

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им.Турысова

Козловская Евдокия Александровна

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации «Синтез и исследование свойств
магнийсодержащих борофосфатов»

Направление подготовки 7М07110 – Химические процессы и производство
химических материалов

Научный руководитель,
д.т.н., доцент

Капралова В.И.
« 10 » 06 2022г.

Рецензент

к.т.н., старший научный сотрудник
АО «Институт химических наук
им.А.Б.Бектурова»

Кайынбаева Р.А.
« 17 » 06 2022 г.



Нормоконтроль

Далбанбай А.
« 10 » 06 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт геологии, нефтегазового дела им.К.Турысова

Кафедра Химические процессы и промышленная экология

7М07110 – Химические процессы и производство химических
материалов



ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Козловской Евдокии Александровне

Тема: «Синтез и исследование свойств магнийсодержащих борофосфатов»

Утверждена приказом Ректора Университета № 2021-М от «03» 11 2020г.

Срок сдачи законченной диссертации «30» 05 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: *данные полученные в ходе прохождения научно-исследовательской работы магистранта*

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) исследование вещественного и фазового состава технологических отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора,*
- б) синтез магнийсодержащих борофосфатов на основе отходов производства хризотил-асбеста;*
- в) изучение физико-химических и удобрительных свойств синтезированных магнийсодержащих борофосфатных материалов.*

Рекомендуемая основная литература:

1. Агрохимия: курс лекций. В 3 ч. Ч 1. Удобрения: виды, свойства, химический состав / Л.А. Михайлова; М-во с.-х. РФ, федеральное гос. бюджетное образоват. Учреждение высшего. Образов. «Пермская гос. с.-х. Акад. Им. Акад. Д.Н. Прянишникова». – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2015. – 426 с.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор. Анализ литературных данных по теме диссертации	31.01.2022	Выполнено
Экспериментальная часть. Произвести необходимые лабораторные исследования, касающиеся темы диссертации	30.04.2022	Выполнено
Подготовка магистерской диссертации к печати	31.05.2022	Выполнено

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	д.т.н., доцент Капралова В.И.	31.01.2022	
Экспериментальная часть	Д.т.н., доцент Капралова В.И.	30.04.2022	
Нормоконтроль	Далбанбай А.	10.06.2022	

Научный руководитель

 Капралова В.И.

Задание принял к исполнению
Дата

 Козловская Е.А.
«03» 11 2020г.

АННОТАЦИЯ

Магистрлік диссертация кіріспеден, 3 тараудан және қорытындыдан, 1 қосымшадан, 48 бетте берілген, 10 суреттен, 9 кестеден және 66 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Түйінді сөздер: хризотил-асбест өндірісінің қалдықтары, құрамында магний бар борофосфаттар, фосфатты тыңайтқыштар.

Зерттеу нысандары: Жетігор кен орнының хризотил асбесті өндірісінің технологиялық қалдықтары.

Магистрлік диссертацияның мақсаты: Қазақстан Республикасының техногендік шикізаты негізінде борофосфатты материалдарды синтездеу, алынған өнімдердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу және олардың өнеркәсіпте қолданылуын анықтау.

Магистрлік диссертацияның міндеттері: «Костанай Минералс» АҚ асбест өндірісінің технологиялық қалдықтарын құрамында магний бар борофосфаттар алу үшін шикізат ретінде пайдалану мүмкіндігін зерттеу; процестің температурасына және боры бар қоспаның мөлшеріне байланысты $Mg(H_2PO_4)_2 - H_3BO_3$ жүйесінде борофосфатты материалдарды синтездеу; синтезделген борофосфаттардың құрамына және оларды алу шарттарына байланысты алынған өнімдердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Зерттеу әдістері: рентгенфазалық талдау, электронды зондты талдау, ИҚ-спектроскопиялық және фотоколориметриялық талдау әдістері.

Алынған нәтижелер: Жетігор кен орнындағы хризотил-асбест өндірісінің технологиялық қалдықтарының заттық және фазалық құрамы зерттеліп, негізгі құрамдас бөлігі хризотил – 61,8масс.% құрайтыны көрсетілді. Хризотилді асбест өндірісінің қалдықтарының фосфор қышқылымен ыдырау процесі зерттеліп, қалдықтардан магний дигидрофосфатын бөліп алудың оңтайлы параметрлері болып фосфор қышқылының концентрациясы 0,05 М, Қ:С=1:10 қатынаста, еру уақыты бөлме температурасында 3 сағат болатыны көрсетілген. Алынған магний дигидрофосфатының негізінде 200°C, 400°C, 600°C температурада қышқыл-термиялық әдіспен құрамында H_3BO_3 бастапқы шихтада 2,5,10 массалық үлесте болатын магний борофосфаттарының сериясы синтезделді; синтезделген өнімдердің молекулалық құрамы мен ерігіштігі зерттелді, бұл өнімдердегі бор концентрациясының жоғарылауымен, сонымен бірге синтез температурасының жоғарылауымен төмендейді. Тыңайтқыш ретінде 200°C-та алынған, сіңімділігі жоғары, бор мөлшері 2-ден 10мас.%-ға дейінгі магний борофосфаттарын қолдануға болатыны көрсетілген. Бұл жағдайда су сығындысындағы бордың мөлшері 8,4-13,9мг/л құрайды. $MgO:P_2O_5:B_2O_3=1,00:1,00:0,10$ құрамы бар магний борофосфатының картоп фузариозымен күресу үшін фунгицид ретінде де қолдануға болатыны анықталды.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения, 1 приложения, изложена на 48 страницах, включает 10 рисунков, 9 таблиц и список литературы из 66 наименований.

Ключевые слова: отходы производства хризотил-асбеста, магнийсодержащие борофосфаты, фосфорные удобрения.

Объекты исследования: технологические отходы производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора.

Цель магистерской диссертации: синтез борофосфатных материалов на основе техногенного сырья РК, исследование физико-химических свойств полученных продуктов и выявление области их промышленного применения.

Задачи магистерской диссертации: изучить возможность использования технологических отходов производства асбеста АО «Костанайские минералы» в качестве сырья для получения магнийсодержащих борофосфатов; синтезировать борофосфатные материалы в системе $Mg(H_2PO_4)_2 - H_3BO_3$ в зависимости от температуры процесса получения и количества борсодержащей добавки; исследовать физико-химические свойства полученных продуктов в зависимости от состава синтезированных борофосфатов и условий их получения.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, электронно-зондовый анализ, ИК-спектроскопический и фотоколориметрический анализы.

Полученные результаты: Исследован вещественный и фазовый состав технологических отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора и показано, что основным компонентом является хризотил - 61,8 масс.%. Изучен процесс разложения отходов производства хризотил-асбеста фосфорной кислотой и показано, что оптимальными параметрами выделения дигидрофосфата магния из отходов являются концентрация фосфорной кислоты 0,05 М, соотношение Т:Ж = 1:10, время растворения 3 часа при комнатной температуре. На основе выделенного дигидрофосфата магния синтезирован ряд борофосфатов магния с содержанием H_3BO_3 в исходной шихте 2; 5; 10 масс.% кислотнo-термическим методом при температурах 200°C, 400°C, 600°C, исследован молекулярный состав и растворимость синтезированных продуктов, которая снижается как с увеличением концентрации бора в продуктах, так и с ростом температуры синтеза. Показано, что в качестве удобрения можно использовать борофосфаты магния с содержанием бора от 2 до 10 масс.%, полученные при 200°C и обладающие высокой усвояемостью. При этом содержание бора в водной вытяжке составляет от 8,4 до 13,9 мг/л. Установлено, что борофосфат магния состава $MgO:P_2O_5:B_2O_3 = 1,00:1,00:0,10$ можно также использовать как фунгицид для борьбы с фузариозом картофеля.

ANNOTATION

The master's thesis consists of an introduction, 3 chapters, conclusion and an annex, presented on 48 pages, includes 10 figures, 9 tables and list of references with 66 literary source.

Key words: chrysotile asbestos production waste, magnesium-containing borophosphates, phosphate fertilizers.

Object of study: technological waste from the production of chrysotile asbestos from the Zhetygora deposit.

The purpose of the master's thesis: the synthesis of borophosphate materials based on technogenic raw materials of the Republic of Kazakhstan, the study of the physicochemical properties of the obtained products and identification industrial applications.

Objectives of the master's thesis: study the possibility of using technological waste from the production of asbestos by Kostanay Minerals JSC as a raw material for the production of magnesium-containing borophosphates; synthesize borophosphate materials in the $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{BO}_3$ system, depending on the temperature of the production process and the amount of boron-containing additive; to investigate the physicochemical properties of the obtained products depending on the composition of the synthesized borophosphates and the conditions for their preparation.

Research methods: X-ray phase analysis, electron probe microanalyzer, IR spectroscopic and photolorimetric analyses.

Results: The material and phase composition of technological wastes from the production of chrysotile-asbestos from the Zhetygora deposit was studied and it was shown that the main component is chrysotile - 61.8 wt.%. The process of decomposition of wastes from the production of chrysotile asbestos by phosphoric acid has been studied and it has been shown that the optimal parameters for the isolation of magnesium dihydrogen phosphate from wastes are the concentration of phosphoric acid 0.05 M, the ratio S:L = 1:10, the dissolution time is 3 hours at room temperature. Based on the isolated of magnesium dihydrophosphate, a series of magnesium borophosphates containing H_3BO_3 in the initial furnace charge was synthesized 2; 5; 10 wt.%, by the acid-thermal method at temperatures of 200°C, 400°C, 600°C, the molecular composition and solubility of the synthesized products were studied, which decreases both with an increase in the boron concentration in the products and with an increase in the synthesis temperature. It is shown that magnesium borophosphates with a boron content of 2 to 10 wt.%, obtained at 200°C and having high digestibility, can be used as a fertilizer. The content of boron in the water extract is from 8.4 to 13.9 mg/l. It has been established that magnesium borophosphate with the composition $\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3 = 1.00:1.00:0.10$ can also be used as a fungicide to protect potatoes from Fusarium.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	8
1 Литературный обзор	11
1.1 Минеральные удобрения: классификация, свойства	11
1.2 Удобрения с микроэлементом бором	14
1.3 Методы синтеза борофосфатных материалов и их применение	16
1.4 Магнийфосфатные удобрения	21
1.5 Выводы из анализа литературного обзора	26
2 Методы и методики исследования	27
2.1. Характеристика исходных веществ и методы анализа	27
2.2. Методики проведения экспериментов	28
3 Экспериментальная часть	30
3.1 Изучение химического и фазового состава технологических отходов производства асбеста АО «Костанайские минералы»	30
3.2. Получение дигидрофосфата магния из технологической пробы отходов производства хризотил-асбеста	32
3.3. Синтез магнийсодержащих борофосфатных материалов и исследование их растворимости	34
3.4. Изучение удобрительных свойств синтезированных борофосфатов	38
3.5. Исследование магнийсодержащих борофосфатов в качестве фунгицида при борьбе с фитофторозом картофеля	40
Заключение	42
Использованная литература	44

ВВЕДЕНИЕ

Основными продуктами промышленности минеральных удобрений Казахстана являются фосфорные удобрения, которые по своей природе относятся к хорошо растворимым монофосфатам [43]. Коэффициент использования фосфора данных удобрений довольно низок из-за возможной деградации усвояемых форм фосфора в неусвояемые вследствие взаимодействия монофосфат-ионов с соединениями железа и алюминия почвы с образованием нерастворимых фосфатов [44]. Поэтому задача создания новых эффективных форм фосфорных удобрений является актуальной, особенно для Казахстана, обладающего огромными запасами природных фосфатов в виде фосфоритоносных бассейнов Каратау и Чилисая [1].

Менее растворимыми в воде, но хорошо растворимыми, например, в цитрате аммония, являются удобрения на основе полимерных фосфатных форм, содержащие Р-О-Р-связи [45]. Под действием почвенных вод они гидролизуются с образованием монофосфатных анионов, что позволяет вносить их в почву один раз в два-три года и отнести к удобрениям длительного (продолжительного) действия [4]. К тому же в процессе получения таких удобрений можно вводить в их состав различные добавки и получать фосфорные удобрения с микроэлементами. Например, борофосфорные удобрения, наличие бора в которых значительно снижает заболеваемость растений, повышает их морозостойчивость и всхожесть семян [47].

Также актуальна проблема получения магнийсодержащих фосфорных удобрений, так как магний, как необходимый элемент для роста растений, является единственным минеральным компонентом молекулы хлорофилла и активатором фосфокиназы (фосфокиназа это фермент, который обеспечивает перенос фосфатной группы от молекулы АТФ). Некоторые европейские ученые считают магний четвертым основным элементом, наряду с азотом, фосфором и калием [16].

Сырьевым источником соединений магния могут служить отходы производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора, разрабатываемого АО «Костанайские минералы», который относится к группе природных минералов, структурно представляет собой слоистый силикат и является частью серпентиновой группы. Он имеет формулу $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Месторождение Жетыгора находится в Костанайской области и является единственным в Средней Азии сырьевым источником асбестовых материалов. Месторождение является уникальным по содержанию хризотил-асбеста, природного минерала (горный лен), который не имеет аналогов среди искусственных материалов. В мире всего имеется четыре таких месторождения: одно - в Бразилии, два в России и одно – в Казахстане [57].

Уникальность заключается в том, что из двух видов асбеста (амфиболовый и хризотил) Казахстан располагает только хризотил-асбестом.

В отличие от хризотил-асбеста, кислотостойкие амфиболовые асбесты имеют прямые иглообразные волокна, образующие частицы при вдыхании которых приводит к развитию онкозаболеваний [57]. Исходя из этого данный вид асбеста запрещено использовать в странах Евросоюза. Хризотил-асбест в отличие от амфиболовых, имеет элементарные частицы, которые представляют собой тонкие трубочки-фибриллы диаметр которых составляет сотые доли микрон, и растворяются в кислой среде с образованием аморфного кремнезема [57]. Канцерогенность хризотил-асбеста научными исследованиями по настоящее время не доказана [58]. Волокна хризотила в отличие от волокон амфиболового асбеста, быстро выводятся из организма человека и не представляют никакой угрозы для работников асбестовой отрасли при контролируемом использовании. В мае 2019 года на девятой Конференции сторон Роттердамской конвенции хризотил-асбест в седьмой раз не был включен в Запретительный список особо опасных химических веществ [58].

Хризотил-асбест широко используют для производства дешевых и качественных строительных материалов: теплоизоляционных материалов, труб шифера, а также для производства автомобильных компонентов – тормозных колодок, прокладок [58].

Несмотря на низкую стоимость и хорошие свойства асбоцементных материалов, АО «Костанайские минералы» вынуждены искать другие инновационные направления в деятельности, так как мировые производители дорогих синтетических волокон-заменителей асбеста затрудняют развитию производства хризотил-асбеста. Одним из направлений, является поиск по созданию новых неорганических материалов, в том числе и на основе производственных отходов.

Целью данной магистерской диссертации является синтез борофосфатных материалов на основе техногенного сырья РК, исследование физико-химических свойств полученных продуктов и выявление области их промышленного применения.

Объектом исследования в данной работе являются магнийсодержащие борофосфаты, сырьем для получения которых служат ортофосфорная и борная кислоты, а источником магния - отходы технологического производства казахстанского комбината АО «Костанайские минералы».

Задачи:

- Изучить возможность использования технологических отходов производства асбеста АО «Костанайские минералы» в качестве сырья для получения магнийсодержащих борофосфатов;
- Синтезировать борофосфатные материалы в системе $Mg(H_2PO_4)_2 - H_3BO_3$ в зависимости от температуры процесса получения и количества борсодержащей добавки;
- Исследовать физико-химические свойства полученных продуктов в зависимости от состава синтезированных борофосфатов и условий их получения.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые изучен вещественный и фазовый состав технологических отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора и показана возможность их использования в качестве источника соединений магния при производстве фосфатов магния. Изучен процесс фосфорнокислотной экстракции дигидрофосфата магния из отходов, подобраны оптимальные параметры процесса и на основе выделенного из отходов дигидрофосфата магния синтезирован ряд борсодержащих продуктов. Впервые исследованы растворимость синтезированных соединений, удобрительные и фунгицидные свойства.

Основные результаты работы опубликованы в сборниках материалов следующих конференций:

1) Козловская Е.А., Капралова В.И. Синтез и свойства магнийсодержащих борофосфатов/Сб. материалов международной конф. «Сатпаевские чтения-2022». – Алматы, 12 апреля 2022. – т.1. – С. 628-632.

2) Козловская Е.А., Капралова В.И. Исследование возможности получения магнийсодержащих фосфатов на основе техногенных отходов/Сб. статей Международной научно-практической конференции «ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ГЕОЛОГИИ, ЭКОЛОГИИ И ХИМИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ».- Алматы, 11 февраля 2022. – С. 383-386.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Минеральные удобрения: классификация, свойства

Минеральные удобрения - это неорганические промышленные продукты или соли, которые содержат элементы, которые необходимы для развития растений и совершенствования плодородия земли, применяемые с целью получения высоких и стойких урожаев [4].

Минеральные удобрения могут классифицироваться по природе, по содержанию и числу питательных элементов, по свойствам и способам получения[54].

По природе питательного элемента, удобрения подразделяются на фосфорные, азотные, калиевые, борные, магниевые и т.д. [5].

Удобрения классифицируются по [4]:

- по агрегатному состоянию (жидкие, полужидкие, твёрдые);
- по способу действия;
- по происхождению (минеральные и органические);
- по способу кормления растений: внекорневые подкормки (по листу), корневые подкормки;
- по способу их внесения в почву: предпосевное, основное, внутрпочвенное, подкормочное, поверхностное.

Простыми удобрениями называют минеральные удобрения, которые содержат только одно питательное вещество. Комплексными удобрениями называют удобрения, содержащие два, и более питательных веществ. Если комплексные удобрения содержат два основных питательных элемента, то они называются двойными (типа NP, PK, NK), а если содержат три питательных элемента, то называются тройными (NPK) или полными[4-13].

Удобрения бывают смешанные и сложные. Смешанными называются механические смеси удобрений, которые состоят из разных частиц. Если удобрение, содержит несколько питательных элементов, то оно называется сложным. Смешанные удобрения при длительном хранении часто становятся сложными в результате реакций, которые протекают между составляющими смесь компонентами [10].

В образовании ткани растения, в его росте и развитии участвует в среднем 70 химических элементов периодической системы, которые по их роли могут быть разделены на следующие группы [13]:

- зольные элементы (кальций, фосфор, сера, калий, магний);
- элементы-органогены (водород, углерод, азот, кислород);
- элементы, входящие в состав хлорофилла и различных ферментов (марганец, железо);
- микроэлементы (бор, цинк, кобальт, молибден, медь).

Основными элементами, образующими 90% массы сухого вещества растений, считаются углерод, водород и кислород, 8–9% растительной массы

составляют магний, азот, сера, фосфор, калий, кальций и железо. Наибольшее значение для растений помимо кислорода, углерода, водорода представляют калий, азот, фосфор, их называют основными питательными элементами, а удобрения, которые их содержат, называют основными. На долю других составляющих приходится всего 1–2%; к ним относятся такие значимые составляющие, как бор, медь, цинк, молибден, марганец, кобальт и другие элементы, которые составляют тысячные доли процента. Удобрения, которые содержат эти элементы, называют микроудобрениями[26].

По содержанию основного питательного компонента, удобрения подразделяются на азотные, фосфорные и калийные [21]. Азотные удобрения подразделяют на 6 групп [21]:

- аммонийные – азот в соли представлен катионом аммония NH_4^+ , который связан с кислотным остатком;
- нитратные, где азот находится в окисленной форме NO_3^- в виде солей азотной кислоты;
- амидные – азот в удобрениях находится в амидной форме NH_2^+ ;
- аммонийно-нитратные – азот находится в соли в аммонийной и нитратной формах;
- аммиакаты и азотные растворы – азот в удобрениях представлен смешанными формами;
- аммиачные – весь азот удобрений находится в форме свободного аммиака, безводного, жидкого или аммиачной воды.

Соединения на основе фосфора играют главную роль в размножении и дыхании растений. При питании фосфором увеличивается количество семян, повышается засухоустойчивость, морозостойкость растений, а так же возрастает количество в них ценных компонентов. Фосфорные удобрения по усвояемости растениями и степени растворимости подразделяются на 3 группы [13]:

- водорастворимые удобрения ($\text{pH} = 7$), в них большая часть фосфорных соединений растворяется в воде и легко усваивается растениями, к ним относят: суперфосфат, аммофос, аммофосфат, двойной супер, нитроаммофос;
- цитратнорастворимые удобрения ($\text{pH} > 7$), где содержатся соединения фосфора, растворяемые в аммиачном растворе цитрата аммония и обычно легко усваиваются растениями. Например: преципитат;
- лимоннорастворимые удобрения, не растворяются в воде и в аммиачном растворе цитрата аммония, но хорошо растворяются в 2 %-ном растворе лимонной кислоты ($\text{pH} < 7$). Эти удобрения усваиваются растениями желательнее на кислых почвах, соединения фосфора в этом случае усваиваются медленно, но их действие длится несколько лет [5].

По концентрации действующих веществ фосфорные удобрения делят на низкоконцентрированные, которые содержат 20-25% действующих

веществ, концентрированные – 30-60%, высококонцентрированные – свыше 60% и ультраконцентрированные – более 100% действующих веществ [19].

Благодаря калию улучшается водный режим, он способствует образованию углеводов и обмену веществ. Калийные удобрения подразделяются на 4 группы [10]:

- 1) Концентрированные – продукты заводской переработки сырых калийных солей;
- 2) Сырые соли получают путем размола природных пород;
- 3) Смешанные – смесь чаще всего хлорида калия, полученного галургическим способом с молотым каинитом или сильвинитом;
- 4) Отходы промышленности – древесная и сланцевая зола, калий-электролит.

По агрегатному состоянию минеральные удобрения делятся на твердые и жидкие. Различают также удобрения прямого и косвенного действия. Удобрения прямого действия используют для питания растений и создания продуктивности культур, а удобрения косвенного действия применяют для улучшения свойств почвы [22].

В Казахстане 94% [35] минеральных фосфорных удобрений производят на заводе ТОО «Казфосфат», который расположен в Жамбылской области. Азотные минеральные и химические удобрения выпускают на заводе АО «КазАзот», который находится в Мангистауской области в количестве 87% [1].

Кроме Мангистауской и Жамбылской областей, фосфорные и азотные удобрения производят в Шымкенте, Северо-Казахстанской, Алматинской и Карагандинской областях [8].

ТОО «Казфосфат» производит в основном желтый фосфор, помимо него выпускают около 20 различных видов фосфорной продукции. Например: различные фосфорсодержащие минеральные удобрения, триполифосфат натрия, серная кислота, кормовые фосфаты, и многое другое [36]. В состав ТОО «Казфосфат» входят: Новоджамбулский фосфорный завод, горно-перерабатывающий комплекс «Каратау», завод минеральных удобрений, завод по производству синтетических моющих средств, железнодорожный транспортный комплекс [36]. В Жамбылской области находится Каратауский бассейн фосфоритовых руд, за счет чего Казахстан входит в десятку стран-лидеров по запасам фосфатного сырья.

Урожайность сельскохозяйственных культур до известных пределов находится в зависимости от количества удобрений, которые вносятся на единицу земельной площади [21]. В настоящее время при современных масштабах культурного земледелия естественный кругооборот питательных элементов нарушается, так как большая часть их выносится с урожаем и не возвращается обратно в почву, помимо этого, вымывается из почвы дождевыми водами. Например, азот под воздействием микроорганизмов восстанавливается из иона NO_3^- до N_2 и N_2O . Наряду с этим, чем выше

урожайность, тем больше происходит вынос питательных элементов из почвы [22].

Почва постоянно теряет питательные вещества в результате процессов ретроградации (вымывания содержащихся в ней растворимых фосфорных солей или превращения растворимых соединений в нерастворимые за счет взаимодействия с полуторными оксидами почвенных минералов), процесса денитрификации, связанного с образованием элементного азота [14].

Если потери питательных веществ не восполнять внесением соответствующего количества удобрений, то в дальнейшем почва истощается и урожайность падает. В связи с этим, одним из требований обеспечения высокого и устойчивого плодородия почвы является внесение в нее минеральных удобрений в необходимом объеме и ассортименте [14].

Некоторые питательные элементы могут в какой-то степени возвращаться в почву естественным путем. Однако большая часть их вымывается из почвы грунтовыми водами или оказывается в такой форме, которая является не пригодной для усвоения растениями. Усвояемой формой для фосфорных удобрений является – P_2O_5 , для азотных содержание азота N, калиевых – калий в пересчете на K_2O [18].

При внесении удобрений, увеличивается количество усвояемых питательных веществ в почве и влияет на физико-химические, физические и биологические свойства почвы, от которых зависит плодородие. Удобрения различают по химическим и физиологическим свойствам. Одним из основных факторов является изменение величины рН почвенного раствора [15-16].

1.2 Удобрения с микроэлементом бором

Большинство фермеров добавляют фосфорные удобрения именно осенью, в связи с тем, что находящиеся макроэлементы находятся в тяжелой усвояемой форме. Прошедшие осадки за зиму или за осень, заставят компоненты раствориться в почве, для того чтобы к лету поступало полноценное питание корням растений. Фосфорные удобрения в легкой усвояемой форме добавляют весной, чтобы попали в почвенно-удерживающий комплекс [34].

Удобрения, содержащие различные элементы, требующиеся в малых количествах и побуждающие растения к росту, называются микроудобрениями, а содержащиеся в них элементы – микроэлементами. К ним относятся в основном соли, содержащие В, Mn, Cu, Zn и др. элементы. Микроудобрения играют весьма важную роль в развитии растений. Отсутствие или недостаток их в почве, приводит к снижению урожая и ухудшению его качества, а так же заболеванию растений. В качестве микроудобрений часто используют не чистые соли, а содержащие их природные минералы или промышленные отходы [26].

Бор для растений нужен для образования, а так же для перемещения углеводов [34]. Бор положительно воздействует на крахмал в картофеле, скопление сахара в сахарной свекле, содействует действиям цветения и оплодотворения, увеличивает урожай и качество семян, собственно, что содержит большой смысл в семеноводстве. Недостаток бора вызывает глубочайшие нарушения углеводного обмена в растении: наблюдается отмирание точки роста, расстройство проводящей системы, уменьшается обеспечение корней углеводами. Это способствует к слабому развитию корневой системы и является главной причиной заболевания растений. По причине расстройства проводящей системы углеводы накапливаются в листьях, не поступая в иные части растения, и процесс фотосинтеза тормозится. Большая потребность в боре проявлена у льна, сахарной и кормовой свеклы, трилистника, люцерны, капусты [27].

Для растений водорастворимые соединения бора в почвах составляют всего от 3 до 10% от общего его количества. Следует, что большая часть бора находится в почвах в недоступных для растений формах. Количество водорастворимого бора в серых лесных почвах составляет 0,3-0,7 мг на 1 кг, в дерново-подзолистых почвах - 0,1-0,5, а в черноземных - 0,4-1,7 мг на 1 кг почвы [28]. На подвижность бора в почве влияет известкование, при котором содержание водорастворимого бора понижается. Объясняется это тем, что под воздействием известкования в почве увеличивается деятельность микроорганизмов, которые используют бор на построение органических веществ своего тела. Вероятно, проявляется антагонистическое действие кальция по отношению к бору, чем затрудняется его поступление в растения [48]. Борный суперфосфат относят, к комбинированным удобрениям, но он используется там, где необходимо внесение и фосфора и бора. Он образуется путем добавления бормагнезиевого отхода или борного минерала датолита в процессе выработки суперфосфата. Получают борный суперфосфат в гранулированном виде. В качестве борных удобрений могут использоваться борная кислота (17,5% бора) и бура (11,5% бора); оба удобрения хорошо растворяются в воде [19].

Авторами [17] была изучена эффективность разных доз применения гранулированного фосфорно-калийно-борного удобрения Борофоска в качестве удобрения пролонгированного действия при культивации люцерно-мятликовых травосмесей на кормовые цели. Было получено, что при добавлении борофоски одного раза за весь период в количестве 500 и выше кг/га с ежегодной азотной подкормкой, за три года урожайность увеличилась. Что позволяет использовать как эффективный агроприем при культивации многолетних агроценозов.

1.3 Методы синтеза борофосфатных материалов и их применение

К одним из современных неорганических материалов, представляющих определенный научный и практический интерес, относятся борофосфатные материалы, особенность которых заключается в наличии тетраэдрических или смешанных тетраэдрически-треугольных полианионов, которые образованы атомами бора и фосфора [27], что обуславливает многообразие их применения.

Главной структурной особенностью борофосфатов является это наличие анионных мотивов, которые образованы тетраэдрически координированными атомами фосфора и бора. Чистое боратное стекло состоит из сети боросильных единиц с бором в тройной координации (BO_3). Добавление модификатора помогает в формировании групп BO_4 и несвязывающего кислорода. Увеличение немостикового кислорода приводит к раскрытию сетчатой структуры и увеличению долговечности [25].

Авторы [6] использовали борную кислоту в качестве флюса при температурах не выше 250°C , для получения новых членов семейства с общей формулой $\text{A}_2\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2)$, где $\text{A} = \text{Cs}$ и Rb , $\text{M} = (\text{Ni}, \text{Fe})$, Ni , Cu . Магнитные свойства медного и никелевого борофосфатов переходят в антиферромагнитное состояние при температуре 12,5 К, из-за слабого взаимодействия марганцевых тримеров в подмагнитной системе этого соединения. Новые борофосфаты являются парамагнетиками в интервале температур 2-300 К.

В работе [7] авторами был получен новый борофосфат железа с открытым каркасом, $\text{KFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$, благодаря ионо-термическому синтезу из KN_2PO_4 , $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 и 1-бутил-1-метилпирролидиния бромида $[\text{C}_4\text{mpy}]\text{Br}$. $\text{KFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ был получен путем ионо-термического взаимодействия $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KN_2PO_4 , H_3BO_3 и 1-бутил-1-метилпирролидиния бромида $[\text{C}_4\text{mpy}]\text{Br}$ в соотношении 3: 3: 1; 1,5 при 200°C в течение 5 дней. При охлаждении образовывались кристаллы $\text{KFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$. Успешное приготовление нового борофосфата железа в ионной жидкости демонстрирует не только то, что может быть получено гораздо больше борофосфатов с открытым каркасом, но также и то, что ионо-термический метод является перспективным методом синтеза новых видов каркасных материалов.

Авторами [9] были синтезированы борофосфаты методом горения раствора с помощью глицина. В качестве исходных материалов использовались $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника хрома, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в качестве источника фосфата, H_3BO_3 в качестве источника бора и глицин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) в качестве органического топлива. Для синтеза борофосфатов металлов используются различные мольные соотношения (2: 0, 1,6: 0,4, 1,2: 0,8, 0,8: 1,2, 0,4: 1,6, 0: 2) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в деионизированной воде. Соответствующее количество глицина (3,34 ммоль), добавляли к смеси и регулярно

перемешивали при 363 К. Затем добавляли 3 ммоль $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 1 ммоль H_3VO_3 и перемешивали до тех пор, пока вся вода полностью испарилась. Затем дегидратирующую смесь быстро вводили в печь, в которой поддерживали температуру 773 К в течение 15 минут, и продукты прокаливали при 1073 К в течение 1 часа для удаления избыточного углерода. После прокаливания был получен выход продукта 90–95%. Синтезированные борофосфат железа и борофосфат хрома были кристаллическими. $\text{Fe}_2\text{V}(\text{PO}_4)_3$ представляет собой гексагональную пространственную группу P63/m с $a = b = 8,029$ и $c = 7,408$. Поскольку Cr замещает атомы Fe, происходит значительное уменьшение параметров решетки. Когда все атомы Fe заменяются на Cr, образуется $\text{Cr}_2\text{V}(\text{PO}_4)_3$, и структура оказывается тригональной пространственной группой P3 с $a = b = 7,950$ и $c = 7,360$. Материалы термически стабильны и демонстрируют парамагнитные свойства при комнатной температуре. Намагниченность увеличивается с увеличением содержания железа из-за высокого магнитного момента иона железа. Размеры частиц, размеры пор и объемы пор изменяются в соответствии с мольным соотношением металлов; продукты являются потенциальными катализаторами каталитических реакций [9].

Авторами [11] был получен новый борофосфат меди $\text{Cu}_3[\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_3]$ методом расплавленного гидратированного флюса. Его кристаллическая структура состоит из двух видов полимерных цепей: цепи оксида меди с общими краями и 4-членные борофосфатные кольца с основными строительными блоками. Пересечение и взаимосвязь этих цепочек приводит к образованию всей плотной структуры. Дополнительные тетраэдры PO_4 , расположенные между полиэдрическими цепями меди, дополнительно укрепляют структуру, разделяя общие атомы кислорода. Магнитные измерения показывают, что полученное соединение не вступает в антиферромагнитные взаимодействия. При сравнении структур конечных твердых веществ с исходными материалами была отмечена структурная корреляция в синтезе расплавленного гидратированного флюса, который можно рассматривать как потенциальный способ разработки и синтеза новых функциональных материалов [11].

В работе [12] был получен новый органический борофосфат кобальта $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Co}_2\text{V}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\text{H}_2\text{O}$ с новым борофосфатным трехмерным анионным частичным каркасом, в мягких гидротермальных условиях. Он имеет сложный пористый каркас, состоящий из общих октаэдров CoO_6 , тетраэдров VO_4 и PO_4 и пересекающейся трехмерной системы каналов, который занят аммонием, дипронованными ионами пиперазина и молекулами воды. Магнитная восприимчивость указанного полученного соединения подчиняется закону Кюри – Вейсса в широком диапазоне температур.

Авторами [15] было синтезировано с помощью твердофазной реакции новое безводное борофосфатное соединение лития и цезия $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$. Поликристаллический $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ был получен с использованием

твердофазной реакции. Все реагенты, то есть Li_2CO_3 , Cs_2CO_3 , H_3BO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, были приобретены у Aladdin ($\geq 99\%$) и хранились в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Синтез начинали с измельчения стехиометрических количеств реагентов и упаковывали в платиновый тигель. Реагенты нагревали до 400°C в течение 4 часов и выдерживали при этой температуре в течение 5 часов, затем охлаждали до комнатной температуры и снова измельчали. Затем температуру повышали до 590°C за 5 часов, после 2-дневного выдерживания при измельчении и перемешивании с промежуточной скоростью до получения чистой фазы.

Авторами [20] был изучен с помощью ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, новый борфосфат натрия и хрома, который был получен методом гидротермального синтеза. Синтез проводили при давлении 80 атм и температуре $270\text{--}250^\circ\text{C}$. Эксперименты происходили в автоклавах объемом 16 мл, продолжительность опыта 20 суток, далее полученные кристаллы промывали горячей водой и высушивали при температуре 25°C . С помощью электронного микроскопа Jeol JSM6480LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Wave 500, было обнаружено присутствие в синтезированных кристаллах Na, Cr и P. В соответствии с рисунком 1, видно, что полосы поглощения в области $1150\text{--}760\text{см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям $[\text{PO}_4]$ и $[\text{BO}_2(\text{OH})_2]_3^-$ тетраэдров [21-22], низкочастотные полосы 860 , 766 см^{-1} могут соответствовать неплоским деформационным колебаниям P–OH.

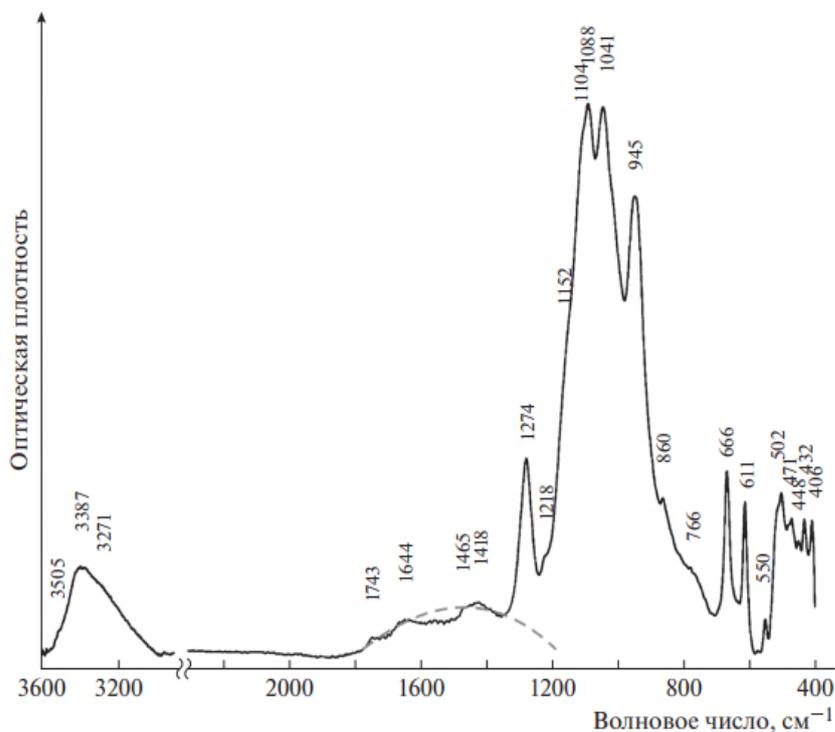


Рисунок 1 - ИК-спектр монокристалла $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ полученного методом гидротермального синтеза в системе $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--}\text{H}_2\text{O}$

Полосы 666 и 611 см^{-1} соответствуют колебаниям мостиковых связей В–О–Р. Интересной частью является то, что в неорганических соединениях в диапазоне 3800-3000 см^{-1} находятся валентные колебания групп ОН⁻, что соответствует слабым водородным связям (ВС), а в диапазонах 1600-500 см^{-1} содержат широкие спектры с очень сильными ВС. В данной работе благодаря увеличению интенсивности колебаний гидроксильных групп можно увидеть полосы, которые относятся к сильным ВС.

Золь-гель синтез стеклообразных оксидных материалов в последние десятилетия привлекал большое внимание из-за более низких температур обработки, контролируемой пористости, высокой чистоты и тщательного смешивания химических веществ-предшественников на молекулярном уровне. Этот метод успешно применялся с различными прекурсорами во многих системах, включая силикаты, фосфаты и бораты [29].

Авторами [37] было проведено сравнительное исследование строения борофосфатов натрия, полученных золь-гель методом и закалкой из расплава. Увеличение содержания оксида бора способствует сохранению аморфной структуры в экспериментальных пределах, подобно системам, полученным методом закалки расплава. Важно понимать структурную взаимосвязь между материалами, полученными методом золь-гель, и традиционными методами закалки расплава. Химическая структура или порядок материалов в атомном масштабе является одним из наиболее важных фундаментальных направлений исследования, направленного на понимание свойств самого материала. Структуру материалов можно изучать различными методами, включая инфракрасную спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) твердого тела, рентгеновскую абсорбционную спектроскопию и методы дифракции. Структура атомарного масштаба борофосфатов натрия, полученных золь-гель методом, сравнивается со структурой, полученной методом закалки расплава [30].

Борофосфаты натрия, синтезированные золь-гелем методом и методом закалки расплава, имеют общую формулу $\text{P}_{40}\text{B}_x\text{Na}_{60-x}$ с x в диапазоне от 10 до 30. Обнаружено, что, хотя образцы, подвергнутые закалке из расплава, обладают большей устойчивостью к кристаллизации, чем продукты золь-гель-метода, они демонстрируют аналогичную качественную тенденцию. Образец состава $\text{P}_{40}\text{B}_{20}\text{Na}_{40}$ считается наиболее устойчивым. После прокаливании при 250°C и 350°C золь-гель борофосфат SG- $\text{P}_{40}\text{B}_{20}\text{Na}_{40}$ оставался аморфным, а его структура в атомном масштабе почти идентична его закалке из расплава (MQ- $\text{P}_{40}\text{B}_{20}\text{Na}_{40}$), как показал HEXRD (рентгеновская дифракция высоких энергий)[31].

Авторами [2] были изучены свойства и структура борофосфатных стекол. Образцы стекла из системы $x\text{B}_2\text{O}_3$ - (60- x) P_2O_5 -40 Na_2O ($x = 0$ мол.%, 10 мол.%, 20 мол.%, 30 мол.%, 40 мол.%) были приготовлены с использованием B_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, и Na_2CO_3 . Все химические порошки были перемешаны в течение 10 минут. Каждую партию расплавляли в платиновом

тигле в электрической печи в течение 30 мин, далее расплавы были закалены на стальных пластинах и отожжены в электрической печи при 400°C в течение 2 часов. Было показано, что молярный объем стекол уменьшается с увеличением содержания V_2O_3 . Наблюдаемое уменьшение молярного объема свидетельствует, что упаковка координационных полиэдров в структурной сетке борфосфатных стекол улучшается с увеличением содержания V_2O_3 . В результате добавление V_2O_3 увеличивает размерность структурной сетки исходных фосфатных стекол. Как правило, замена связей P-O-P связями P-O-V в исследуемых стеклах сопровождается повышением температуры стеклования и химической стойкости с увеличением содержания V_2O_3 [2].

Авторы [3] исследовали синтез и характеристику стронциево-борфосфатных стекол (SBP), легированных церием, которые были получены методом закалки в расплаве. Была выявлена высокая термическая и химическая стабильность синтезированных стекол, что предполагает использование этого материала для захоронения радиоактивных отходов.

Авторами [23] рассмотрены структурные особенности бора в силикатно-боратно-фосфатных стеклах, описаны разные борсодержащие соединения и спектроскопические методы, используемые для их обнаружения. Проанализированы стекла из системы $SiO_2-P_2O_5-K_2O-CaO-MgO$, модифицированные добавкой V_2O_3 . Спектроскопическими методами установлено, что в анализируемых образцах стекол помимо колебаний Si-O и P-O присутствуют треугольные и тетраэдрические группы бора. Структурные исследования указывают на сосуществование структурных групп BO_3 и BO_4 , но только в случае более высокого содержания V_2O_3 в химическом составе стекла (более 12 мол.%). Силикатные или фосфатно-оксидные стекла, модифицированные добавкой V_2O_3 , нашли широкое применение, в том числе, в волоконно-оптической и лазерной технике, в микроэлектронике, для захоронения радиоактивных отходов, в качестве биоматериалов в биомедицинской технике, а также в качестве нетрадиционных удобрений [23].

Авторами [33] методом закалки расплава были получены фосфатные стёкла состава $(65-x)P_2O_5-15BaO-5Al_2O_3-5ZnO_{10}Na_2O-xV_2O_3$ ($x = 0, 2, 4, 6$ и 8 мол.%). Были исследованы физические, структурные и механические свойства стекол при добавлении V_2O_3 . При добавлении V_2O_3 от 0 до 6 мольных %, плотность и температура перехода увеличивались, а молярный объем уменьшался. При добавлении V_2O_3 стекло из цепочечной структуры трансформировалось в трехмерную сетчатую структуру, за счет этого повысилась химическая стабильность стекла, а именно из-за сшивки длинных фосфатных цепей с ионами бора, всё это было исследовано спектроскопией комбинационного рассеяния света. К механическим свойствам относится то, что добавка бора в количестве 6 мол. %, на 41% увеличивает прочность на изгиб борфосфатного стекла, а значения твердости по Виккерсу и твердости по Кнупу увеличились на 20,58 % и 7,05 % соответственно, тогда как вязкость разрушения немного снизилась.

1.4 Магнийфосфатные удобрения

Магний, как необходимый элемент для роста растений, является единственным минеральным компонентом молекулы хлорофилла и активатором фосфокиназы (фосфокиназа это фермент, который обеспечивает перенос фосфатной группы от молекулы АТФ). Некоторые европейские ученые считали магний четвертым основным элементом, наряду с азотом, фосфором и калием [32].

В настоящее время исследователи питания растений уделяют больше внимания закону или механизму перемещения и трансформации почвенного магния и влиянию магния на рост растений. Однако, изучение почвенного магния проводилось редко, так как состояние почвенного магния и необходимое количество магния для разных культур не были ясны [38]. Кроме того, на современном рынке недостаточно разнообразны магниевые удобрения с разными функциями для разных культур.

Авторами из южного Китая [38] было изучено влияние соединения магния с удобрением на рост Лилейника и питательные вещества почвы. В связи с тем, что часто происходит потеря магния в красноземах путем перемещения и элювиации из-за обильных осадков, высокой температуры и сильной кислоты в красноземах южного региона Китая, оно приводит к низкой урожайности и ухудшению качества посевов на красноземах. Лилейник является одним из основных экспортных сельскохозяйственных продуктов китайской провинции Хунань. Снижение урожайности и ухудшение качества лилейника из-за недостатка магния в почве сильно повлияли на его экономическую ценность и международную торговлю. В этой статье [38] в основном изучалось влияние двух видов соединений магния с удобрениями на улучшение качества и урожайности лилейника и питательных веществ в почве. Основными материалами этих двух типов удобрений были фосфорнокислый аммоний, мочевины, сульфат калия, магнезия [38].

Данный эксперимент был проведен на экспериментальной станции RedSoil Китайской академии сельскохозяйственных наук. Почва для опыта собрана с засушливых земель, полученных из малоплодородных четвертичных красноземов. Для эксперимента, соединения магния вместе с удобрением были разработаны Институтом почв и удобрений Китайской академии сельскохозяйственных наук для удовлетворения характеристик почвы в красноземном районе и потребностей роста лилейников. Содержание N, P₂O₅, K₂O, MgO составило 10, 5, 10 и 2 % соответственно в комплексном магниевом удобрении I (MCF₁) и 10, 5, 10 и 10 % соответственно в комплексном магниевом удобрении II (MCF₂). Первая обработка включала контроль без внесения удобрений (СК), вторая химические удобрения с N, P и K (CF), третья обработка на основе соединений магния I (MCF₁) и четвертое удобрение на основе соединений магния II (MCF₂). Внесение удобрений для каждой обработки проводилось на трех этапах: зимой, весной

и летом, а также количество азотных, фосфорных и калиевых удобрений, вносимых каждый раз [38].

Характеристики лилейника были исследованы в разные сезоны его роста, и образцы различных частей лилейника были собраны после сбора урожая для корреляционного анализа. Внесение удобрений на основе соединения магния было полезным для улучшения роста и урожайности лилейника, а также его антивирусной способности. MCF_2 имел самую высокую урожайность с $555,6 \text{ кг га}^{-1}$ и увеличился на 57,4% по сравнению с СК. MCF_1 имел более низкую урожайность, чем MCF_2 , с $485,2 \text{ кг га}^{-1}$ и увеличился на 37,4% по сравнению с СК. Существовала значительная разница между выходом MCF_1 и СК, а также между выходом MCF_2 и СК. [38].

Внесение удобрений и соединений магния с удобрениями было полезно для регулирования питания почвы и улучшения питания азотом, фосфором, калием и магнием. Содержание связанного питания было улучшено по сравнению с тем, что было до посева лилейника, что было наиболее очевидно для MCF_2 . Содержание щелочного N, доступного P, доступного K и обменного Mg увеличилось на 94,9; 46,5; 31,1 и 35,3% соответственно. Отсюда был сделан вывод, что применение магния может значительно повысить урожайность лилейника и плодородие почвы. Внесение магниевых удобрений было необходимо как для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, так и для повышения плодородия почв, чтобы удовлетворить потребности культур, произрастающих на красноземах в современных климатических условиях [38].

Авторами [39] было изучено восстановление фосфата из водного раствора магнитным биоуглем, с добавлением оксидом магния, и его потенциал в качестве заменителя удобрения на основе фосфата. Исследование было посвящено приготовлению нового магнитного биоугля, пропитанного MgO (MMSB), для извлечения фосфатов из водного раствора. MMSB оценивали по сравнению с биоуглем после сбора урожая сахарного тростника (SB) и магнитным биоуглем без Mg (MSB). Результаты показали, что увеличение содержания Mg в MMSB значительно улучшило адсорбцию фосфатов по сравнению с SB и MSB, при этом MMSB, импрегнированный 20% Mg (20MMSB), извлекал более 99,5% фосфата из водного раствора. Фосфатосорбционная емкость 20 MMSB составила $121,25 \text{ мг P/г}$ при pH 4, и только 37,53% извлеченного фосфата десорбировалось растворами HCl с концентрацией 0,01 моль/л. Анализ XRD и FTIR показал, что механизмы сорбции фосфатов связаны преимущественно с поверхностным электростатическим притяжением и осаждением с импрегнированным MgO и комплексообразованием внутренней сферы поверхности с оксидом Fe. 20MMSB продемонстрировал как максимальную сорбцию фосфатов, так и сильную магнитную сепарирующую способность. В целом, обогащенный фосфатом 20MMSB значительно усилил рост растений и может быть

использован в качестве потенциального заменителя удобрения на основе фосфата [39].

Авторами [40] было изучено влияние азота и магния на рост, урожайность и питательность редьки. Азот (N) влияет на все уровни функционирования растений, от метаболизма до распределения ресурсов, роста и развития, а магний (Mg) является макроэлементом, который необходим как для роста, так и для здоровья растений. Редька занимает важное место в производстве и потреблении овощей во всем мире, но все еще существует много проблем в управлении ее питательными веществами. Было проведено горшковое испытание для изучения влияния азотных и магниевых удобрений на редьку в течение 2018–2019 годов [40]. Азот и магний вносили в трех дозах (0, 0,200 и 0,300 г N кг⁻¹ почвы) и (0, 0,050 и 0,100 г Mg кг⁻¹ почвы) соответственно. Эксперимент был организован по полностью рандомизированной схеме (CRD), и каждая обработка повторялась трижды. Изучены ростовые, урожайные и качественные показатели редьки (высота растения, длина корня, длина побега, масса растения, общий растворимый сахар, аскорбиновая кислота, общий растворимый белок, сырая клетчатка и др.). Результаты показали, что различные дозы азотных и магниевых удобрений не только влияют на динамику роста и урожайность, но и улучшают качество редьки [40]. Результаты показали, что рост, урожайность и содержание питательных веществ в редьке увеличивались в диапазоне от 0,00 г N на кг⁻¹ почвы до 0,300 г N на кг⁻¹ почвы и 0,00 г Mg кг⁻¹ почвы до 0,050 г Mg кг⁻¹ почвы, а затем постепенно снижалась на уровне 0,100 г Mg кг⁻¹ почвы. Напротив, содержание сырой клетчатки в редьке значительно снижалось при повышении уровня азота и магния, но значительно увеличивалось при уровне Mg₂ (0,050 г Mg на кг⁻¹ почвы). Текущее исследование дало полезные результаты для повышения качества редьки, снижения производственных затрат и уменьшения загрязнения подземных вод [40].

Авторами [41] были рассмотрены ингибирующие эффекты длительного применения кальций-магниевых фосфатных удобрений на поглощение кадмия Cd рисом: регуляция цикла соединения железо-азот, управляемого микробным сообществом почвы. Загрязнение почвы рисовых полей кадмием (Cd) серьезно угрожает безопасности пищевых продуктов [41]. Для изучения влияния и микробиологических механизмов применения кальциево-магниевых фосфатов (КМФ) на снижение содержания кадмия в рисе были проведены полевые эксперименты на загрязненной кадмием рисовой почве. По сравнению с обычным комплексным удобрением обработка удобрениями КМФ ингибировала поглощение Cd через корни растений, значительно снижая содержание Cd в зернах риса с 0,340 до 0,062 мг/кг. рН почвы и общее содержание Ca, Mg и P увеличились после применения удобрений КМФ, что привело к дальнейшему снижению доступного содержания Cd в почве с 0,246 до 0,181 мг/кг [41]. Специфический экстракционный анализ зафиксировал снижение как содержания доступного Fe, так и отношения

нитратов к аммонийному азоту, что указывает на то, что на цикл Fe-N в почве повлияло добавление удобрения КМФ. Этот вывод был также зафиксирован с помощью секвенирования почвенных бактериальных сообществ, при этом удобрение КМФ способствовало продвижению нитратзависимого окисления Fe, вызванного *Thiobacillus* (1,60–2,83%), и последующему диссимиляционному восстановлению нитратов до аммония (DNRA), вызванному *Ignavibacteriae* (1,01–1,92%); снижение Fe, вызванное анаэромиксобактериями (3,09–2,23%), также ингибировалось. Результаты исследований показывают, что применение удобрений КМФ регулирует цикл сцепления Fe-N, управляемый микробным сообществом почвы, что способствует восстановлению загрязненной Cd почвы рисовых полей [41].

В работе [42] было изучено как азот, фосфор, кальций и магний, применяемые по отдельности или в виде удобрений с медленным или контролируемым высвобождением, увеличивают рост и урожайность и влияют на концентрацию и содержание макро- и микроэлементов в растениях томатов, выращенных в полевых условиях. При производстве корма для животных образуются отходы, большая их часть распределяется на пахотных землях. Использование системы восстановления фосфора (P) для удаления фосфора из сточных вод приводит к получению фосфата магния-аммония (ФМА), медленно растворимого удобрения [42]. В первый год исследования, ФМА сравнивали с удобрением с контролируемым высвобождением (controlled release fertilizer-CRF) с аналогичным соотношением питательных элементов в отношении роста растений, урожайности, азота (N), фосфора, калия (K), кальция (Ca), магния (Mg), железа (Fe), марганца (Mn) и цинка (Zn) в частях растений томата. Рост растений и урожайность были одинаковыми при использовании двух удобрений, но количество выбракованных томатов было больше при использовании любого удобрения, чем на контрольных растениях. Концентрации азота, фосфора, кальция и магния в листе не различались независимо от обработки удобрениями [42]. Растения, удобренные CRF, имели более высокую концентрацию калия в листьях, чем растения, удобренные ФМА, но концентрация калия в листьях не отличалась между удобренными и неудобренными растениями. Концентрация железа и марганца в надземных вегетативных частях растений (стеблях и листьях) не различалась независимо от обработки удобрениями, но концентрация цинка увеличивалась линейно по мере увеличения CRF. На второй год ФМА, каждый из эссенциальных элементов, содержащихся в ФМА отдельно, и ручная смесь каждого из этих элементов испытывали на их влияние на рост растений томатов, урожайность плодов и ткани N, P, K, Ca, Mg, концентрация и содержание Fe, Mn и Zn. Фосфат магния-аммония и ручная смесь удобрений привели к большей надземной биомассе, за исключением веса плодоножки и урожайности, чем любая из отдельных обработок питательными веществами. Сульфат кальция привел к большему количеству и весу собранных помидоров, чем ФМА [42]. Концентрация азота не

различалась при обработке корней, стеблей или листьев, но содержание азота было выше в красных плодах с ручной смесью удобрений, чем без удобрений или с сульфатом аммония или оксидом магния. В незрелых зеленых плодах по окончании исследования содержание азота было выше при отсутствии удобрений или сульфата кальция, чем при использовании ФМА или тройного суперфосфата (ТСФ). Концентрации фосфора, калия и кальция не отличались между вариантами обработки удобрениями для любой тестируемой ткани. Концентрация магния в зеленых помидорах различалась в зависимости от обработки удобрениями, так что концентрация Mg в зеленых помидорах растений, удобренных TSP, была выше, чем концентрация Mg в зеленых помидорах, удобренных сульфатом аммония или оксидом Mg [42]. Содержание фосфора и калия в зеленых плодах различалось в зависимости от обработки удобрениями: концентрация фосфора и калия была самой высокой в зеленых плодах растений, удобренных сульфатом кальция, и самой низкой в зеленых плодах растений, удобренных ФМА или ТСФ. Концентрации железа и марганца не отличались между вариантами обработки удобрениями для любой тестируемой ткани. Концентрация цинка в листьях была выше при удобрении растений ФМА, ТСФ, сульфатом кальция или оксидом магния, чем при удобрении сульфатом аммония. Концентрация цинка в зеленых плодах была выше при удобрении ФМА, чем при ручной смеси, сульфате кальция или оксиде Mg. Содержание железа было самым высоким в зеленых плодах растений, удобренных ТСФ, и самым низким в растениях, удобренных сульфатом аммония, или в контрольных растениях. Содержание марганца в листьях контрольных растений было выше, чем у растений, получавших сульфат аммония, в то время как в красных плодах растений, удобренных ручной смесью, содержание Mn было выше, чем в красных плодах, обработанных любым другим способом [42]. Содержание цинка в листе было выше у растений, удобренных сульфатом кальция, чем у растений, удобренных ручной смесью, сульфатом аммония или ТСФ. Напротив, содержание Zn в красных плодах, удобренных ручной смесью, было выше, чем в красных плодах при любой другой обработке. Зеленые плоды контрольных растений и растений, получавших ФМА, имели большее содержание Zn, чем растения, удобренные ручной смесью, ТСФ или оксидом Mg. Внесение удобрений увеличило содержание Fe, Mn и Zn в некоторых растительных тканях [42]. Ни на одной из этикеток применяемых удобрений не было указано, что они содержат микроэлементы; однако возможны небольшие количества загрязнения. Различное содержание питательных микроэлементов в различных тканях растений при обработке удобрениями, вероятно, было связано с другими элементами, влияющими на рост растений или поглощение питательных веществ. Питательные элементы, присутствующие в различных удобрениях, не всегда были питательными элементами, затронутыми растениями, вероятно, из-за другого элемента, который может ограничивать рост растений или поглощение питательных веществ [42].

1.5 Выводы из анализа литературного обзора

Из анализа научно-технической литературы и обзоров интернета следует, что и магний, и бор, наряду с фосфором являются необходимыми для растений элементами. Магний не только повышает урожайность сельскохозяйственных культур, но и способствует повышению качества выращиваемых продуктов. Тем не менее, ассортимент магниево-фосфатных удобрений довольно скудный, особенно обогащенных микроэлементом бором.

В настоящее время борофосфатные материалы находят все более широкое применение, начиная от стекол с добавками бора с высокой термохимической стойкостью, до материалов, используемых при утилизации радиоактивных отходов. Многообразие применения борофосфатных материалов обусловлено особенностями их структуры, которая заключается в наличии тетраэдрических или смешанных тетраэдрически-треугольных полианионов, которые образованы атомами бора и фосфора. Как правило, методы получения борофосфатов отличаются высокими температурами и сложностью процессов, при этом в качестве исходных сырьевых компонентов используются либо чистые соли, либо оксиды. Сведения о получении магнийсодержащих борофосфатов на основе промышленных отходов Казахстана в научно-технической литературе отсутствуют.

На основании проведенного анализа литературного обзора были поставлены цель и задачи данной магистерской диссертации.

2 Методы и методики исследования

2.1 Характеристика исходных веществ и методы анализа

Объектом исследования данной работы являются технологические отходы производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора (рисунок 2), которые представляют собой измельченный материал пепельно-серого цвета с включениями до 1 мм темно-серого или белого цвета.



Рисунок 2 - Внешний вид технологических отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора

Исследование вещественного состава проводили методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором.

Фазовый состав отходов производства хризотил-асбеста изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $Si_{K\alpha}$ – излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; шкала: 2000 имп.; постоянная времени 2 с; съемка $\theta-2\theta$; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (PowderDiffractionFile) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

Исследования молекулярной структуры проводили ИК-спектроскопическим методом. Для получения ИК-спектров исследуемое вещество (0,7-1,0 мг) вводили в навеску бромистого калия (0,25 г) и после тщательного перемешивания прессовали в таблетку. Запись инфракрасных спектров поглощения производили на Фурье спектрометре “Nicolet 5700” в области $400-3600\text{ см}^{-1}$ (исследования проводили в ИХН им. А.Б. Бектурова).

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Получение дигидрофосфата магния из технологической пробы отходов производства хризотил-асбеста проводили фосфорнокислотной экстракцией при комнатной температуре в зависимости от времени процесса и концентрации фосфорной кислоты. О степени извлечения соединений магния судили по количеству оставшейся твердой фазы, а также по содержанию катионов Mg^{2+} , перешедших в растворы.

Количественное определение содержания соединений магния в растворах после кислотной экстракции проводили методом комплексометрического титрования с индикатором эриохром черный Т в аммиачной буферной среде [60]. Титрование проводили до перехода фиолетового окрашивания раствора в синее.

2.2.2 Общую водную растворимость синтезированных магниесодержащих борофосфатов определяли по методике, принятой для анализа двойного суперфосфата, путем растворения в течение 30 минут в 100 мл воды 1 г средней пробы [61]. Пульпу отфильтровывали, осадок высушивали и определяли общую растворимость по разнице масс твердого до и после растворения. Фильтрат анализировали на содержание ортофосфат-ионов в пересчете на P_2O_5 фотоколориметрическим методом, определяя таким образом содержание водорастворимой формы $P_2O_5^{водн}$ [61].

Удобрительные свойства синтезированных продуктов определяли по содержанию цитратно-, лимоннорастворимых форм P_2O_5 и по количеству усвояемых фосфатов – суммы $P_2O_5^{водн} + P_2O_5^{цитр}$.

2.2.3 Цитратнорастворимую форму P_2O_5 определяли по стандартной методике [61]. Усредненную пробу в количестве 2,5 г, взятую с точностью до 0,001 г, растирали до размера частиц 1 мм, помещали в фарфоровую ступку диаметром 6-10 см, растирали комочками пестиком, приливали 25 мл дистиллированной воды и вновь растирали. Дали жидкости отстояться и затем слили ее на фильтр белая лента диаметром 11-13 см. Фильтрат собрали в мерную колбу емкостью 250 мл, в которую предварительно налито 20-25 мл 10%-ного раствора HCl. Остаток в ступке обработали водой еще 3 раза, прибавляя каждый раз по 20-25 мл воды и каждый раз растирая его. Остаток перенесли на фильтр и промыли водой до тех пор, пока объем фильтрата в колбе не станет равным 200-230 мл. Раствор разбавили водой до метки и перемешали. Фильтр с остатком перенесли в другую мерную колбу емкостью 250 мл, прилили 100 мл раствора Петермана, встряхнули до распада фильтра на волокна и погрузили в водяной термостат с температурой 60°C. Через 15 мин колбу встряхнули и оставили в термостате еще на 15 мин, затем колбу вынули из термостата и охладили до комнатной температуры. Раствор разбавили дистиллированной водой до метки, тщательно перемешали и фильтровали через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Равные объемы растворов анализировали фотоколориметрическим методом.

2.2.4 Лимоннорастворимую форму P_2O_5 определяли следующим образом. 2 г пробы, взвешивали и переносили в колбу Штохмана вместимостью 250 или 500 см³. Пробу заливали 200 см³ 2 %-ного раствора лимонной кислоты и сразу же перемешали, чтобы избежать образования комков. Колбу закрыли пробкой, установили в ротационный аппарат и перемешивали в течение 30 минут. Взяли 2 мл пробы в мерную колбу вместимостью 100 см³ залили 25 мл раствора для анализа на фосфаты и 20 мл воды. Содержание фосфатов в растворе определили фотоколориметрическим методом [61].

2.2.5 Определение содержания бора в водной вытяжке определяли по СТ РК1016-2000 [62]. Аликвотную часть 1-25 мл, отбирали пипеткой с одной отметкой и помещали в мерную колбу на 50 мл. Прибавляли две капли 0,1% раствора п-Нитрофенола и нейтрализовали соляной кислотой (1: 19) до обесцвечивания жёлтого раствора. Добавляли 2 мл 10% раствора трилона Б, 5 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл 0.05% раствора АШ-резорцина, при этом перемешивали раствор после каждого добавления реактива. Доливали водой до метки, тщательно перемешивали и оставляли в тёмном месте до следующего дня. На следующий день измеряли оптическую плотность раствора на КФК при длине волны 530 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм по отношению к холостому раствору. Содержание бора находили по градуировочному графику.

3 Экспериментальная часть

3.1 Изучение химического и фазового состава технологических отходов производства асбеста АО «Костанайские минералы»

Изучение химико-минералогического состава технологических отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора ранее было проведено непосредственно в химической лаборатории АО «Костанайские минералы» и показано, что они близки по своему составу к исходному хризотил-асбесту и представлены минералами дунит, серпентинит, гарцбургит (таблица 1), основными компонентами которых являются оксиды магния (39,47 - 40,25%) и кремния (36,00 - 37,15%), присутствующие в форме гидросиликатов магния, а основной примесью оксиды железа (5,59-7,41%). Остальные примеси присутствуют в незначительном количестве, что позволяет использовать их в качестве магнийсодержащего сырья при получении борофосфатных материалов.

Таблица 1 – Химико-минералогический состав хризотил-асбеста Жытигаринского месторождения и отходов производства асбеста [49-63]

Компоненты	Исходный хризотил-асбест	Отходы технологического производства		
		дунит	серпентинит	гарцбургит
SiO ₂	40,16	36,31	36,00	37,15
TiO ₂	следы	0,01	Следы	0,03
Al ₂ O ₃	0,75	1,03	1,23	1,23
Cr ₂ O ₃	0,03	0,025	0,77	0,15
Fe ₂ O ₃	0,82	4,89	2,80	3,87
FeO	1,00	2,52	2,79	3,18
MnO	0,05	0,002	0,09	0,002
NiO	Нет	Нет	0,16	нет
MgO	40,95	40,25	39,77	39,47
CaO	0,84	0,81	0,88	1,96
Na ₂ O	Следы	Следы	Нет	0,05
K ₂ O	Следы	Следы	Нет	0,001
SO ₃	0,30	0,21	0,78	0,12
CO ₂	Не опр.	0,30	0,78	0,46
П.п.п.	14,68	13,67	14,46	11,48

Для подтверждения полученных данных нами методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором было проведено исследование

вещественного состава и рентгенофазовым анализом – фазового состава отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора.

Спектрограмма и вещественный состав изученных отходов представлены на рисунке 3 и в таблице 2, а дифрактограмма и фазовый состав – на рисунке 4 и в таблице 3.

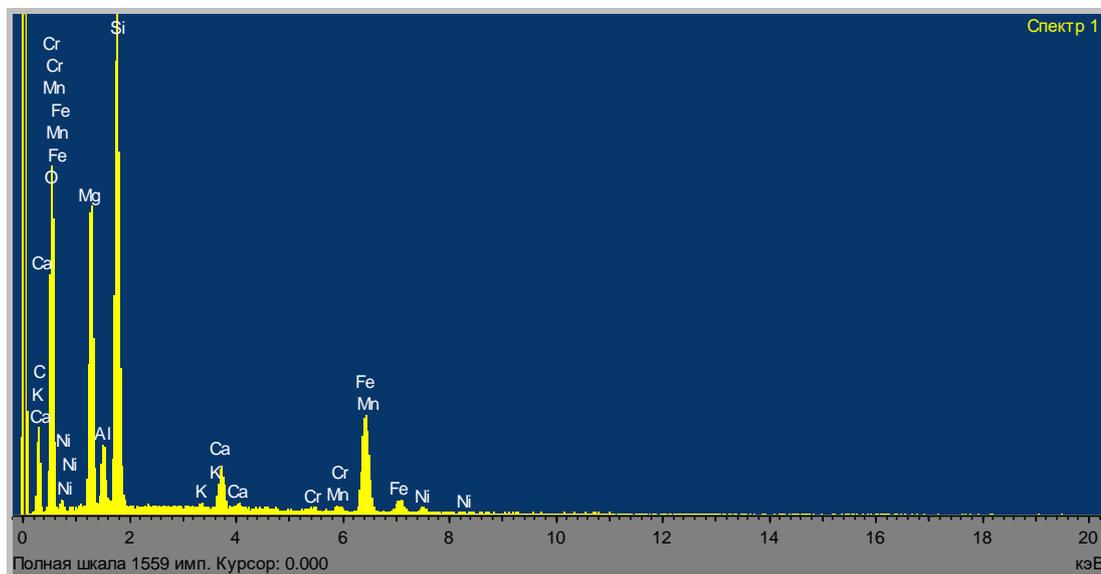


Рисунок 3 - Спектрограмма отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора

Таблица 2 – Вещественный состав отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора

Содержание компонентов, масс.%								
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO
26,26	6,19	46,58	0,10	3,46	0,37	0,42	15,81	0,82

Полученные результаты практически полностью совпадают с результатами химико-минералогического анализа, проведенного в АО «Костанайские минералы» и показывают, что основным компонентом отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора является хризотил (лизардит) - $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ (61.8 масс.%), кроме того они содержат хлорит – 12,6 масс.%, хромит – 9,4 масс.%, кварц – 9,1 масс.%, а также кальцит - 7,1 масс.% (таблица 3).

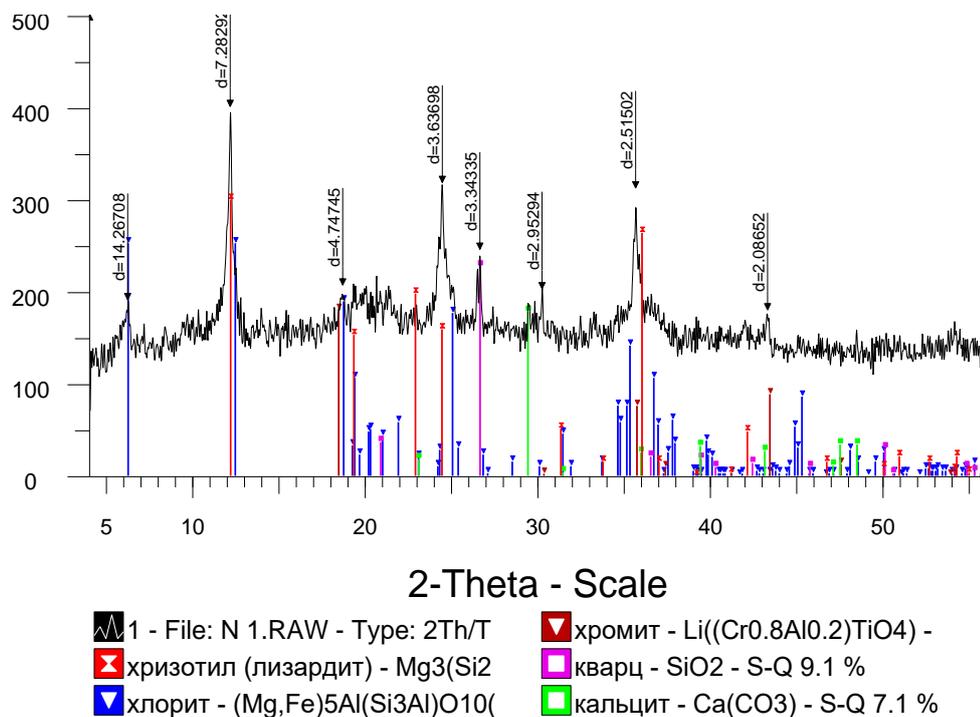


Рисунок 4 - Дифрактограмма отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора

Таблица 3 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

Минерал	Формула	Концентрация, %
хризотил (лизардит)	$Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$	61.8
хлорит	$(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	12.6
хромит	$Li((Cr_{0.8}Al_{0.2})TiO_4)$	9.4
кварц	SiO_2	9.1
кальцит	$CaCO_3$	7.1

3.2 Получение дигидрофосфата магния из технологической пробы отходов производства хризотил-асбеста

Для получения фосфатов магния нами был изучен процесс фосфорнокислотной экстракции отходов производства асбеста АО «Костанайские минералы» в растворах H_3PO_4 при соотношении Т:Ж = 1:10 при комнатной температуре и времени растворения 3 часа (рисунок 5).

О степени выщелачивания растворимых компонентов во всех случаях судили по количеству оставшейся твердой фазы, а также по содержанию компонентов, перешедших в растворы.

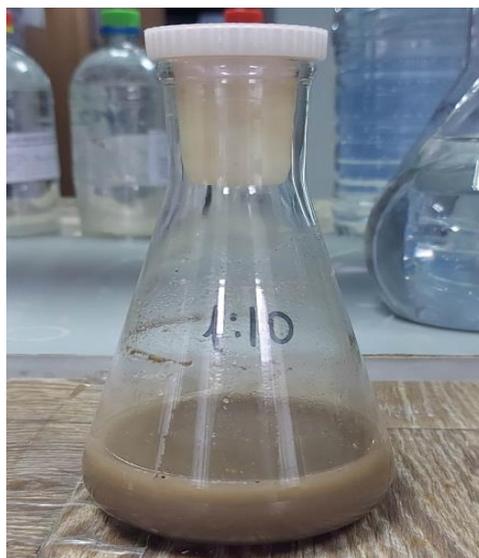


Рисунок 5 -Фосфорнокислотная экстракция отходов производства хризотил-асбеста

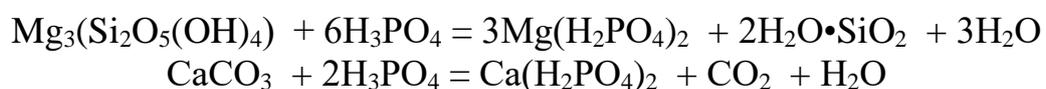
Полученную пульпу отфильтровывали и упаривали фильтрат до получения густого вязкого раствора (рисунок 6).



Рисунок 6 - Фильтрация пульпы и упаривание фильтрата

Установлено, что растворимость отходов увеличивается с повышением концентрации H_3PO_4 (таблица 4). Оптимальной концентрацией H_3PO_4 , обеспечивающей переход растворимых соединений магния в жидкую фазу 36,4 отн.% была выбрана концентрация 0,05 моль/л.

По результатам аналитических определений показано, что в раствор при этом переходят в основном катионы магния и, в некоторой степени, кальция в виде дигидрофосфатов, тогда как кремний остается в твердой фазе:



Также было установлено, что минералы хлорит и хромит в данных условиях не подвергаются фосфорнокислотному выщелачиванию.

Таблица 4 – Растворимость отходов производства асбеста АО «Костанайские минералы» в воде и в растворах H_3PO_4

Концентрация H_3PO_4 , моль/л	Масса пробы до растворения, г	Масса пробы после растворения, г	Растворимость, отн. %
0,0	1,000	0,977	2,3
0,010	1,000	0,885	11,5
0,025	1,000	0,787	21,3
0,050	1,000	0,636	36,4

На основе полученного после выщелачивания раствора дигидрофосфатов магния-кальция был проведен синтез магнийсодержащих борофосфатных материалов.

3.3 Синтез магнийсодержащих борофосфатных материалов и исследование их растворимости

Полученный после фильтрации пульпы фильтрат (раздел 3.2) упаривали до получения густого вязкого раствора. Охлаждали этот концентрат и смешивали его с борной кислотой. Известно [47], что при соотношении в продукте пентаоксида фосфора к оксиду бора $P_2O_5:B_2O_3=1:1$ основным продуктом термического взаимодействия является плохо растворимый фосфат бора – BPO_4 , тогда как увеличение фосфатной составляющей в исходной шихте повышает растворимость продуктов термообработки. Исходя из изложенного, содержание оксида бора в продуктах выбрали в количествах 2; 5 и 10 масс. % H_3BO_3 . В качестве контрольного образца использовали фосфат магния без добавок бора.

На второй стадии высушивали влажные полупродукты при $105^\circ C$ в течение часа, а затем прокачивали их при температурах $200^\circ C$; $400^\circ C$ и $600^\circ C$ также в течение часа.

Все синтезированные продукты были исследованы на водную растворимость (таблица 5), определяя при этом в растворах содержание соединений бора (рисунок 7, таблица 6).



Рисунок 7 - Определение бора в растворах магнийсодержащих борофосфатов

Таблица 5 - Растворимость магнийсодержащих борофосфатов в зависимости от состава и температуры синтеза

Содержание H_3BO_3 в исходной шихте, масс.%	Состав продуктов в пересчете на молярные соотношения компонентов	Температура синтеза, °C		
		200	400	600
		Растворимость борофосфатов, отн. %		
0	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$	100	61,53	32,17
2	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3 = 0,98:1,00:0,02$	100	52,97	45,81
5	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3 = 0,99:1,00:0,05$	100	45,34	40,09
10	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3 = 1,00:1,00:0,10$	97,79	46,39	29,91

Таблица 6 – Содержание бора в растворах магнийсодержащих борофосфатов в зависимости от состава и температуры синтеза

Содержание H_3BO_3 в исходной шихте, масс.%	Состав продуктов в пересчете на молярные соотношения компонентов	Температура синтеза, °C		
		200	400	600
		Содержание бора в мг/л		
0	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$	0	0	0
2	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3 = 0,98:1,00:0,02$	8,4	5,47	8,63
5	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3 = 0,99:1,00:0,05$	10,2	8,43	10,67
10	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3 = 1,00:1,00:0,10$	13,89	11,52	11,22

Из результатов следует, что как фосфат магния, так и борофосфаты, синтезированные при 200°C и содержащие 2 и 5 масс.% H_3BO_3 полностью растворимы в воде. Увеличение содержания бора до 10 масс.% несколько снижает растворимость продукта – до 97,79 отн.%.

Повышение температуры синтеза до 400°C снижает растворимость как фосфата магния, не содержащего бора, до 61,53 отн.%, так и растворимость борофосфатов, которая в данном случае еще и зависит от содержания бора: 52,97 отн.% для борофосфата, содержащего 2 масс.% H_3BO_3 до 46,39 отн.% для борофосфата с содержанием 10 масс.% H_3BO_3 .

Растворимость фосфатного продукта не содержащего бора, полученного при 600°C составляет уже 32,17 отн.%, тогда как растворимость борофосфатов, содержащих 2 и 5 масс.% бора выше и составляет 45,81 и 40,09 отн.%. Увеличение содержания бора в продукте до 10 масс.% снижает растворимость до 29,91 отн.%.

Содержание в растворах соединений бора при растворении борофосфатных продуктов увеличивается с увеличением содержания борной кислоты в продукте (таблица 6) и составляет 13,89 мг/л для борофосфата, синтезированного 200°C и содержащего 10 масс.% H_3BO_3 в исходной шихте. Повышение температуры синтеза до 600°C снижает концентрацию соединений бора в растворе до 11,22 мг/л. Тот же характер зависимости концентрации соединений бора в растворах от состава продукта и температуры синтеза наблюдается и для борофосфатов, синтезированных при 200°, 400° и содержащих 2 и 5 масс.% в исходной шихте.

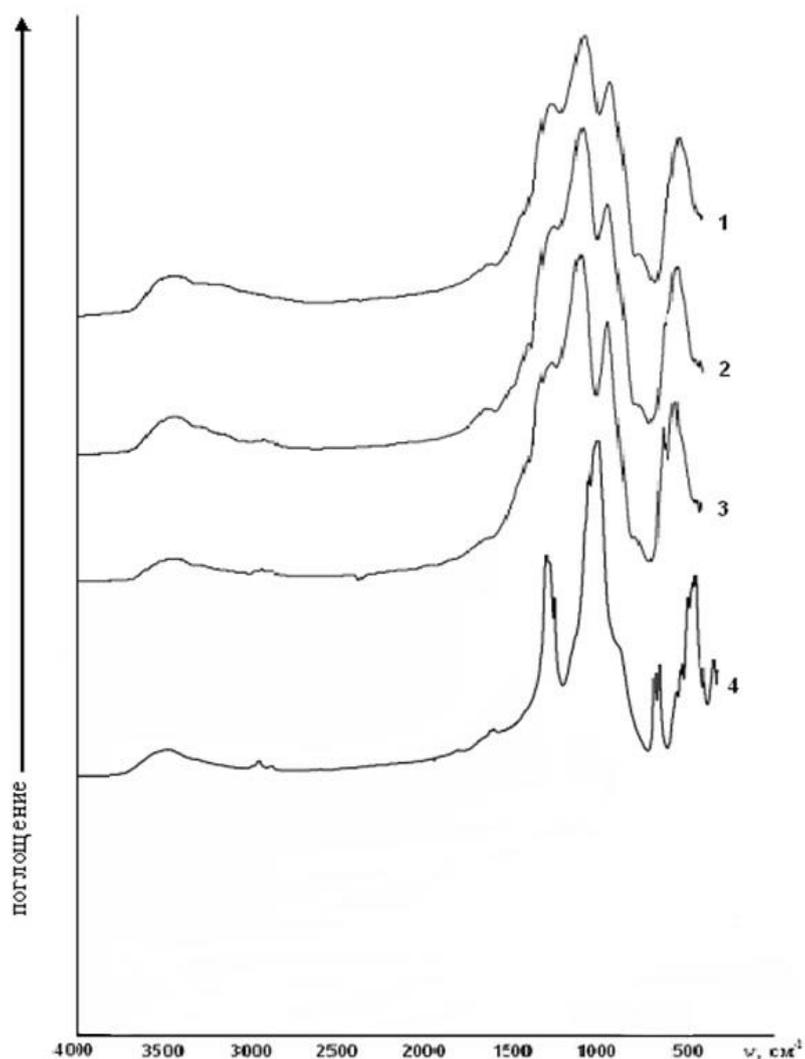
Чтобы объяснить полученные результаты нами был изучен молекулярный состав синтезированных продуктов (рисунок 8).

Из результатов следует, что в продуктах дегидратации дигидрофосфата магния без добавок борной кислоты при 600°C помимо полифосфатов, появляется нерастворимый циклический фосфат – циклотетрафосфат магния $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, о чем свидетельствуют характеристические полосы в области 1340, 1080 cm^{-1} и дублет [64-65] в области 716-746 cm^{-1} (рисунок 8, кривая 4), что и объясняет снижение растворимости этого продукта до 32,17 отн.%.

Введение борной кислоты в состав шихты и ее последующая термообработка при температуре 600°C приводит, согласно данным ИК-спектроскопии, к образованию линейных полифосфатов - полосы поглощения в области 1270; 1080; 940 cm^{-1} [64-65] и, возможно дифосфатных анионов 1080 и 940 cm^{-1} (рисунок 8, кривые 1-3). Что и объясняет более высокую растворимость борофосфатов: для $\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3= 0,98:1,00:0,02$, растворимость составляет 45,81 отн.%, что в 1,4 раз выше по сравнению с фосфатом, не содержащим бора и для продукта состава $\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3= 0,99:1,00:0,05$ растворимость составляет 40,09 отн.%, что в 1,25 раз выше растворимости безборного фосфата (таблица 5).

Увеличение содержания бора в продукте до 10 масс.% снижает растворимость до 29,91 отн.%, хотя на ИК-спектре (рисунок 8, кривая 3) дублет в области 716-746 cm^{-1} отсутствует, что говорит об отсутствии

нерастворимого циклотетрафосфата магния. По всей вероятности, в данном случае бор из трехкоординированного состояния по кислороду $V_{(3)}-O$ переходит в четвертную координацию по кислороду $V_{(4)}-O$, так как полосы поглощения в области $1300-1400\text{ см}^{-1}$, характеристичные валентным колебаниям связей $V_{(3)}-O$, на спектре отсутствуют, а полосы поглощения валентных колебаний связей $V_{(4)}-O$ перекрываются с валентными колебаниями связей $P-O-P$ и срединных групп PO_2 [64-65]. Тетраэдр VO_4 как бы «сшивает» между собой фосфатные линейные фрагменты, что и приводит к снижению растворимости этого борофосфата состава $MgO:P_2O_5:B_2O_3=1,00:1,00:0,10$.



Содержание H_3BO_3 в исходной шихте (масс.%): 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10;
4 – 0.

Рисунок 8 -ИК-спектры продуктов дегидратации при $600^\circ C$ исходной смеси $Mg(H_2PO_4)_2 + H_3BO_3$ (кривые 1; 2; 3) и $Mg(H_2PO_4)_2$ без добавок (4)

3.4 Изучение удобрительных свойств синтезированных борофосфатов

Изучение удобрительных свойств синтезированных материалов проводили путем определения водо-, цитратно- и лимоннорастворимых форм пентаоксида фосфора, которые свидетельствуют о наличии усвояемости фосфатных продуктов растениями. Определение усвояемости проводили по стандартным методикам (глава 2).

Определение содержания водорастворимой формы $P_2O_5^{водо}$ проводили фотоколориметрическим методом, определяя оптическую плотность относительно раствора сравнения содержащего 1 мг P_2O_5 (рисунок 9). Измерения проводили при длине волны 420 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм на спектрофотометре типа КФК-3. Расчет содержания P_2O_5 (x) в процентах проводили по формуле (1):

$$x = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot V \cdot 1000}$$

где a – количество P_2O_5 , найденное по калибровочному графику, мг;
 g – навеска анализируемого вещества, г;
 V – объем раствора, взятого для анализа, мл.

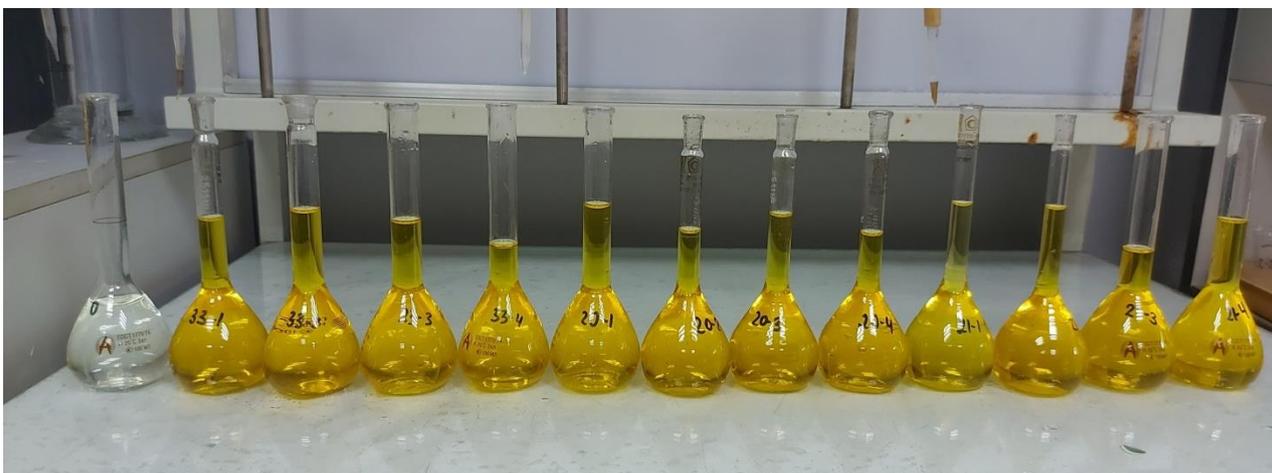


Рисунок 9 - Определение содержания водорастворимой $P_2O_5^{водо}$

Полученные результаты представлены в таблице 7. Установлено, что борофосфаты, полученные при 200° и 400°С содержат значительные количества водорастворимой формы пентаоксида фосфора: от 45 до 50,5 отн.%, что уже говорит о том, что данные материалы обладают удобрительными свойствами.

Содержание цитратнорастворимой формы $P_2O_5^{цитр}$ высокое только в продуктах, полученных при 200°С: 59,5-63,0 отн.%, тогда как повышение температуры синтеза, приводит к снижению содержания этой формы (таблица 8).

Таблица 7 – Содержание водорастворимой форм фосфора в продуктах, синтезированных при 200°C, 400°C, 600°C.

Содержание H_3BO_3 в исходной шихте, масс.%	Состав продуктов в пересчете на мольные соотношения компонентов	Температура синтеза, °C		
		200	400	600
		Содержание, отн.% $P_2O_5^{водо}$		
0	$MgO:P_2O_5= 1:1$	48,1	45,0	24,2
2	$MgO:P_2O_5:B_2O_3= 0,98:1,00:0,02$	46,8	49,95	43,8
5	$MgO:P_2O_5:B_2O_3= 0,99:1,00:0,05$	46,65	50,5	36,9
10	$MgO:P_2O_5:B_2O_3= 1,00:1,00:0,10$	46,8	49,95	29,5

Таблица 8 – Содержание цитратнорастворимой формы P_2O_5 в продуктах, синтезированных при 200°C, 400°C, 600°C.

Содержание H_3BO_3 в исходной шихте, масс.%	Состав продуктов в пересчете на мольные соотношения компонентов	Температура синтеза, °C		
		200	400	600
		Содержание, отн.% $P_2O_5^{цитр}$		
0	$MgO:P_2O_5= 1:1$	62,5	22,5	20,0
2	$MgO:P_2O_5:B_2O_3= 0,98:1,00:0,02$	59,5	26,5	34,5
5	$MgO:P_2O_5:B_2O_3= 0,99:1,00:0,05$	62,5	29,5	41,5
10	$MgO:P_2O_5:B_2O_3= 1,00:1,00:0,10$	63,0	37,5	40,0

Содержание лимоннорастворимой формы $P_2O_5^{лимон}$ во всех продуктах не превышает 35 отн.% и снижается с повышением температуры синтеза (таблица 9).

На основе полученных данных можно сделать вывод, что в качестве удобрения можно использовать борофосфаты магния с содержанием бора от 2 до 10 масс.%, полученные при 200°C и обладающие довольно высокой усвояемостью. При этом содержание бора в водной вытяжке составляет от 8,4 до 13,9 мг/л, что позволяет сказать, что на основе технологических отходов производства хризотил-асбеста м.Жетыгора получены удобрительные материалы, состоящие из фосфатов магния, обогащенных бором.

Таблица 9– Содержание лимоннорастворимой формы фосфора в продуктах, синтезированных при 200°С, 400°С, 600°С.

Содержание H_3BO_3 в исходной шихте, масс. %	Состав продуктов в пересчете на мольные соотношения компонентов	Температура синтеза, °С		
		200	400	600
		Содержание, отн. % P_2O_5 ^{лимон}		
0	$MgO:P_2O_5= 1:1$	35,61	26,26	13,85
2	$MgO:P_2O_5:B_2O_3= 0,98:1,00:0,02$	31,34	29,33	19,54
5	$MgO:P_2O_5:B_2O_3= 0,99:1,00:0,05$	32,59	27,8	15,85
10	$MgO:P_2O_5:B_2O_3= 1,00:1,00:0,10$	33,02	24,87	14,12

3.5 Исследование магнийсодержащих борофосфатов в качестве фунгицида при борьбе с фитофторозом картофеля

Многие из нас постоянно сталкиваются в быту с низким качеством одним из основных продуктов питания – картофелем, которое обусловлено различными грибковыми заболеваниями этой сельхозкультуры. Самым эффективным методом борьбы с этим явлением остается обработка картофеля различными фунгицидами. Фунгициды в зависимости от действующего вещества подразделяют на:

- химические, содержащие различные неорганические соединения, в том числе и борные соединения;
- биологические, основанные на бактериях, которые вызывают гибель патогенных грибов [66].

Несмотря на широкое использование, многие из этих препаратов обладают такими недостатками как низкая биологическая активность, токсичность, высокая стоимость, сложность технологии производства и др. Поэтому создание новых эффективных фунгицидов является актуальной задачей.

Нами, кроме исследования удобрительных свойств, продукт состава $MgO:P_2O_5:B_2O_3=1,00:1,00:0,10$ синтезированный при 200°С, был также испытан в качестве фунгицида при борьбе с таким заболеванием картофеля как фузариозное увядание или сухая гниль, вызываемое грибами рода *Fuzarium*. Закладка зараженных клубней картофеля на хранение приводит к его гниению и существенным потерям как пищевого продукта, так и семенного материала.

Клубни картофеля разрезали на ломтики по линии пораженных участков мякоти и помещали в стакан с раствором борофосфата с концентрацией 0,01%, выдерживали 5 минут и затем выкладывали ломтики картофеля на асептические чашки Петри. Для контроля пораженные ломтики клубня обрабатывали дистиллированной водой. Закрывали чашки и через 6 суток проверяли действие синтезированного борофосфата как фунгицида (рисунок 10).

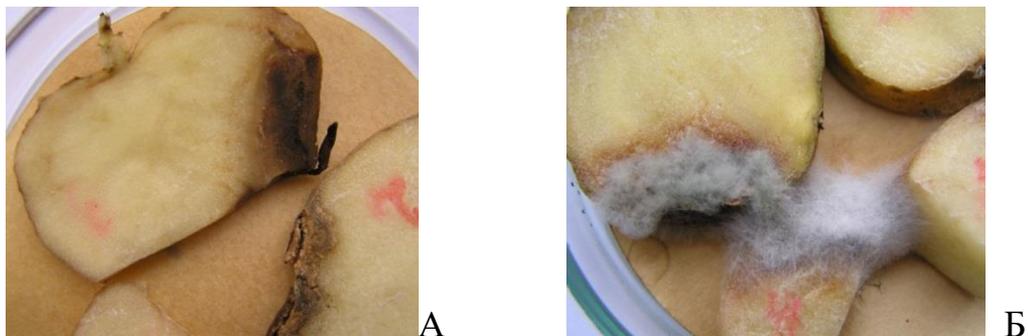


Рисунок 10 - Обработанные борофосфатом магния ломтики картофеля (А) и контрольные без обработки (Б)

Было установлено, что на обработанных борофосфатом ломтиках картофеля пораженные участки не увеличились, тогда как на контрольных ломтиках очаг поражения увеличился до 4-6 мм и наблюдалась развитие пышной «шапки» мицелия гриба, что позволяет использовать синтезированный продукт не только как удобрение, но и в качестве средства борьбы с сухой гнилью картофеля, что позволит существенно снизить его потери при хранении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований можно сделать следующие краткие выводы:

1) Исследован вещественный и фазовый состав технологических отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора и показано, что основными компонентами является оксиды магния (26,26 масс.%) и кремния (46,58 масс.%), присутствующими в виде хризотила (лизардит) - $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ (61.8 масс.%). Кроме того они содержат хлорит – 12,6 масс.%, хромит – 9,4 масс.%, кварц – 9,1 масс.%, а также кальцит - 7,1 масс.%

2) Изучен процесс разложения отходов производства хризотил-асбеста фосфорной кислотой и показано, что оптимальными параметрами выделения дигидрофосфата магния из отходов являются концентрация фосфорной кислоты 0,05 М, соотношение Т:Ж = 1:10, время растворения 3 часа при комнатной температуре.

3) На основе выделенного дигидрофосфата магния синтезирован ряд борофосфатов магния с содержанием H_3BO_3 в исходной шихте 2; 5; 10 масс.% кислотнo-термическим методом при температурах 200°C, 400°C, 600°C, и исследован молекулярный состав и растворимость синтезированных продуктов.

4) Показано, что растворимость магнийсодержащих борофосфатов при увеличении содержания бора в продуктах понижается. Максимальная растворимость наблюдается у продуктов синтезированных при 200°C, с увеличением температуры синтеза растворимость продуктов также понижается.

5) Изучена возможность применения синтезированных борофосфатов в качестве фосфорных удобрений, обогащенных микроэлементом бором и показано, что в качестве удобрения можно использовать борофосфаты магния с содержанием бора от 2 до 10 масс.%, полученные при 200°C и обладающие довольно высокой усвояемостью. При этом содержание бора в водной вытяжке составляет от 8,4 до 13,9 мг/л.

6) Исследовано влияние синтезированного борофосфата магния состава $MgO:P_2O_5:B_2O_3 = 1,00:1,00:0,10$ как фунгицида на развитие фузариоза картофеля. Установлено, что на обработанных борофосфатом ломтиках картофеля, пораженные участки не увеличились, в то время как на контрольных ломтиках очаг поражения увеличился до 4-6 мм и наблюдалась развитие пышной «шапки» мицелия гриба

Оценка полноты решения поставленных задач. Все поставленные в диссертационной работе задачи выполнены в полном объеме, так как изучен вещественный и фазовый состав технологических отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора. На основе отобранных проб

отходов кислотнo-термическим методом синтезирован ряд магниѣ содержащих борофосфатов, исследован их состав и удобрительные свойства.

Достоверность результатов подтверждается использованием современных инструментальных методов анализа: РФА, электронно-зондовый, фотоколориметрический, ИК-спектроскопический и стандартных (ГОСТ) методик.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Тургумбаева Х.Х., Т.И.Бейсекова, Лапшина И.З. Системный анализ утилизации отходов фосфорной промышленности на примере ТОО «Казфосфат» // Журнал «Промышленность Казахстана». -№4.-2003. – С.107-111.
- 2 Nam-JinKim, Sang-HyeokIm, Dong-HwanKim, Duck-KiYoon, Bong-KiRyu. StructureandpropertiesofBorophosphateglasses.- №3.–2010.
- 3 Structural and optical properties of Ce-doped strontium borophosphate glasses. P Ramakrishna, Sitakanta Panda, P Vinod Kumar, D K Mohapatra, H Jena and B S Panigrahi. 31 December 2019 / Accepted: 25 August 2020
- 4 Агрохимия: курс лекций. В 3ч. Ч 1.Удобрения: виды, свойства, химический состав / Л.А. Михайлова; М-во с.-х. РФ, федеральное гос. бюджетное образоват. учреждение высшего.образов. «Пермская гос. с.-х. акад. им. акад. Д.Н. Прянишникова». – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2015. – 426 с.
- 5 Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч.1, изд.4-е, испр.Л., Изд-во «Химия»,1974.- 19 с.
- 6 Новые Cu- И Ni- содержащие представители семейства $A_2M_3(H_2O)_2(B_4P_6O_{24}(OH)_2(A=Cs,Rb))$ щелочных борофосфатов: синтез, кристаллические структуры и магнитные свойства. Белик В.И., Шванская Л.В., Якубович О.В.
- 7 A New Open – framework Iron Borophosphate from Ionic Liquids: $KFe[BP_2O_8(OH)]$ Guangmei Wangand Anja-Verena Mudring. 19 April 2011
- 8 Акылбеков С. А., Битимбаев М. Ж. и др. Состояние минерально-сырьевой базы Республики Казахстан и перспективы ее развития// Минеральные ресурсы Казахстана. Алматы, 1995.14 с.
- 9 Solution combustion synthesis of new metal borophosphates $(Fe_{1-x}Cr_x)_2B(PO_4)_3$: Structural, thermal, surface, and magnetic properties. Demet Ozera, Telem Simsekb , Sadan Ozcanb , Nursen Altuntas Oztasa. Ceramics International. 29 January 2020.
- 10 Алимкулов С. О., Мурадова Д. К. Биологическая роль фосфора в жизни растений. Журнал «Молодойученый».№10 (90), май-2 2015 г. стр.44-46.
- 11 A New Copper Borophosphate with Novel Polymeric Chains and It Structural Correlation with Raw Materials in Molten Hydrated Flux Synthesis. RuijingDuan, Wei Liu, Lixin Cao, Ge Su, Hongmei Xu, Chenggong Zhao. Journal of Solid State Chemistry,210(1),60-64. 26 October 2013
- 12 A new organically-templated cobalt borophosphate with a novel borophosphatic anionic partial structure. Wei Liu, Xiang-Qin Guo, Ge Su, Li-Xin Cao, Yong-Gang Wang, Jing-Rui Duan. Journal of Solid State Chemistry,184 (2011) 2538–2542. 26 July 2011

13 Расчет доз удобрений на планируемую урожайность сельскохозяйственных культур /В.В. Лапа [и др.]. – Горки: БГСХА, 2003. – 36 с.

14 Спирина В.З., Соловьева Т.П. Агрохимические методы исследования почв, растений и удобрений : учеб.пособие. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 336 с.

15 MuhammadAliKhan, Yan-YanLi, Shang-XiongHuang-Fu, HongChen, LiJunZhang, Peng-FeiLiu, Ju-SongYu, Rui-HuanDuan, LingChen (2017). Synthesis and characterization of mixed alkali borophosphate with a new 1D chain: $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$. *InorganicaChimicaActa*, 466, 174–179.

16 Кидин, В.В. Системаудобрения: учебник / В.В. Кидин. – М.:Изд-воРГАУ–МСХА, 2012. – 534 с.

17 Влияние последействия борофоски на формирование урожая люцерно-мятликовых травосмесей в условиях серых лесных почв/Дьяченко В.В., Дьяченко О.В., Меркелова В.А., Козловская Н.И., Седова С.С. //Вестник курской государственной сельскохозяйственной академии. -2020. -№1. –С.38-43.

18 Ефимов В.Н. и др. Система удобрения. /В.Н. Ефимов, И.Н. Донских, В.П. Царенко. М.: Колос, 2002. - 320 с.

19 Курсовое проектирование по агрохимии: методическое пособие/ сост. Л.А. Михайлова, Ю.А. Акманаева, М-во с.-х. РФ, ФГОУ ВПО «пермская ГСХА. - Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2009.-34с.

20 Новый борофосфат натрия и хрома $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$: синтез, кристаллическая структура, особенности водородных связей и сравнительная кристаллохимия.Н.А.Ямнова, С.М.Аксенов, Е. Ю. Боровикова, А. С. Волков, О.А.Гурбанова, О.В.Димитрова, П.К. Бёрнс. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2019, том 64, № 2, с. 209–219.

21 Агрохимия: курс лекций. В 3 ч. Ч 1.Удобрения: виды, свойства, химический состав / Л.А. Михайлова; М-во с.-х. РФ, федеральное гос. бюджетное образоват. учреждение высшего.образов. «Пермская гос. с.-х. акад. им. акад. Д.Н. Прянишникова». – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2015. – 289-291 с.

22 Перспективы обеспечения промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем / А. И. Ангелов [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 7. С. 11–17.

23 Łagowska, B., Waclawska, I., Sitarz, M., &Szumera, M. (2018). Spectroscopic studies of structural interactions in silicate-borate-phosphate glass. *JournalofMolecularStructure*, 1171, 110–116.

24 Беглов Б. М., Ибрагимов Г. Г., Садыков Б. Б. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения // Химическая промышленность. 2005. № 9. С. 453–468.

25 M. Sharma, K.S. Thind, G. Sharma, V. Rajendran, K. Singh, A.V. Gayathri Devi, S. Aravindan, Structural and acoustical investigations of calcium borate glasses, *Phys.Status Solidi A* 203 (2006) 2356–2364.

26 Назарбек У.Б., Бейсенбаев О.К., Назарбекова С.П., Иса А.Б. Получение и исследование комплексного полимерсодержащего удобрения на основе фосфорного шлама и вермикулита/Химический журнал Казахстана. – 2015, №4. – С.273-283.

27 Хузиахметов Р.Х. Физико-химические основы переработки нетрадиционного агрорудного сырья на пролонгированные комплексные минеральные удобрения. – Диссертация на соискание учен.степени доктора техн. наук - Казань, 2017. – 365 с.

28 Иннов. Патент № 30349 способ получения фосфорного удобрения из техногенных отходов Мырхалыков Ж.У., Назарбекова С.П., Холощенко Л.Х., назарбек У.Б., Батъкаева Л.Р., Батъкаев Р.И. Оpubл. 15.09.2015, БИ №9.

29 Патент РФ № 2112740. Композиция на основе комплексных соединений кальция и магния и способ ее получения/Зуев А.А., Воробьев В.С., Воробьев Ф.П., Новиков Э.А., Юлис А.Я., Жилин В.А., Кочемба Ю.И. Заявлен 21.11.1997. Оpubл. 10.06.1998, БИ №6.

30 Патент РФ №2144012. Способ получения удобрения/Лухтала Ярмо (FI)/ Заявлен 26.07.1996. Оpubл. 10.01.2000, БИ №14.

31 Патент РК №26160. Бишимбаев В.К., Жантасов К.Т., Франгулиди Л.Х. и др./ Способ переработки отходов фосфорного производства.- 2015.- Бюл. №9.

32 Агаев Нарча Бахман-оглы. Разработка технологии модифицированного суперфосфата с применением промышленных отходов, содержащих соединения микроэлементов. Диссертация на соискание степени канд. Техн. наук. – Москва, 1984.- 137 с.

33 Optimized structural and mechanical properties of borophosphate glass. *Ceramics International*. Zhao, Y., Zhou, Y., Yang, J., Li, Y., Cheng, L., Wang, K, Qin, Z. (2019).

34 Гулякин, И. В. Применение удобрений / И.В. Гулякин, А.В. Петербургский. - М.: Государственное издательство сельскохозяйственной литературы, 2010. - 104 с.

35 Свойства, получение и применение минеральных удобрений. - М.: Проспект Науки, 2013. - 328 с.

36 Турчин, Ф.В. О природе действия удобрений / Ф.В. Турчин. - М.: ЁЁ Медиа, 2010. - 849 с.

37 A comparative study of the structure of sodium borophosphates made by sol-gel and melt-quench methods. Qiu, D., Martin, R. A., Knowles, J. C., Smith, M. E., & Newport, R. J. (2010). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(9-10), 490–494.

38 Effects of Magnesium Compound with Fertilizer on Daylily (*HeemerocalliscitrinaBaroni*) Growth and Soil Nutrients. SUN, N., ZENG, X., LI, J., GAO, J., & WANG, B. (2006). *Agricultural Sciences in China*, 5(2), 123–129.

39 Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer

substitute. Li, R., Wang, J. J., Zhou, B., Awasthi, M. K., Ali, A., Zhang, Z., Mahar, A. (2016). *Bioresource Technology*, 215, 209–214.

40 Role of nitrogen and magnesium for growth, yield and nutritional quality of radish. Yousaf, M., Bashir, S., Raza, H., Shah, A. N., Iqbal, J., Arif, M., Hu, C. (2021). *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(5), 3021–3030.

41 Inhibition effects of long-term calcium-magnesia phosphate fertilizer application on Cd uptake in rice: Regulation of the iron-nitrogen coupling cycle driven by the soil microbial community. Wang, C., Huang, Y., Zhang, C., Zhang, Y., Yuan, K., Xue, W., Liu, Z. (2021). *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125916.

42 Nitrogen, phosphorus, calcium, and magnesium applied individually or as a slow release or controlled release fertilizer increase growth and yield and affect macronutrient and micronutrient concentration and content of field-grown tomato plants. Cole, J. C., Smith, M. W., Penn, C. J., Cheary, B. S., & Conaghan, K. J. (2016). *Scientia Horticulturae*, 211, 420–430.

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 Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1989.

45 Бектуров А.Б., Серазетдинов Д.З., Урих В.А. Физико-химические основы получения полифосфатных удобрений. – Алма-Ата, 1979. – 248 с.

46 Серазетдинов Д.З., Менлибаев А.М., Синяев В.А. Химия и технология плавящихся полифосфатов. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 176 с.

47 Сыздыкбаева М.Б., Балакаева Г.Т., Боранбаева М. Получение борофосфата из борной и фосфорной кислот // Карагандинский государственный университет – Караганда, 1985. – 15 с. – Деп. в КазНИИТИ 12.06.85, № 991 Ка – 85.

48 Structural and topological aspects of borophosphate glasses and their relation to physical properties. Christian Hermansen, Randall E. Youngman, John Wang, and Yuanzheng Yue. 13.05.2015

49 ОТЧЕТ (Заключительный) о выполнении работ по теме: Инициатор проекта: АО «Костанайские минералы» Основание для выполнения работ: Договор № 02-1-13/2018/1198 от 04.07.2018 г. НИР относится к исследованиям (стр 62 раздел 3.1)

50 ОТЧЕТ (Заключительный) о выполнении работ по теме: Инициатор проекта: АО «Костанайские минералы» Основание для выполнения работ: Договор № 02-1-13/2018/1198 от 04.07.2018 г. НИР относится к исследованиям (Стр 63 раздел 3.2.)

51 ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.

52. Karapetian, K. Improvement of ecological conditions of water areas to the land used in agricultural activities through the use of glassy phosphate

fertilizers / К. Karapetian, N. Dzhevaga // International Journal of Applied Engineering Research. – 2016. – V. 11, N 8. – P. 5614 – 5618.

53 Коган В.Е. Поликристаллические и стеклообразные фосфорные удобрения: Монография / В.Е. Коган, К.Г. Карапетян. – СПб: ЛЕМА, 2015.

54 Алимкулов С. О., Рахимова М. и др. Использование растениями фосфора почвы и удобрений. «Вестник современной науки» научно-теоретический журнал. ISSN 2410-2563. Педагогика. Россия, Волгоград-2015. №4. стр. 20-22.

55 <http://zhitikara.kostanay.gov.kz/biznes1/tovaroproizvoditelizhitikarinskogo/ao-kostanayskie-mineraly.php>

56 <https://km.kz/>

57 Житикаринское месторождение хризотил-асбеста // Казахстан. Национальная энциклопедия. — Алматы: Қазақэнциклопедиясы, 2005. — Т. II. — ISBN 9965-9746-3-2.

58 Общая токсикология / под ред. А. О. Лойта. СПб.: ЭЛБИ-СПб., 2006

59 <https://www.industriall-union.org/ru/rotterdamskaya-konvenciya-diskreditirovana-hrizotilovyyu-asbest-ne-vnesli-v-spisok-opasnyh-veshchestv>

60 Унифицированные методы анализа вод/Под ред. Ю.Ю.Лурье. – М.: Химия, 1973. – С. 367-369.

61 ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.

62 СТ РК 1016-2000 ВОДА. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ БОРА.

63 Джафаров Н.Н. Хризотил-асбест Казахстана. Алматы, 2000. – 180 стр.

64 Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: МГУ, 1977. – 175 с.

65 Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Малашонок И.Е. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. – М.: Наука, 1983. – 240 с.

66 Штильман М.И., Tzatzarakis M., Лоттер М.М., Tsatsakis A.M. Полимерные фунгициды/Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 1999, т.41, №8. – С.1363-1376.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Козловская Е.А., Капралова В.И. Синтез и свойства магнийсодержащих борофосфатов/Сб. материалов международной конф. «Сатпаевские чтения-2022». – Алматы, 12 апреля 2022. – т.1. – С. 628-632.

ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

<i>Алиаскарова А.Ж., Нурулдаева Г.Ж.</i> АНАЛИЗ ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ НА ПОЧВЕННЫЙ ПОКРОВ И ВЫБОР МЕРОПРИЯТИЙ ПО ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЮ.....	561
<i>Калуова А.Б.</i> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ.....	566
<i>Бултеева З.Х.</i> ОЧИСТКА ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ ВАХТОВОГО ПОСЕЛКА.....	570
<i>Аубакирова К.М., Камбарбекова А.А., Кулатаева М.С., Сатканов М.Ж., Аликулов З.А.</i> МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ РЫБ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ МОЛИБДЕНОВЫХ КОРМОВ В АКВАПОННУЮ СИСТЕМУ.....	576
<i>Сартбаева К.М., Исакова Т.К.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИЛАНИЗАЦИИ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ТАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	581
<i>Сигуатова Ф., Жексенбай Е., Тилекдабыл Ш., Умерсерик Б., Кабдрахманова С.К., Шаймардан Е., Керимкулова А.Ж.</i> ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ НА РОСТ СОИ.....	589
<i>Юсупалиев Д.М., Абдиев К.Ж.</i> ARDUINO, PYTHON, TSLAV В ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	597
<i>Попова А., Мансур Т., Сайлауханулы Е., Азат С.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ГОРОДА АЛМАТЫ.....	604
<i>Отарова В. Э.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИФОСФАТОВ ЦИНКА.....	608
<i>Омаров Н.Л., Казбекова Л.Е., Садыков Ж.Б.</i> ОПЫТ ВЕДУЩИХ СТРАН В ОБЛАСТИ КОМПЛЕКСНОГО ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ.....	612
<i>Мадин А.Б., Есімова О.А., Рвайдарова Г.О.</i> ВЛИЯНИЕ МЕДНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРОТИВ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ ТОМАТОВ.....	616
<i>Кусалина Р., Исакова К.М., Анапияев Б.Б.</i> СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ IN VITRO ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТЕНИЯ CATNARANTHUS ROSEUS L.....	624
<i>Козловская Е.А.</i> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ БОРОФОСФАТОВ.....	628
<i>Хабиев А.Т.</i> РАЗРАБОТКА МИКРОРЕАКТОРНОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ РЕАКЦИИ СУДЗУКИ-МИЯРА.....	632
<i>Мустахимов Б.К., Омаркулова Н.С.</i> НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЕРМОЛАБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	635

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ БОРОФОСФАТОВ

Козловская Е.А. 

Satbayev University, Казахстан, Алматы

[*Eva98_98@mail.ru](mailto:Eva98_98@mail.ru)

Аннотация. На основе технологических отходов производства асбеста месторождения Жетыгора в условиях поликонденсации при температурах 200°; 400° и 600°С синтезирован ряд магнийсодержащих борофосфатов. Показано, что уже при температуре 200°С практически вся структурно-связанная вода удаляется в газовую фазу, то есть процесс поликонденсации заканчивается в данных условиях при всех изученных соотношениях компонентов $Mg(H_2PO_4)_2 : H_3BO_3$. С использованием ИК-спектроскопии установлено, что в присутствии борной кислоты поликонденсация приводит к деполимеризации полифосфатной цепи, а бор находится в продуктах как в тройной, так и четвертной координации по кислороду. В отсутствие борной кислоты процесс поликонденсации дигидрофосфата магния заканчивается образованием циклотетрафосфата. Показано, что повышение температуры синтеза снижает растворимость синтезированных продуктов, также как и введение оксида бора в количестве 2 и 5 масс.%. Установлено, что магнийсодержащий борофосфат состава $MgO:P_2O_5:B_2O_3=1,00:1,00:0,10$ может использоваться не только как фосфорное удобрение пролонгированного действия, содержащее микроэлемент бор, но и как средство борьбы с сухой гнилью картофеля.

Ключевые слова. Магнийсодержащие борофосфаты, растворимость, поликонденсация, удобрение пролонгированного действия.

В настоящее время в условиях увеличения численности населения нашей планеты приоритетными задачами становятся мероприятия, направленные на повышение производства продовольственных товаров, и в частности, на создание новых эффективных форм минеральных удобрений, в том числе фосфорных. Используемые в настоящее время традиционные фосфорные удобрения в основном состоят из монофосфатов и их внесение не обеспечивает полноценную подкормку растений из-за вымывания поливными водами, а также из-за связывания монофосфатных анионов с соединениями алюминия и железа почв в неактивные формы [1-3]. Более эффективными являются фосфорные удобрения на основе конденсированных фосфатов, обладающих умеренной растворимостью под действием почвенных растворов с постепенным высвобождением питательных веществ, что обеспечивает их более длительное действие по сравнению с известными фосфорными удобрениями [4]. К тому же удобрения на основе конденсированных фосфатов не имеют балласта в своем составе и могут быть модифицированы в процессе их получения различными микроэлементами, необходимыми для конкретных типов сельскохозяйственных культур в соответствии с регионом их использования [3-4].

На основе изложенного, целью данной работы является синтез и исследование свойств конденсированных магнийсодержащих фосфатов, модифицированных соединениями бора, которые могут быть использованы не только как удобрения пролонгированного действия, но и как другие материалы.

Ранее проведенные исследования [5] показали возможность получения фосфорно-кислотной экстракцией дигидрофосфата магния из технологических отходов производства асбеста месторождения Жетыгора. На основе этого соединения возможно получение таких перспективных материалов как борофосфатные полифункциональные материалы для применения в качестве компонентов оптического и химически стойкого стекла, глазури, сорбентов для очистки жидких сред от различных загрязнений, различных бактерицидов и фосфорных удобрений с микроэлементом бором.

Нами на основе раствора выщелачивания технологических отходов производства асбеста, основным компонентом которого является дигидрофосфат магния $Mg(H_2PO_4)_2$ были получены магнийсодержащие борофосфатные материалы и исследован их молекулярный состав и свойства. Для этого раствор дигидрофосфата магния, полученный в процессе фосфорно-кислотной экстракции, упаривали до влажных солей, смешивали с борной кислотой в

количествах 2; 5 и 10 масс.% H_3BO_3 и при температурах 200°; 400° и 600°С в условиях поликонденсации синтезировали ряд продуктов, фиксируя потери в газовую фазу. Было установлено, что уже при температуре 200°С практически вся структурно-связанная вода удаляется в газовую фазу, то есть процесс поликонденсации заканчивается в данных условиях при всех изученных соотношениях компонентов $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 : \text{H}_3\text{BO}_3$.

ИК-спектроскопические исследования молекулярного состава синтезированных продуктов показали, что в процессе поликонденсации смесей $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ происходит изменение не только структуры боратного, но и существенным образом меняется и дизайн фосфатного аниона. Структура фосфатного аниона в продукте поликонденсации при 600°С исходного дигидрофосфата магния является циклической, о чем на ИК-спектрах свидетельствует плечо в области 1340 см^{-1} и дублет в области $716\text{-}746 \text{ см}^{-1}$ [6]. В присутствии борной кислоты поликонденсация смеси $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ приводит к образованию линейных полифосфатных анионов с основными полосами поглощения в области $1270; 1100; 920$ и 758 см^{-1} . Помимо этих, также появляются полосы в области $1159, 999, 688 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям трифосфатного аниона, что свидетельствует о деполимеризации полифосфатного аниона в присутствии борной кислоты. Бор в данном случае находится в основном в четвертной координации по кислороду, так как полосы поглощения в области $1300\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$, характеристичные валентным колебаниям связей $\text{B}_{(3)}\text{-O}$, на спектрах отсутствуют, а полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{B}_{(4)}\text{-O}$ перекрываются с валентными колебаниями связей P-O-P и срединных групп PO_2 .

Все синтезированные продукты были исследованы на водную растворимость (таблица 1) и установлено, что максимальная растворимость 62,9 отн.% наблюдается у продукта поликонденсации при 200°С исходного монофосфата магния, не содержащего бора. С ростом температуры синтеза до 600°С растворимость продуктов не содержащих бор снижается (таблица 1), что объясняется образованием нерастворимого циклотетрафосфата $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ и подтверждается результатами ИК-спектроскопического анализа.

Таблица 1 - Растворимость магнийсодержащих борофосфатов в зависимости от состава и температуры синтеза

Содержание H_3BO_3 в исходной шихте, масс.%	Состав продуктов в пересчете на мольные соотношения компонентов	Температура синтеза, °С		
		200	400	600
		Растворимость борофосфатов, отн.%		
0	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$	62,9	21,5	9,7
2	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3 = 0,98:1,00:0,02$	12,9	9,0	6,5
5	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3 = 0,99:1,00:0,05$	26,6	15,7	13,2
10	$\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3 = 1,00:1,00:0,10$	56,8	31,5	15,7

Введение борной кислоты в количестве 2 масс.% в состав шихты и ее термообработка при 200°С снижает растворимость борофосфатного продукта до 12,9 отн.%, то есть практически в 5 раз по сравнению с продуктом не содержащим бора. Это снижение растворимости вероятно связано с тем, что происходит сшивание коротких фосфатных цепей тетраэдром BO_4 по PO_2 -связям с образованием пространственных структур. Увеличение содержания бора в образце до 10 масс.% и его термообработка при 200°С повышает растворимость борофосфата до 56,8 отн.%. С ростом температуры синтеза растворимость всех продуктов снижается (таблица 1).

Наиболее растворимые продукты были изучены в качестве возможных удобрительных материалов. Для этого по стандартным методикам [7] был определен выход водорастворимой $P_2O_5^{водо}$, цитратнорастворимой $P_2O_5^{цитр}$ и лимоннорастворимой $P_2O_5^{лим}$ форм пентаоксида фосфора в воду и модельные почвенные растворы (таблица 2), а также содержание в них бора в пересчете на B_2O_3 .

Из результатов следует, что оба продукта содержат вышеперечисленные усвояемые формы P_2O_5 , однако в борофосфате магния содержание цитратнорастворимой формы в 1,7 раз превышает это количество в продукте, не содержащем бора, тогда как содержание водорастворимой формы имеет близкие значения. При растворении борофосфата в растворе обнаруживаются и соединения бора в количестве 16,4 мг/л. Кроме того, борофосфат магния состава $MgO:P_2O_5:B_2O_3=1,00:1,00:0,10$ является практически полностью лимоннорастворимым продуктом, что позволяет отнести его к удобрениям пролонгированного действия.

Таблица 2 – Содержание усвояемых форм фосфора в продуктах, синтезированных при 200°C

Состав продукта	Содержание, отн. %			Содержание B_2O_3 , мг/л
	$P_2O_5^{водо}$	$P_2O_5^{цитр}$	$P_2O_5^{лим}$	
$MgO:P_2O_5= 1:1$	31,8	21,5	54,5	0,0
$MgO:P_2O_5:B_2O_3= 1,00:1,00:0,10$	25,9	36,7	92,3	16,4

Данный продукт состава $MgO:P_2O_5:B_2O_3=1,00:1,00:0,10$ был также испытан в качестве фунгицида при борьбе с таким заболеванием картофеля как фузариозное увядание или сухая гниль, вызываемое грибами рода *Fusarium*. Закладка зараженных клубней картофеля на хранение приводит к его гниению и существенным потерям как пищевого продукта, так и семенного материала [8-9]. Так как бор обладает бактерицидными свойствами, то нами было предложено исследовать воздействие магнийсодержащего борофосфата на развитие сухой гнили картофеля при хранении. Для этого клубни картофеля разрезали на ломтики по линии пораженных участков мякоти и помещали в стакан с раствором борофосфата с концентрацией 0,01%, выдерживали 5 минут и затем выкладывали ломтики картофеля на асептические чашки Петри. Для контроля пораженные ломтики клубня обрабатывали дистиллированной водой. Закрывали чашки и через 6 суток проверяли действие синтезированного борофосфата как фунгицида. Было установлено, что на обработанных борофосфатом ломтиках картофеля пораженные участки не увеличились, тогда как на контрольных ломтиках очаг поражения увеличился до 4-6 мм и наблюдалась развитие пышной «шапки» мицелия гриба (рисунок).



А

Б

Обработанные борофосфатом магния ломтики картофеля (А) и контрольные без обработки (Б)

Таким образом, проведенные исследования показали, что на основе магнийсодержащих растворов выщелачивания технологических отходов производства асбеста месторождения

Жетыгора фосфорной кислотой можно получать такие ценные материалы как фосфорные удобрения пролонгированного действия, содержащие микроэлемент бор, а также бактерицидные препараты для борьбы с таким заболеванием сельскохозяйственной культуры картофеля как фузариозное увядание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Karapetian, K. Improvement of ecological conditions of water areas to the land used in agricultural activities through the use of glassy phosphate fertilizers / K. Karapetian, N. Dzhevaga // International Journal of Applied Engineering Research. – 2016. – V. 11, N 8. – P. 5614 – 5618.
2. Kogan, V.E. Theoretical analysis of the influence of particle size distribution on the kinetics of dissolution of phosphorus-containing vitreous fertilizers/ V.E. Kogan, K.G. Karapetyan // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – V, 44, Issue 5. – P. 394 – 397.
3. Коган В.Е. Поликристаллические и стеклообразные фосфорные удобрения: Монография / В.Е. Коган, К.Г. Карапетян. – СПб: ЛЕМА, 2015.
4. Бектуров А.Б., Серазетдинов Д.З., Урих В.А. Физико-химические основы получения полифосфатных удобрений. – Алма-Ата, 1979. – 248 с.
5. Козловская Е.А., Капралова В.И. Исследование возможности получения магнийсодержащих фосфатов на основе техногенных отходов/Сб. материалов Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты геологии, экологии и химии с использованием современных образовательных технологий», Алматы, КазНИТУ им.К.И.Сатпаева, 2022. ISBN 978-601-08-1906-1 - С.246-248.
6. Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Малашонок И.Е. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. – М.: Наука, 1983. – 240 с.
7. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.
8. Попкова К.В., Шнейдер Ю.И., Воловик А.С. и др. Болезни картофеля/ М.: Колос. — 1980. — 304 с
9. Замалиева Ф.Ф., Зайцева Т.В., Рыжих Л.Ю., Салихова З.З. Фузариозное увядание картофеля и рекомендации по защите/Защита картофеля. – 2015, № 2. – С.3-9.

Құрамында магний бар борофосфаттардың синтезі және қасиеттері

Козловская Е.А.

Аннотация. 200°C, 400°C және 600°C температурада поликонденсациялау жағдайында Жетігор кен орнындағы асбест өндірісінің технологиялық қалдықтары негізінде құрамында магний бар борофосфаттардың біркатары синтезделді және олардың молекулалық құрамы мен ерігіштігі зерттелді. Қазірдің өзінде 200°C температурада құрылымдық байланысқан судың барлығы дерлік газ фазасына шығарылатыны көрсетілген, яғни поликонденсация процесі $Mg(H_2PO_4)_2 : H_3BO_3$ компоненттерінің барлық зерттелген қатынасында осы шарттарда аяқталады. Бор қышқылы болмаған кезде магний дигидрофосфатының поликонденсациялану процесі циклотерафосфаттың түзілуімен аяқталады. Құрамы $MgO:P_2O_5:B_2O_3=1,00:1,00:0,10$ болатын магний бар борофосфатты, бор микроэлементі бар ұзақ әсер ететін фосфор тыңайтқышы ретінде ғана емес, картоптың құрғақ шірігімен күресу құралы ретінде де қолдануға болатыны анықталды.

Негізгі сөздер: Құрамында магний бар борофосфаттар, ерігіштік, поликонденсация, ұзақ әсер ететін тыңайтқыш.

Synthesis and properties of magnesium-containing borophosphates

Kozlovskaya Ye.A.

Annotation. A number of magnesium-containing borophosphates were synthesized on the basis of technological waste products of asbestos from the Zhetygora deposit under the conditions of polycondensation at temperatures of 200°, 400° and 600°C and their molecular composition and solubility were studied. It is shown that already at a temperature of 200°C, almost all structurally bound water is removed into the gas phase, that is, the polycondensation process ends under these conditions at all studied ratios of the components $Mg(H_2PO_4)_2 : H_3BO_3$. In the absence of boric acid, the process of polycondensation of magnesium dihydrogen phosphate ends with the formation of cyclotetraphosphate. It has been established that magnesium-containing borophosphate which is composed as $MgO:P_2O_5:B_2O_3=1.00:1.00:0.10$ can be used not only as a long-acting phosphorus fertilizer containing the microelement boron, but also to protect potatoes from putrefaction.

Keywords. Magnesium-containing borophosphates, solubility, polycondensation, long-acting fertilizer.

2. Козловская Е.А., Капралова В.И. Исследование возможности получения магнийсодержащих фосфатов на основе техногенных отходов/Сб. статей Международной научно-практической конференции «ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ГЕОЛОГИИ, ЭКОЛОГИИ И ХИМИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ».- Алматы, 11 февраля 2022. – С. 383-386.

12.	<i>Игімбай А., Абсалямов Х.Г., Нурмуханбетова Н.Н., Сергазина С.М., Острецова И.Б.</i> СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ.....	369
13.	<i>Игімбай Қ., Жапарова С.Б., Курманбаева А.С., Какабаев А.А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ АО «ALTYNTAU KOKSHETAU».....	373
14.	<i>Кайратова А.О., Нурмуханбетова Н.Н.</i> ВАНАДИЙДІҢ ӘЛЕМДІК НАРЫҒЫ, ОНЫҢ ТҮТІНУЫ МЕН ӨНДІРІСІНІҢ ӨСУІ.....	375
15.	<i>Калимуратова З.М., Хамитова А.С., Тлеуова З.Ш., Казкенова Г.Т.</i> СТУДЕНТТЕРДІҢ КӘСІБИ ҚЫЗМЕТКЕ КОМПЬЮТЕРЛІК ТЕХНОЛОГИЯЛАРДЫҢ ҚОЛДАНУ ДАЯРЛЫҒЫН ҚАЛЫПТАСТЫРУДЫҢ ПЕДАГОГИКАЛЫҚ МАҚСАТЫ.....	378
16.	<i>Касенова Н.Б., Еркасов Р.Ш.</i> MAGNETIC PROPERTIES OF A MONONUCLEAR COORDINATION COMPOUNDS OF IRON WITH CYANO-CONTAINING LIGANDS.....	381
17.	<i>Козловская Е.А., Капралова В.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ.....	383
18.	<i>Лукина М.Д., Сергазина С.М.</i> ВЛИЯНИЕ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС СКВАШИВАНИЯ КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ.....	386
19.	<i>Морозова Я.П., Богданов И.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ Н-ПАРАФИНОВ СРЕДНЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ В СОСТАВЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК.....	388
20.	<i>Musan K., Nurmukhanbetova N., Tleuova Z., Kairnasova G.</i> MODERN ELECTRONIC EDUCATIONAL RESOURCES IN EDUCATIONAL PRACTICE ON CHEMISTRY.....	391
21.	<i>Наурызбаева Ш.Қ.</i> ИНЖЕНЕРЛІК МАМАНДЫҚТАР СТУДЕНТТЕРІНЕ ХИМИЯЛЫҚ БІЛІМ БЕРУДІҢ САПАСЫН АРТТЫРУ.....	392
22.	<i>Нурмуханбетова Н.Н., Ожибаева З., Шакенова С., Игімбай А.</i> STEM ОБУЧЕНИЕ В КОНТЕКСТЕ ОБНОВЛЕННОГО СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ ПО ПРЕДМЕТУ ХИМИЯ.....	395
23.	<i>Нұрқаділқызы М., Хамитова А.С., Нурмуханбетова Н.Н.</i> ХИМИЯ САБАҚТАРЫНДА ЦИФРЛЫҚ ЗЕРТХАНАЛАРДЫ ҚОЛДАНУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ.....	399
24.	<i>Оразбай Ү.Б., Нурмуханбетова Н.Н. Бакытжанова А.Н.</i> КАРБОНИЗАЦИЯЛАНҒАН СОРБЕНТТЕРДІҢ ЖАЛПЫ СИПАТТАМАСЫ.....	401
25.	<i>Орлова А.М., Киргина М. В.</i> ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА.....	404
26.	<i>Отарова В.Ә., Кубекова Ш.Н.</i> МЫРЫШТЫҢ МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ПОЛИФОСФАТТАР НЕГІЗІНДЕ КОРРОЗИЯҒА ҚАРСЫ МАТЕРИАЛДАРДЫ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.....	406
27.	<i>Тукибаева А.С., Базарбаева А.</i> ФОСФИННІҢ СІЛТІЛІ ОРТАДА АНОДТЫ ТОТЫҒУЫН ЗЕРТТЕУ.....	408
28.	<i>Сәрсенбек С.Н., Ауезова Н.С., Ибраева С.</i> ГИДРОПОННЫЙ КОРМ ДЛЯ ЖИВОТНОВОДСТВА.....	411
29.	<i>Сактаганов А.Е., Сергазина С.М., Маханова С.К.</i> ФИЗИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА СОРТОВ TRITICUM DURUM.....	414
30.	<i>Смагулова А.Ж., Жапаргазинова К.Х.</i> PRODUCTION OF DIESEL FUEL.....	419
31.	<i>Таласбеков С., Ермекбаев С.Б., Маханова С.К., Нурмуханбетова Н.Н.</i> ҚАРАҚҰМЫҚ АЗЫҚ - ТҮЛІК ДАҚЫЛЫНЫҢ БИОХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫ.....	422

Козловская Е.А.,
магистрант 2 г.о., Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И. Сатпаева

Капралова В.И.,
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химических процессов
и промышленной экологии, Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И. Сатпаева

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Ключевые слова: отходы производства асбеста, магнийсодержащие фосфаты.

Аннотация. Изучен состав отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора и показано, что основными компонентами отходов являются соединения магния и кремния в виде хризотила - $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ - 61.8 масс.%, которые могут быть использованы в качестве сырья для получения различных магнийсодержащих материалов. Исследован процесс фосфорнокислотной экстракции отходов в растворах H_3PO_4 при соотношении Т:Ж = 1:50 при комнатной температуре и времени растворения 3 часа и показано, что растворимость отходов увеличивается с повышением концентрации кислотного реагента и составляет 36,4 отн.% при концентрации 0,05 моль H_3PO_4 /л. На основе раствора выщелачивания можно получать конденсированные магнийсодержащие фосфаты.

Переработка твердых промышленных отходов и, в частности, отходов предприятий горно-промышленного комплекса, занимающих значительные площади под их депонирование и создающих экологические риски, является одной из актуальных проблем современности.

Республика Казахстан обладает одним из крупнейших месторождений хризотил-асбеста, по запасам которого занимает пятое место в мире. Месторождение Житигора находится в Костанайской области и является единственным в Средней Азии сырьевым источником асбестовых материалов. Месторождение является уникальным по содержанию хризотил-асбеста, природного минерала

(горный лен), не имеющего аналогов среди искусственных материалов. Всего в мире имеется четыре таких месторождения: два в России, одно - в Бразилии и одно – в Казахстане [1-2].

Уникальность заключается в том, что из двух разновидностей асбеста (амфиболовый и хризотил) Казахстан располагает только хризотил-асбестом. Кислотостойкие амфиболовые асбесты в отличие от хризотил-асбеста имеют прямые иглообразные волокна, образующие частицы, вдыхание которых приводит к развитию онкозаболеваний [3]. Поэтому этот вид асбеста запрещено использовать в странах Евросоюза. В отличие от амфиболовых, элементарные частицы хризотил-асбеста представляют собой очень тонкие трубочки-фибриллы диаметром в сотые доли микрон, растворяющиеся в кислой среде с образованием аморфного кремнезема [3]. Их канцерогенность научными исследованиями в настоящее время не доказана [3-4]. В отличие от волокон амфиболового асбеста, волокна хризотила быстро выводятся из человеческого организма и не представляют угрозы для работников асбестовой отрасли при контролируемом использовании [3]. В мае 2019 года на девятой Конференции сторон Роттердамской конвенции хризотил-асбест в седьмой раз не включен в Запретительный список особо опасных химических веществ [4].

Хризотил-асбест широко используется для производства дешевых и качественных строительных материалов: шифера, теплоизоляционных материалов, труб, а также в производстве автомобильных компонентов – тормозных колодок, прокладок [2].

Несмотря на уникальные свойства и относительно низкую стоимость асбоцементных материалов, мировые производители дорогих синтетических волокон-заменителей асбеста препятствуют развитию производства хризотил-асбеста, что вынуждает подобные предприятия, и, в первую очередь АО «Костанайские минералы», являющегося градообразующим предприятием, искать другие инновационные направления своей деятельности. Одним из таких направлений, является поиск технических решений и создание новых технологий переработки отходов производства хризотил-асбеста на неорганические материалы и товарные продукты различного назначения.

Целью данной работы является изучение вещественного и фазового состава отходов технологического производства асбеста АО «Костанайские минералы» и исследование возможности их использования в производстве магнийсодержащих фосфатных материалов.

Исследование вещественного состава отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора проводили методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором (таблица 1). Фазовый состав отходов изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $Cu_{K\alpha}$ – излучением, β -фильтр (таблица 2).

Таблица-1. Вещественный состав отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора

Содержание компонентов, масс. %								
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO
26,26	6,19	46,58	0,10	3,46	0,37	0,42	15,81	0,82

Из результатов следует, что основными компонентами отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора являются соединения магния и кремния в виде хризотила (лизардит) - Mg₃(Si₂O₅(OH)₄) (61.8 масс.%). Кроме того они содержат хлорит – 12,6 масс.%, хромит – 9,4 масс.%, кварц – 9,1 масс.%, а также кальцит - 7,1 масс.% (таблица 2).

Таблица-2. Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

Минерал	Формула	Концентрация, %
хризотил (лизардит)	Mg ₃ (Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	61.8
хлорит	(Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	12.6
хромит	Li((Cr _{0,8} Al _{0,2})TiO ₄)	9.4
кварц	SiO ₂	9.1
кальцит	CaCO ₃	7.1

Полученные результаты дают основание предположить, что данные отходы можно использовать в качестве сырья для получения различных магнийсодержащих материалов, и в частности, фосфатов

магния, которые могут входить в состав фосфорных удобрений, использоваться в качестве сорбентов в процессах водоочистки от тяжелых металлов, в виде пищевых добавок и др.

Для получения фосфатов магния нами был изучен процесс фосфорнокислотной экстракции отходов производства асбеста АО «Костанайские минералы» в растворах H_3PO_4 при соотношении Т:Ж = 1:50 при комнатной температуре и времени растворения 3 часа. О степени выщелачивания растворимых компонентов во всех случаях судили по количеству оставшейся твердой фазы, а также по содержанию компонентов, перешедших в растворы. Установлено, что растворимость отходов увеличивается с повышением концентрации H_3PO_4 (таблица 3).

Таблица-3. Растворимость отходов производства асбеста АО «Костанайские минералы» в воде и в растворах H_3PO_4

Концентрация H_3PO_4 , моль/л	Масса пробы до растворения, г	Масса пробы после растворения, г	Растворимость, отн.%
0,0	1,000	0,977	2,3
0,010	1,000	0,885	11,5
0,025	1,000	0,787	21,3
0,050	1,000	0,636	36,4

По результатам аналитических определений показано, что в раствор при этом переходят в основном катионы магния и, в некоторой степени, кальция в виде дигидрофосфатов, тогда как кремний остается в твердой фазе:



Также было установлено, что минералы хлорит и хромит в данных условиях не подвергаются фосфорнокислотному выщелачиванию.

Полученный после выщелачивания раствор дигидрофосфатов магния-кальция можно использовать либо напрямую в качестве фосфатирующих растворов, либо подвергать термической обработке с получением различных конденсированных фосфатов, и в частности, удобрений длительного или пролонгированного действия [5-6]. К тому же в процессе получения таких удобрений можно вводить в их состав различные добавки и получать фосфорные удобрения с микроэлементами. Например, борофосфорные удобрения, наличие бора в которых значительно снижает заболеваемость растений, повышает их морозоустойчивость и всхожесть семян [7]. Получение таких удобрений является целью и предметом наших дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Житикаринское месторождение хризотил-асбеста // Казахстан. Национальная энциклопедия. – Алматы: Қазақ энциклопедиясы, 2005. – Т. II. – ISBN 9965-9746-3-2.
- [2] Джафаров Н.Н. Хризотил-асбест Казахстана. Алматы, 2000. – 180 стр.
- [3] Общая токсикология / под ред. А.О. Лойта. СПб.: ЭЛБИ-СПб., 2006
- [4] <http://metalmininginfo.kz/archives/6216>
- [5] Серазетдинов Д.З., Менлибаев А.М., Синяев В.А. Химия и технология плавяных полифосфатов. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 176 с.
- [6] Куанышева Г.С., Макашева Г.Р. Синтез многокомпонентных фосфатных полимеров и их физико-химические свойства. – Алматы, 1996. – 224 с.
- [7] Бектуров А.Б., Серазетдинов Д.З., Урих В.А. Физико-химические основы получения полифосфатных удобрений. – Алма-Ата, 1979. – 248 с.