру кезінде кремнийфосфорлы тыңайтқыштардың пайда болуында компоненттердің қатынасы және ұсақтау уақыты бойынша фосфорит:қалдық = 1:1 қатынасында және ұсақтау уақыты 10 минут тиімді деп танылды. Осы қатынаста қолжетімді кремний (9,8 мг/л), сулы және цитратты ерігіштік формалары 5,0 және 41,6 салыст.% ең жоғары нәтижені көрсетеді.

7. Диірменнің айналу жиілігін 2000-нан 3000 айн/мин дейін көтеру P_2O_5 -тің цитратты ерігіштік формасын арттырғанымен, фосфаттардың суда ерігіштігін төмендетеді; кремнийдің сіңіргіштігіне осы параметрді арттыру әсер етпейтіні анықталды.

8. Қаратау фосфориті мен Пустынное к.о алтынсульфидті байыту қалдықтарының қоспасын сулы әдіспен МХА құрғақ әдістегідей, тек қоспа компоненттерінің қатынасы мен ұсақтау уақытына ғана емес, сонымен бірге сұйық реагенттің табиғатына да байланысты екені анықталды. Сұйық реагент ретінде суды пайдалану қалдық:фосфорит = 1:1 және Қ:Н₂О = 2:1 қатынасында Р₂О₅^{сулы} мөлшері, құрғақ әдістегідей, ұсақтау уақытын 10 минуттан 20 минутқа дейін арттырғанда 2,6-дан 0,9 салыст.% дейін төмендейді, ал Р₂О₅^{цитрат-} цитратты ерігіштік формасы ұсақтау уақытының артуымен 9,6-дан 10,9 салыст.% дейін артады. Сұйық реагент ретінде фосфор қышқылын қолдану (қалдық:фосфорит = 1:1 қатынасы және Т:Н₃РО₄ = 2:1) Р₂О₅^{сулы-} мөлшері ұсақтау уақытына тәуелсіз және 21 отн.% құрайды. Р₂О₅^{цитрат-} және Р₂О₅^{лимон-} сіңіргіштік формаларының мөлшері ұсақтау уақыты артқан сайын цитратты ерігіштігі 32,5 отн.%-дан 28,9 отн.% дейін, лимонды ерігіштігі 59,7 отн.%-дан 54,5 отн.%-ға дейін төмендейді.

9. Электронды-зондты анализ және РФА қолданып, кремнийфосфатты өнімдердегі фтордың мөлшері активтендіру әдісіне және активтендірілген қоспаның компоненттерінің қатынасына байланысты екені дәлелденді. Құрғақ әдіс арқылы алынған МХА өнімдеріндегі фтордың мөлшері ұсақтау уақытының 10 минуттан 20 минутқа дейін артуына сәйкес 3,11 масс.%-дан 1,21 масс.%-ға дейін төмендейтіні көрсетілген. Сұйық реагент ретінде су қолданылған сулы әдіс арқылы алынған өнімде фтордың мөлшері 10 минут ұсақтау уақытында және компоненттердің қатынасы қалдық:фосфорит = 1:1 болғанда 1,53 масс.%-ға тең; 15 және 20 минут ұсақтау уақытында фтордың мөлшері 0-ге тең болды. МХА өнімдерін фосфор қышқылы көмегімен сулы әдіс арқылы өндегенде өнімдерде фтор болмайтыны зерттелді.

10. Тиімді деп танылған сулы әдіспен МХА жолымен өңделген кремнийфосфорлы тыңайтқыш далалық сынақтарда сорго өсімдігі үшін зерттелді. Зерттеу нәтижелеріне сәйкес алынған жаңа тыңайтқыштарды қолдану өсімдіктердің 1,4÷1,8 есе тез өсуіне және олардың биіктігінің 1,15÷1,23 есе артуына септігін тигізді. Сонымен, алынған және зерттелген жаңа кремнийфосфорлы тыңайтқыш тиімді деп танылды.

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Амосова Я.М. Влияние кремниевых удобрений на растения и почву //Butlerov Communications, 2015. – Vol.43. – N 9, P.17-25
2. Куликова А.Х., Никифоров Е.А., Елагин В.Л., Яшин У.Л. Диатомит как силикатное удобрение //Агрохимия – 2004, №2. – С.52-58.
3. Arkadiusz Artyszak Effect of Silicon Fertilization on Crop Yield Quantity and Quality – A Literature Review in Europe/ www.mdp.com/journal/plants . Plants 2018.7.54 (дата посещения 10.11.2019)
4. Химическая защита растений: средства, технология и экологическая безопасность, Зинченко В.А., Учебное пособие. - 2-е изд. перераб. и доп. - М.: КолосС, 2012. - 247 с.
5. Характеристика мирового производства минеральных удобрений // Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности (10.11.2015), (дата посещения 12.12.2019).
6. World fertilizer trends and outlook to 2018. P. 9
7. Программа по развитию агропромышленного комплекса в Республике Казахстан «Агробизнес-2020». Источник: <http://mgov.kz/programma-agrobiznes-2020> (дата посещения 05.03.2020)
8. Матыченков В.В., Удобрения с кремнием, //Butlerov Communications 2015 . – Vol.43. – N 9, P.17-25
9. Frantz, J.M. and J.C. Locke, "Ready research results: Silicon in floriculture fertility programs.", 2011
10. Tran Xuan Cuong, Hayat Ullah, Avishek Datta., Effects of Silicon-Based Fertilizer on Growth. 2017
11. Physical-chemical regularities of the silicate-phosphate material formation process ., А.А. Ериphanova, О.В. Магаев., 2010
12. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.
13. Bocharnikova E.A., Matichenkov V.V. Influence of plant associations on the silicon cycle in the soil-plant system//Applied Ecology and Environmental Research. - 2012. V.10 (4). -P.547-560.
14. Патент РФ № 2525582. Кремнийсодержащее комплексное удобрение (C05G1/00)/Нестеренко Ю.В., Нестеренко С.В. Заявл. 20.07.2011, опубл. 20.08.2014, бюлл.№9
15. Бочарникова Е.А., Матыченков В.В. Влияние кремниевого мелиоранта на цитрусовые // Агрохимия. 2007. №10. С.39-46
16. Базилевич Н.И., Родин Л.Е., Розов Н.Н. Биологическая продуктивность и круговорот химических элементов в растительных сообществах // Ресурсы биосферы. 1975. Вып.1. С.5-33.
17. Матыченков В.В. Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва-растение. – автореф. дис. док. биол. наук.-М.:Фонды МГУ, 2008. – 34с.

18. Гольева А.А. Фитолиты и их информационная роль в изучении природных и археологических объектов. Москва-Сыктывкар-Элиста, 2001. 200 с.
19. Гольева А.А. Биогеохимия аморфного кремнезема в растениях и почвах // Почвы, биогеохимические циклы и биосфера. / Под. ред. Н.Ф. Глазовского. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2004. С. 137–159.
20. Hodson M.J., White P.J., Mead A., Broadley M.R. Phylogenetic variation in the silicon (Si) composition of plants // *Annals of Botany*. 2005. V. 96. P. 1027–1046.
21. Perry C.C., Keeling-Rucker T. Biosilicification: the role of the organic matrix in structure control // *J. Biol. Inorg. Chem*. 2000. V. 5. P. 537–550.
22. Васильева М.В. Отзывчивость растений ячменя и кукурузы на удобрение кремнием // Тр. всес. науч.-техн. конф. "Проблемы повышения плодородия почв в условиях интенсивного земледелия". М. 1988. С.38-39.
23. Рочев В.А. Влияние кремниевых удобрений на плодородие почв // Плодородие и рациональное использование почв Нечерноземья. Пермь: Пермский с.-х. ин-т, 1988. С.111-118.
24. Hodson M.J., Sangster A.G. Silica deposition in the influence bracts of wheat (*Triticum aestivum*). 1 Scanning electron microscopy and light microscopy // *Can. J. Botany*. 1988. V. 66. № 5. P. 829-837.
25. Hodson M.J., Sangster A.G. X-ray microanalysis of the seminal root of sorghum bicolor with particular reference to silicon // *Annals of Bot.* 1989. V. 64. № 6. P. 659-675.
26. Datnoff L.E., Raid R.N., Snyder G.H., Jones D.B. Evaluation of calcium silicate slag and nitrogen on brown spot, neck, and sheath blight development on rice // *Biological and Cultural Tests for Control of Plant Diseases*. 1990. № 5. P. 65.
27. Datnoff L.E., Raid R.N., Snyder G.H., Jones D.B. Effect of calcium silicate slag on blast and brown spot intensities and yields of rice // *Plant Dis.* 1991. V.75. P.729-732.
28. Datnoff L.E., Snyder G.H., Deren C.W. Influence of silicon fertilizer grades on blast and brown spot development and on rice yields // *Plants Dis.* 1992. V.76. P.1011-1013.
29. Datnoff L.E., Deren C.W., Snyder G.S. Silicon fertilization for disease management of rice in Florida // *Crop Protec.* 1997. V.16. № 6. P.525-531.
30. Куликова А.Х., Яшин Е.А., Данилова Е.В., Юдина И.А., Доронина О.С., Никифорова С.А. Влияние диатомита и минеральных удобрений на урожайность и качество корнеплодов сахарной свеклы // *Агрохимия*. 2007. № 6. С. 27-31.
31. Ande B., Ande P., Vocharnikova E.A., Calvert D.V. Matichenkov V.V. Effect of Si-rich slag and lime on P leaching in sandy soil // *J. Am. Soc. Sugarcane Technol.* 2002. V. 22. P. 9-15.
32. Chimney M. J. et al. Minimizing phosphorus release from newly flooded organic soils amended with calcium silicate slag: a pilot study // *Wetlands Ecology and Management*. 2007. T. 15. №. 5. P. 385-390.
33. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Аммосова Я.М. Влияние кремниевых удобрений на растение и почву // *Агрохимия*. 2001. №12. С 30-37.

34. Патент РФ № 2525582. Кремнийсодержащее комплексное удобрение / Нестеренко Ю.В. Нестеренко С.В., Заявл. 20.07.2011 Оpubл. 27.03.2013
35. Патент РФ № 2130445. Комплексное кремнийфосфорное удобрение/Матыченков В.В., Бочарникова Е.В., Дьяков В.М. Заявл .23.12.1997. Оpubл.20.05.1999
36. Патент 147772 ГДР. МКИ СО5В17/00. Способ получения фосфорных удобрений// R. Paudert, H. Harenz, G. Heinicke, L.Dunkel? A.Kolosow, W.Boldyrew, M. Tschalkina, E. Pomostschilow, G. Gordeyew/ РЖХим 1982, 2л 174
37. А.с. Чехословакия. МКИ СО5В 17/00. Способ активирования фосфорита//Е.Kordik, J.Bartos, P.Htgner/РЖХим 1984, 1л 146.
38. А.с. 971833 РФ. МКИ СО5В 17/00 Способ получения комплексного удобрения// М.Е.Позин, Б.Д.Гуллер, М.В.Жданова, м.и.Богорова, Г.С.Одинцова/ ЗЖХим 1983, 18 л181
39. Вовкотруб Н.Ф., Городний Н.М., Паховчишин С.В. Безотходная технология переработки низкосортных природных фосфатов на минеральные удобрения// Химическая технология. – 1988. - №2. – С.26-29..
40. Доклад Первого Вице-министра сельского хозяйства РК на заседании Правительства РК. Источник: <http://mgov.kz/ru/> (дата посещения 25.12.2019)
41. Правила субсидирования стоимости удобрений (за исключением органических). Постановление Правительства Республики Казахстан № 574 от 29 мая 2014 года. Астана, 2014. Источник: <http://agbz.ru/news/subsidii-naudobreniya-v-kazahstane> (дата посещения 30.01.2020)
42. Рынок удобрений Республики Казахстан: производство, производители, объемы экспорта и импорта, прогноз развития. Маркетинговый справочник KazDATA. Источник: <http://kazdata.kz/04/2015-2014-12-kazakhstan-productionudobreniya.html> (дата посещения 23.05.2019)
43. Назарбек У.Б., Бестереков У., Назарбекова С.П. Современное состояние и проблемные вопросы сельскохозяйственной отрасли Республики Казахстан./Научный журнал «Наука и мир» Волгоград 2014г., №3(7). С. 230-232.
44. Киперман Ю.А., Ильин А.В., Комаров М.А. Минеральные удобрения на рубеже XXI века // Химическая промышленность. – 1998. - № 12. – С.752-757.