

М.О.ӘУЕЗОВ АТЫНДАҒЫ ОҢТҮСТІК ҚАЗАҚСТАН УНИВЕРСИТЕТИ

ӘОЖ 633.582.751.4

Қолжазба құқығында

СМАЙЛОВ БАҚЫТ МАТКАРИМУЛЫ

**Коттрельді шаң және көмір қалдықтары негізінде хелатты
полимерқұрамdas тыңайтқыштар алу технологиясын жасау**

6D072000- «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы»

**Философия докторы (PhD) дәрежесін
алу үшін дайындалған диссертация**

Отандық ғылыми кеңесшілер:
М.Әуезов атындағы ОҚУ профессоры,
техника ғылымдарының докторы
Тлеуов А.С. және Бейсенбаев О.К
Шет елдік ғылыми кеңесші:
Өзбекстан ғылым академиясының профессоры,
«Жалпы және бейорганикалық химия»
институтының директоры, химия
ғылымдарының докторы Закиров Б.С

Қазақстан Республикасы
Шымкент, 2020 ж

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК БЕЛГІЛЕР АНЫҚТАМАЛАР БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР КІРІСПЕ

1	ӘДЕБИ ШОЛУ.....	12
1.1	Егістік саласына тыңайтқыш қолданудың маңыздылығы.....	12
1.2	Фосфор өндірісінің қалдықтары негізінде тыңайтқыш алудың әдістері.....	16
1.3	Көмір қалдықтары негізінде тыңайтқыш алудың әдістері.....	18
1.4	Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқыштың шетелдік және отандық өнімдеріне және алу әдістеріне сипаттама.....	20
	Бірінші бөлім қорытындысы.....	26
2	ЗЕРТТЕУ НЫСАНЫ ЖӘНЕ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРИ.....	28
2.1	Зерттеу нысаны.....	28
2.2	Талдаудың физика-химиялық әдістері.....	28
2.3	Ленгір көмір қалдығын экстракциялау әдісі.....	28
2.4	Коттрельді шаңды ыдырату әдісі.....	29
2.5	Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқыш алу әдісі.....	30
3	ФОСФОР-ГУМАТҚҰРАМДАС ҚОСЫЛЫСТАР АЛУДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРИ.....	29
3.1	Коттрельді шаңның түзілу механизмі және физика-химиялық талдау әдістері.....	29
3.2	Коттрельді шаңның ыдырау үрдісі.....	33
3.2.1	Коттрельді шаңның ыдырауының еріткіш шоғырына тәуелділігі.....	35
3.2.2	Коттрельді шаңның ыдырауының температураға тәуелділігі.....	37
3.2.3	Коттрельді шаңның ыдырауының уақытқа тәуелділігі.....	39
3.3	Ленгір көмір қалдығының пайда болуы және физика-химиялық талдау әдістері.....	41
3.4	Ленгір көмір кен қалдығынан гуматқұрамdas қосылыстарды алудың әдісі.....	45
3.5	Фосфор-гуматқұрамdas қосылыстардың түзілуі..... Үшінші бөлім қорытындысы.....	50 51
4	КОТТРЕЛЬДІ ШАҢ ЖӘНЕ ЛЕНГІР КӨМІР ҚАЛДЫҒЫН ӨНДЕУ ҮРДІСТЕРІНІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ, КИНЕТИКАЛЫҚ ЗАНДЫЛЫҚТАРЫ ЖӘНЕ МАТЕМАТИКАЛЫҚ ЖОСПАРЛАУ ӘДІСТЕРИ.....	53
4.1	Коттрельді шаңның түзілуі кезіндегі реакциялардың термодинамикалық зандылықтары.....	53
4.2	Коттрельді шаңды күкірт қышқылында ыдырау үрдісінің термодинамикалық зандылықтары.....	59
4.3	Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үрдісінің термодинамикалық зандылықтары.....	63

4.4	Коттрельді шаңың күкірт қышқылының ертіндісінде ыдырау үрдісінің кинетикалық зандалықтары.....	67
4.5	Коттрельді шаңың күкірт қышқылының ертіндісінде ыдырау үрдісінің математикалық өрнектелуі.....	70
4.6	Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үрдісінің кинетикалық зандалықтары және математикалық өрнектелуі..... Төртінші бөлім қорытындысы.....	71 76
5	ХЕЛАТТЫ ПОЛИМЕРҚҰРАМДАС ТЫҢАЙТҚЫШ АЛУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫ ЖӘНЕ АУЫЛШАРУАШЫЛЫҚ ӨНІМДЕРІНЕ ҚОЛДАНУ.....	77
5.1	Фосфор-гуматқұрамдас қосылыстар негізінде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштар алудың әдістері.....	77
5.2	Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың принципиалды- технологиялық сұлбасы.....	83
5.3	Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың өндірісінің аппаратты- технологиялық сұлбасы.....	84
5.4	Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты бидай өсіру саласына қолдану.....	87
5.5	Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты мақсары өсіру саласына қолдану.....	89
5.6	Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты қүріш өсіру саласына қолдану.....	92
5.7	Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың тиімділігі..... Бесінші бөлім қорытындысы.....	95 97
	ҚОРЫТЫНДЫ..... ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	99 102
	ҚОСЫМША А	
	ҚОСЫМША Б	
	ҚОСЫМША В	
	ҚОСЫМША Г	
	ҚОСЫМША Д	
	ҚОСЫМША Ж	
	ҚОСЫМША З	

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесідей стандарттарға сілтемелер жасалынды:

МЕСТ 24363-80 – Реагенттер. Калий гидроксиді. Техникалық талаптар.

МЕСТ 4207-77 – Реагенттер. Күкірт қышқылы. Техникалық талаптар.

МЕСТ 3118-77 – Реагенттер. Тұз қышқылы. Техникалық талаптар.

МЕСТ 19355-85 – Реагенттер. Полиакриламид. Техникалық талаптар.

МЕСТ 9517-94 – Гумин қышқылының шығымын анықтау әдісі

МЕСТ 11022-95 – Қатты минералды отындар. Күлділігін анықтау әдістері.

МЕСТ 21560.01-82 Минералды тыңайтқыштар. Сынама алу және дайындау әдістері.

МЕСТ 20432-83 Тыңайтқыш. Терминдер және анықтау.

МЕСТ 26712-94 Органикалық тыңайтқыш. Сынама алу және анықтау.

МЕСТ 1770-74 Зертханалық шыны өлшеуіш ыдыс. Цилиндерлер, мензуркалар, колбалар, сынауықтар. Жалпы техникалық шарттар.

МЕСТ 23932-90 Зертханалық шыны ыдыстар және қондырғылар.

МЕСТ 20292-74 Зертханалық шыны өлшеуіш ыдыстар. Бюреткалар, тамызғыштар. Техникалық шарттар.

МЕСТ 8417-81 Өлшеулердің біркелкілігін реттеуші мемлекеттік жүйе.

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар қолданылған.

Тыңайтқыш- өсімдіктің қоректенуін жақсартып, жердің құнарлылығын арттыру нәтижесінде ауылшаруашылық дақылдарының өнімін жоғарылату мақсатында берілетін зат.

Минералды тыңайтқыш – құрамында өсімдікке қажет элементтері бар бей органикалық заттар.

Хелатты тыңайтқыш – топырақпен реакцияға түспейтін хелат түзуші – органикалық қаптамада болатын, өсімдіктерге тыңайтқыштық қасиет беретін металдардың жиынтығы.

Гумин қышқылы – табиғи жоғары молекулалы, құрылымы тұрақсыз болып келетін органикалық зат.

Гумат – көмір қалдықтарын экстракциялық өндіреу кезінде сілтілік металдармен қосылыс түзетін зат.

Көмір қалдығы – көмір өндірісінен қалдығы, толық өндемеген техногенді шикізат.

Фосфорқұрамдаст қосылыс – құрамында фосфоры бар, тыңайтқыштық қасиетімен ерекшеленетін қосылыс.

Биофортификация – өсімдікті қоректік микроэлементтермен байыту.

Хелат түзуші – тыңайтқыш құрамындағы металдарды органикалық қабықша бойында ұстайтын полимер.

Термодинамика – бұл жылу, жұмыс және температура ғылымы. Химиялық термодинамика химиялық реакциялардағы энергияны трансформациялауды және химиялық жүйелердің пайдалы жұмысын орындау мүмкіндігін зерттейтін ғылым саласы.

Химиялық кинетика – химиялық үрдістердің жылдамдығын және жүру зандалықтарын қарастыратын химияның бір саласы.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ҚР – Қазақстан Республикасы;
МЕСТ – Мемлекеттік стандарт;
 ΔG_t – Гиббс энергиясы, кДж/моль;
T – Температура, Кельвин бойынша К;
 ΔH – Реакцияның жылулық эффектісі, кДж/моль;
ЖЖФЗ – Жаңа Жамбыл фосфор зауыты
ЖШС – Жауапкершілігі шектеулі серіктестік;
ДТА – Дифференциалды – термиялық талдау;
 α – Коттрельді шаңның еру дәрежесі, %;
КЭМ – Кескінді электронды микроскоп;
Дж, кДж – Джоуль, килоджоуль;
 τ – үрдістің ұзақтылығы, сағ, мин;
 ΔS_t – Энтропия, кДж/моль · К;
M – мольдік қатынас;
Е.к. – ерімейтін қалдық;
P – қысым, Па;
d – диаметр, мм;
E – белсендіру энергиясы, кДж/моль;
 ρ – тығыздық, кг/ m^3 ;
 V – көлем cm^3 , m^3 ;
H – энтальпия, Дж;
m – масса, г;

КІРІСПЕ

Диссертациялық жұмыстың өзектілігі. Диссертациялық жұмыс фылым мен техниканың заманауи даму сатысында өзекті мәселелердің бірі болып табылатын табиғи және техногенді қалдықтарды өңдеу технологиясын жетілдіруге бағытталған. Соңғы жылдары жинақталған зауыт және кеніш шикізаттық қалдықтары мен өндірістік өнімдері өлкенің экологиялық жағдайына зиянды әсерін тигізуде. Сондықтан, аталған қалдықтарды өңдеу арқылы бағалы өнімдер алу аса өзекті мәселе болып қаралуда.

Казіргі кезде техногенді қалдықтар негізінде алынатын минералды тыңайтқыштар аграрлы сектордың мәселелерін толық шешпейді. Минералды тыңайтқыштарды қолдану кезінде орын алатын бірнеше кемшіліктеге байланысты. Олардың ішінде өсімдікке тыңайтқышты беру мөлшерінің бұзылуы, соның нәтижесінде басқа да өсімдіктердің қаулап өсіп шығуын атауға болады.

Ауылшаруашылық өсімдіктерін өсіру және өнімділігін арттыру кезінде хелатты тыңайтқыштарды қолдану маңызды болып табылады. Хелатты тыңайтқыш-микроэлементтердің хелат түзуші агентпен химиялық қосылысы. Хелат түзуші агенттің негізгі ерекшелігі-микроэлементтердің иондарын ерітіндіде ұстап, өсімдікке жеткізіп, сосын жай химиялық қосылысқа айналады. Минералды тыңайтқыштармен салыстырғанды хелатты полимерқұрамdas тыңайтқыштардың құрамындағы макро және микроэлементтердің сінірімділігі жоғары болады да, топыраққа берілетін химиялық жүктемені бірнеше есе төмендетеді. Сондықтан егу алдында өсімдіктің тұқымдарын өңдеу, өсімдіктің жапырағын қоректендіру және тамшылатып суғару кезінде хелатты қосылыстарды негізінде жасалынған заттар қолдануда.

Жоғарыда аталған хелатты тыңайтқыштың артықшылығын ескере отырып, фосфор өндірісінің қалдығы – коттрельді шанды және көмір қалдықтары негізінде хелатты полимерқұрамdas тыңайтқыш алу үрдісі маңызды бағыттардың бірі болып саналады. Сонымен қатар құрамында пайдалы компоненттер мен микроэлементтері бар фосфорқұрамdas минералды тыңайтқыштар алу мүмкіндігіне жол ашады.

Ғылыми-зерттеу жұмыстың мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Диссертациялық жұмыс М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» кафедрасының мемлекеттік қаржыландыру аясында жүргізілетін Б-16-02-03 ғылыми-зерттеу жұмыстарының тақырыбына «Шикізатты байтуудың және өнеркәсіптің әртүрлі салаларының табиғи кен-минералдық ресурстары мен техногендік қалдықтарынан бейорганикалық қосылыстар синтезі өнімдерін алушын баламалы-инновациялық технологияларын жасау бойынша зерттеулер» бағытына сәйкес орындалды

Зерттеу нысаны. Жаңа Жамбыл фосфор зауыты «Қазфосфат» ЖШС-і өндірісінің коттрельді шанды, Ленгір көмір кен орнының қалдығы және хелатты полимерқұрамdas тыңайтқыш.

Зерттеудің мақсаты мен міндеттері. Жұмыстың мақсаты – техногенді қалдықтар негізінде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу технологиясын жасау. Диссертациялық зерттеудің мақсаттарына жету үшін ғылыми жұмыста келесі міндеттерді шешу қарастырылды:

- коттрельді шаң құрамын физика-химиялық зерттеу, құрамындағы фосфор оксидінің ерітіндіге өту және үрдістің оңтайлы көрсеткіштерін анықтау;
- коттрельді шаңды өндеу үрдісінің термодинамикалық, кинетикалық заңдылықтарын зерттеу және математикалық өндеу;
- Ленгір көмір кен қалдығының құрамын және алынатын гуматты қосылыстарды, гумин қышқылын алу үрдісін физика-химиялық зерттеу;
- Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үрдісінің термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтарын және математикалық өндеу;
- техногенді қалдықтар негізінде алынатын хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу үрдісінің химизмі және түзілу механизмін зерттеу;
- хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың принципиалды, аппараты-технологиялық схемасын жасау;
- хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты ауыл шаруашылық өсімдіктерін өсіру кезінде тәжірибелік-өндірістік сынау және енгізу.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы:

1. Коттрельді шаңның күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісінің термодинамикалық көрсеткіштері «Outokumpu HSC-6» кешенді бағдарлама незінде анықталды.
2. Эмпирикалық функция көмегімен коттрельді шаңның күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісінің математикалық жоспарлау әдістері орнатылды.
3. Коттрельді шаңның күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісінің кинетикалық заңдылықтары зерттелініп, Павлюченко теңдеуімен өндөлген «болжамды» белсенділік энергиясының мәні $E_{\text{болж.}} = 5,94 \text{ кДж/моль·ғ}$ тең болып, химиялық реакцияның диффузиялық аймақта жүретіндігі анықталды.
4. Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үрдісінің термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтары зерттелініп, «болжамды» белсенділік энергиясының мәні $E_{\text{болж.}} = 7,69 \text{ кДж/моль·ғ}$ тең болып, химиялық реакцияның диффузиялық аймақта жүретіндігі анықталды және математикалық жоспарлау әдістері орнатылды.
5. Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың оңтайлы көрсеткіштері анықталды және хелатты қосылыс түзілудің механизмі орнатылды.

Коргауға ұсынылатын жағдайлар:

- коттрельді шаңның химиялық құрамы мен құрылымын, қасиеттерін анықтаудың физика-химиялық зерттеулердің нәтижелері;
- коттрельді шаң құрамындағы фосфорды ерітіндіге өткізу үрдісінің химизмі, технологиялық көрсеткіштері және термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтары;

- Ленгір көмір кен қалдығының химиялық құрамы мен құрлымын, қасиеттерін анықтаудың физика-химиялық зерттеулердің нәтижелері;
- Ленгір көмір қалдығынан калий гуматтының алыну үрдісінің химизмі, технологиялық көрсеткіштері, термодинамикалық және кинетикалық заңдылықтары;
- фосфорқұрамдас қосылыс және калий гуматын алудың тәжірбелік жұмыстардың нәтижесінде анықталған оңтайлы көрсеткіштерің қателігі мен ауытқуын анықтау мақсатында математикалық өндеудің нәтижелері;
- хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш химиялық құрамы, құрлымы және алу үрдісінің технологиялық көрсеткіштерімен түзілу механизмі;
- құрамында микроэлементтері бар коттрельді шаң және көмір қалдықтары негізінде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу үрдісінің принципиалды, аппаратты – технологиялық сұлбалары.

Нәтижелердің анықтық дәрежесі және сынақтан өткізу. Зерттеу жұмысының нәтижелерінің сенімділігі заманауи аналитикалық (сандық және сапалық), термодинамикалық, химиялық, гранулометриялық, потенциометрлік, сонымен қатар есептік, математикалық, зертханалық және тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақ әдістемелердің Jeol маркалы JSM-64901 V растрылы электронды микроскоппен (РЭМ), көп параметрлі портативті киберсканердің (PCD 650 Eutech), ИК-Фурье спектрометрдің (Zhimadzu IR Prestige-21), дифференциалды-термиялық анализатордың (DTA) және рентген энергодисперсті микроанализатордың INCAEnergy (Oxford Instruments) көмегімен талдау арқылы расталды.

Хелатты полимерқұрамас тыңайтқышты ауыл шаруашылық өсімдіктеріне, яғни бидай, мақсары және күріш өнімдеріне қолдану барысында ЖШС «Z-Agro» және ШҚ «Айтубай» сияқты мекемелермен бірлесіп сынақ жұмыстары жүргізіліп, сапасы мен тиімділігі анықталып, өндіріске енгізу және қолдану жұмыстары акт құжаттарымен бекітілді.

Жұмыс нәтижелерін аprobациялау және жариялау. Гылыми жұмыстың зерттеу нәтижелері бойынша 20 мақала, оның ішінде 3 мақала жоғары индексті рейтингтік (Scopus) базасына кіретін журналдарда, 5 мақала ҚР БФМ білім және ғылым саласындағы бақылау комитетінің бұйрығымен бекітілген басылымдарда, ал 8 мақала халықаралық ғылыми – практикалық конференцияларда, олардың ішінде 3 мақала алыс, жақын шетелдік конференцияларда және 1 мақала басқа ғылыми журналдарда жарияланды.

Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері келесі конференциялар мен симпозиумдарда баяндалып, нәтижелері талқыланы: «Әуезов оқулары – 16: Төртінші өнеркәсіптік революция: Қазақстанның ғылым, білім және мәдениет саласындағы жаңғырудың жаңа мүмкіндіктері» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2018); «V International conference «Industrial technologies and engineering» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, ICITE - 2018); «Әуезов оқулары – 17: Әлемдік кеңістіктегі ғылым мен руханияттың жаңа серпілістері» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2019); «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и

смазывающих материалов» атты III-халықаралық ғылыми-техникалық конференциясында (Ташкент, Узбекистан, 2019); «International Scientific and Practical Conference «Fundamental and applied scientific research» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Берлин, Германия, 2019); «Актуальные проблемы развития химической науки и промышленности» атты I- халықаралық Өзбек-Қазақ симпозиум (Ташкент, Узбекистан, 2019); Әуезов оқулары – 18:«Абай Құнанбайұлының 175 жыл толуына орай «Ұлы Абайдың рухани мұрасы» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (Шымкент, 2020); Сағынов оқулары-12: «Ғылым, білім және өндіріс интеграциясы – Ұлт жоспарын жүзеге асырудың негізі» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік online конференциясында (Қарағанды, 2020).

Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері келесі ғылыми журналдарда жарияланды: Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университетінің Жаршысы (№6 Астана, 2017); Қазақстан-Британ Университетінің Жаршысы (№4 Алматы, 2019); Өзбекстанның химия журналы (№1, Ташкент 2020); Қазақстан Республикасының Ұлттық Ғылым Академиясының, Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университетінің Хабарлары (№1, №6 Алматы, 2019). Қазақстанның химия журналы (№1 Алматы, 2020); Rasayan journal of Chemistry (№3 Jaipur, India 2020). Сонымен қатар, диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелерін зертханалық, өндірістік – сынақтық тәжірибеле F3Ж ендіру актілерімен бекітілген және Ұлттық зияткерлік меншік институтының шешімімен диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша З пайдалы модель куәлігі алынды.

Докторанттың жеке үлесі. Әдеби мәліметтерді талдауда, диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша патенттік ізденіс жүргізуде, зерттеулердің мақсаты мен міндеттерін қоюдан, зерттеу мен талдау әдістерін таңдаудан, ілімдік және эксперименттік зерттеулер жүргізді. Зерттеу жұмыстарының нәтижелерін қорытындылаудан және жаңа технологиялық шешімдерді әзірлеуде, оларды тәжірибелік-өнеркәсіптік апробациядан өткізіп, ауыл шаруашылық секторына енгізуудің практикалық әдістемесін, ғылыми жұмыс нәтижелерін басылымдарда жариялау, ауыл шаруашылық өндірісіне диссертациялық жұмыс нәтижелерін енгізу актілерін жасау жұмыстарын атқарды.

Жұмыстың практикалық құндылығы. Жүргілген ғылыми-зерттеу жұмыстар нәтижесінде техногенді қалдықтар негізінде алынған хелатты полимерқұрамdas тыңайтқыш алудың технологиялық көрсеткіштері анықталып, принципиалды және аппаратты- технологиялық сұлбасы ұсынылды. Бидай өсімдігін өсіру кезінде хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты тиімділігі анықталды. Ұсынылған әдістеме негізінде қолдану арқылы бидайдың өнімділігі 12-14 ден 16-18 ц/га өсіп, өнімділіктің 22-25% артқаны анықталды. Сонымен қатар бидай өсімдігінің тыңайтқыш қолданылмаған жағдайдағы бидайдың биіктігінен 10-15 см жоғары екені анықталып, ору және жинау кезінде ыңғайлы болатындығын көрсетті.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты мақсары өсіру кезінде қолданғанда, мақсары өнімділігі 14-16 дан 22-23 ц/га өсіп, өнімділіктің 30% артқаны анықталды. Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты қолданудан кейін күріштің «Маржан» сорты бойынша өнімділігі 31- 40 г/сабақтан 65-74 г/сабақ дейін артқандығы байқалды және күріш құрамында адам ағзасына қажетті дәрумендердің мөлшерінің көбейгендігі анықталды. Сонымен қатар технологияның негізгі ерекшеліктерінің бірі-жинақталған өндірістік қалдықтарды азайтуға бағытталған, сол арқылы сол өнірдегі экологиялық жағдайларды реттеуге мүмкіндік береді.

Диссертацияның құрылымы мен қөлемі. Диссертациялық жұмыс баспалық мәтіннің 117 беттерінде орналастырылды, онда 46 кесте, 50 сурет келтірілген. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 5 бөлімнен, қорытындыдан, қолданылған әдебиеттер тізімінен және қосымшалардан тұрады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Егістік саласына тыңайтқыш қолданудың маңыздылығы

Ауыл шаруашылық саласы-елдің экономикасының маңызды бағыттарының бірі. Ауыл шаруашылық саласында жиі кездесетін мәселелердің бірі ретінде, егіс еgetін алқаптардағы топырақ құнарлығының төмендеуін айтудың болады. Ол өз кезегінде алынатын өнімнің құрамы мен өнімділігіне тікелей әсер ететіндігі белгілі. Топырақ құнарлығын қалпына келтіру үшін қажетті элементтермен толықтыруды минералды және органикалық тыңайтқыштар қолданылады. Ауыл шаруашылық саласында минералды және органо-минералды тыңайтқыштарды қолдану арқылы орасан зор жетістіктерге қол жеткізуге болады.

Қазіргі таңда Қазақстан Республикасында ауыл шаруашылық саласындағы егістік жерлердің ауданының азайғандығы байқалып, керісінше өндірістік аумақтардың ауданының артқанын байқаудың болады. Аталған кемшіліктерді қалпына келтіру мақсатында, бірнеше бағдарламалар қарастырылып, мемлекеттік қолдауларға ие болады.

Қазақстан Республикасының агроөнеркәсіптік кешенін дамытудың 2017-2021 жылдарға арналған мемлекеттік бағдарлама бойынша республикалық және жергілікті бюджеттен ауыл шаруашылық өнімдерін өндірушілерге женілдіктер қарастырылды [1]. Оның жалпы құны 2 947,1 млрд. теңгені құрайды, оның ішінде:

- 2017 жылы – 372,7 млрд. теңге;
- 2018 жылы – 454,4 млрд. теңге;
- 2019 жылы – 507,6 млрд. теңге;
- 2020 жылы – 745,6 млрд. теңге;
- 2021 жылы – 866,8 млрд. теңге.

Ауыл шаруашылық саласын дамыту бағытында мемлекеттік қолдауды кеңейтудің кең көлемді жоспарлануда және 2021 жылға қарай осы салаға бөлінетін қаржы көлемінің артатыны айқындалып тұр. Осыған сәкес агроөнеркәсіп кешен саласының жұмысын оңтайландыру мақсатында мемлекет басшысының 2018 жылғы 10 қантардағы "Төртінші өнеркәсіптік революция жағдайындағы дамудың жаңа мүмкіндіктері" атты Қазақстан халқына жолдауын іске асыру үшін АӨК-дегі еңбек өнімділігін және өндөлген ауыл шаруашылығы өнімін 5 жыл ішінде 2017 жылмен салыстырғанда кемінде 2,5 есе ұлғайту [1].

Еңбек өнімділігін ауыл шаруашылығында жұмыс істейтін 1 адамға 2015 жылғы 1,2 млн. теңгеден 2021 жылға қарай 3,7 млн. теңгеге дейін, сондай-ақ өндөлген өнім экспортын 2015 жылғы 945,1 млн. АҚШ долларынан 2021 жылды 2 400 млн. АҚШ долларына дейін ұлғайту жолымен АӨК саласының бәсекеге қабілеттілігін арттыру мақсаттары көзделді [1].

Жарияланған стратегиялық жоспарға сәйкес 2015 жылды органикалық тыңайтқыштарды енгізілген алаң 69 мың гектарды құраса, 2017 жылды 112 мың гектарды құрады, бұл бұл 2015 жылдың деңгейінен 70 %-ға

жоғары. Егістік алаңы 21-22 млн. гектар болған кездегі республиканың органикалық тыңайтқыштарға деген жыл сайынғы қажеттілігі ғылыми негізделген енгізу нормасы гектарына 5 тонна болғанда шамамен 100-110 млн. тоннаны құрайды [1].

Ауыл шаруашылығының минералды тыңайтқыштарға деген жыл сайынғы қажеттілігі әсер етуші затта 1,0 млн. тоннаны немесе нақты салмақта шамамен 2,5 млн. тоннаны құрайды. Бұл ретте 48 %-ы азотты тыңайтқыштардың үлесіне, 51 %-ы фосфорлы тыңайтқыштардың үлесіне, 1 %-ы калийлі тыңайтқыштардың үлесіне тиесілі болып отыр[1].

Егістік алқапты өндіреу мен құнарлығын арттыру кезінде тыңайтқыштарды кешенді пайдаланудың тиімді жолдары ретінде ғылыми нақтыланған жүйені айтуымызға болады. Жердің құнарлығын көтеруде, азот тапшылығын шешудің бірден бір жолы ретінде биологиялық азотты қолдану, ал фосфор мен калий жетіспеушілігін шешуде минералды тыңайтқыштарды қолдану арқылы қол жеткізуімізге болатыны белгілі [2].

Егер алқаптың құнарлығын арттыруда тыңайтқыштар өсімдіктерді қорғайтын химиялық заттар топырақтың құнарлығын жоғарылатады және өнімнің өнімділігін арттырады, ал тыңайтқыштарды ұтымы пайдалану олардың тиімділігін арттырады. Тыңайтқыштарды қолдану жүйесінде өсімдіктердің қасиетерін, оларға қажетті элементтердің берілуі және топырақтың құнарлығын арттыру арқылы өнімділікті жоғарылату сынды мәселелер қарастырылады[2].

Ауылшаруашылық саласында тыңайтқыштарды пайдалану негізінде экономикалық және экологиялық тиімді көрсеткіштерге жету, тек өсімдіктердің минералды қоректенуінің теориялық аспектілерін терең түсіну негізінде ғана қол жеткізуге болады. Тыңайтқыштарды рационалды пайдалану өсімдік физиологиясы мен топырақтың химиялық қасиеттерін терең және толық игергенде ғана мүмкін болатындығын ескертеді.

Әсіреле, қазіргі уақытта ауылшаруашылық саласына минералды тыңайтқыштарды жеткізу мен қолдану деңгейі қарқынды сипат ала бастады. Оларды қолдану барысында қателіктерге бой алдыру, үлкен көлемде кері шығындарға ұшырату мүмкін. Қазірдің өзінде өсімдік өнімдерінде нитрат иондарының шекті мөлшерінің жоғары екеніне көз жеткізумен бірге, өсімдіктің жалпы тұрақтылығының, өнімділігінің, өсімдік өсіру ісінің сапасының төмендеуіне және нашар сақталуына жол берудеміз[2].

Минералды тыңайтқыштардың негізгі тұрларін құрайтын азотты, фосфорлы және калийқұрамас тыңайтқыштар болып келеді. Ауылшаруашылық саласының егістік алқаптарында өсімдік немесе жеміс – жидектердің минералды тыңайтқыштармен қоректендіруде азотты тыңайтқыштар көбіnen қолданылады.

Азот – тіршілік үшін маңызы өте зор элемент, ол жетіспеген жағдайда өсімдіктің жапырағы бозғылт жасыл болып (мысалы, орамжапырак пен жүгерінің), бойы өспей, жапырағы жұқа және шырыны аз, гүлі майда болады. Өсімдікке азот тыңайтқышын берсе, есімдіктің өсуі мен дамуы жақсарып, өнім беруі жоғарылайды. Азотты тыңайтқышта аммиак бос түріндегі және

аминдер, иондар NH_4^+ , NO_3^- , амино топ NH_2 түрінде азот болады. Осыған қарай азотты тыңайтқыштардың түрлері 1-кестеде көрсетілген [3].

Кесте – 1 Азотты тыңайтқыштардың түрлері

Тыңайтқыш атауы	Қосылыстың формуласы	Азот құрамы, %
Аммиактар		82
Сұйық аммиак	NH_3	16,5-20,5
Аммоний сульфаты	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,9-21,0
Натрий нитраты	NaNO_3	15,0-16,0
Кальций нитраты	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	18,0-15,0
Карбамид	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46,0-46,5
Аммоний нитраты	NH_4NO_3	20,0-30,0

Фосфор – барлық тірі организмнің құрамына кіретін маңызды элемент. Фосфор ферменттердің, дәрумендердің құрамында болады. Фосфорсыз хлорофилл түзілмейді, онда өсімдік жапырағы көмірқышқыл газын сініре алмайды. Өсімдіктің ғүлденуі мен пісіп жетілуі баяулайды. Фосфор тыңайтқышын топыраққа енгізу арқылы алынатын жемістің сапасы жақсарып, өнімі артады.

Калий – кез келген есімдікке өте қажет элемент. Калий жетіспесе, фотосинтез үрдісінің қарқыны төмендейді. Калий жеткілікті болса, өсімдікті крахмал, қантты зат, май түзілуі жоғарылайды және картоп, күнбағыс, жоңышқа, қызылша сияқты есімдіктердің өнімділігі едәуір артады. Топырақта болатын калий, көбінесе органикалық тыңайтқыштар — қи, өсімдік күлі арқылы топыраққа түседі. Калий тыңайтқышының негізгі шикізаты шөптесін және ағаш типтес есімдіктердің күліндегі карбонат K_2CO_3 түрінде болады. Калий тыңайтқышының көндеріне сильвинит және карналит жатады. Сильвинит дегеніміз — калий хлориді мен натрий хлоридінің біріккен тұзы $\text{NaCl}\cdot\text{KCl}$, сол сияқты карналит те қос тұздың $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ бірігуінен тұрады. Калий тыңайтқышына калий хлориді KC1 және калий нитраты KNO_3 жатады [3].

Көң – жануарлардың сұйық және қатты қалдықтарының жиналу барысында пайда болатын тыңайтқыш түрі. Малдың жататын жеріне төсөлеттін материалдар ретінде қамыс, ағаш ұнтағы пайдаланылады. Бұл материалдар қидың сапасын жақсартады. Қи бос болып сақталғанда тез ыдырайтын болады. Мал жататын жерге төсейтін ең жақсы материал сабан болып есептеледі. Ідірау дәрежесіне қарай малдардың килары жас қи, жартылай шіріген, әбден шіріген қидан және шіріктен айырмашылығы, оның құрамында органикалық заттар және азот көп болады, ол топырақтың сапасын құштірек жақсартады. Бұған қоса топырақта жартылай шіріген қи ыдырағанда шірікке қарағанда көмір қышқылы айтартылғанда көп бөлінеді.

Құс санғырығы – коректік элементтер құрамы жағынан көннен асып түседі және тез әсер ететін, шоғыры жоғары тыңайтқыш болып табылады.

Құс саңғырығындағы барлық қоректік заттар өсімдіктер үшін тез сінетін күйінде болады. Ондағы қоректік заттардың сапасы мал азығының сапасы мен мөлшеріне, құстың түріне, олардың тұратын жеріне тәсейтін материалға байланысты. Көптеген құс фабрикаларында тәсейтін материал ретінде ағаш ұнтағын пайдаланады. Құс саңғырығы үлкен үйінділерде тез қызады да, аммиак құшті бөлініп, ұшып кетеді. Құс саңғырығынан азоттың көп бөлігі оны суыққа қатырғанда және жібіткенде (еріткенде) жоғалады. Сондықтан азотты және басқа да қоректік элементтерді жоғалтуды бәсендету үшін оған ағаш ұнтағын, сабан немесе қорда қосады [4].

1.2 Фосфор өндірісінің қалдықтары негізінде тыңайтқыш алудың әдістері

Фосфор өндірісінің қалдықтары-коттрельді шаң, фосфорлы шлам, феррофосфор және фосфорлы шлак фосфорқұрамдас қосылыстыр болып табылады. Қалдық құрамындағы фосфорды бөлу және оны кәдеге жарату мақсатында бірнеше ғалымдардың еңбектері жарыққа шықты. Дегенмен, аталған қалдықтарды өндеудің әдістері толығымен іске аспауда. Оның негізгі себептерінің бірі- қалдық құрамында пайдалы компоненттердің аз мөлшерде болуы, сонымен қатар өндеу барысында қондырғылардың заманауи қондырғылармен жабдықталмауында, екіншіден әмбебап технологияның болмауында.

Кеңестік дәуір кезінде жинақталған Шымкент қаласының маңында орналасқан бұрынғы фосфор зауытының қалдығы болатын фосфорлы шлам мөлшері 500 мың.тоннаны құрайды. Жинақталған қалдық химиялық және гранулометриялық құрамдық қасиеттері бойынша қын әрі ұзак өндеуді, сондай-ақ заманауи тұрғыда әзірленген технология негізінде өндеуді талап ететін жұмыс ретінде қаралуда[5].

Ғалымдардың [6] еңбектерінде жинақталған қалдықтарды өндеу мақсатында ЖШС «Қайнар» базасына тиесілі фосфорлы шламды өндеу арқылы ауылшаруашылық саласына қажетті тыңайтқыш алудың әдісі көрсетілген. Сонымен қатар аталған фосфорлы шламды тазалау үшін табиғи минералды шикізаттардан сорбенттер алудың технологиясы ұсынылды[7].

Фосфатты шикізатты электротермиялық және қышқылдық өндеу нәтижесінде коттрельді шаң және фосфогипс сияқты техногенді қалдықтардың жинақталуы сипат алады. Авторлардың [8] еңбектерінде жинақталған қалдықтарды химиялық өндеу арқылы азот-фосфор-калийлі (NPK) тыңайтқыш алудың әдісі қарастырылған. Әдіс барысында коттрельді шаң 0,2-0,3м қабатын магниттеген 50-60% аммиакты селитра ерітіндісін $t^{\circ}\text{C}=50-60^{\circ}\text{C}$ шамасында өндеп, сосын қоспаны фосфогипс қабатымен жабылып, 12 сағат ұсталынады. Алынған қоспа мұқият араластырылады, нәтижесінде физика-химиялық қасиеті күшейтілген тыңайтқыш алынады.

Авторлардың [9-10] еңбектерінде аз мөлшерлі шламды, коттрельді сұт және фосфатты ұсақты агломерациялау арқылы жинақталған техногенді қалдықты залалсыздандырудың әдісі қарастырылған. Әдіс негізінде

гидроциклонды қондырғыда өндөлген коттрельді шаңың үйіндісі залалсыздандырылады. Әдіс мақсаты аз мөлшердегі шламды және коттрельді сұтті кешенді түрде өндеу болып табылады.

Қазіргі кезде фосфор және фосфорқұрамдас қосылыстарды өндіру және экспорттау саласында жетекші орындарды иеленетін ЖШС «Қазфосфат» мекемесіне қарасты Жаңа-Жамбыл фосфор зауытында фосфорқұрамдас қосылыстардың ішінде коттрельді шаң көп мөлшерде қоршаған ортаға тасталынады. Фосфоритті шикізатты электрлі-құймалы тотықсыздандыру үрдісінде 1 тонна сары фосфор алу үшін 140-160 кг коттрельді шаң пайда болып, суспензиялық күйде коттрельді сұт ретінде булы бассейндерге тасталынады [11].

Авторлардың [12] еңбегінде коттрельді сұтті өндеу арқылы фосфорлы-калийлі тыңайтқыш алуудың әдісі көрсетілген. Сонымен қатар әдіс барысында коттрельді сұтті өндеу кезінде калий-фосфорлы қосылыстың түзілу үрдісінің термодинамикалық ықтималдығы зерттелінген.

Фосфор өндірісінің қалдықтары болып табылатын коттрельді шаң, фосфорлы шлам және фосфогипс секілді техногенді қалдықтарды өндеу арқылы тыңайтқыш алу бағытында жұмыс жасаған бірнеше ғалымдардың еңбектеріне [13-17] шолу жасалынды және олардың ұсынған әдіс-тәсілдерді ғылыми-зерттеу жұмыстары кезінде қолданыс ие болды.

1.3 Қемір қалдықтары негізінде тыңайтқыш алуудың әдістері

Химиялық технологияның негізгі мәселесі-табиғи ресурстарды пайдаланудың экологиялық қалдықсыз және энергия үнемдеу технология мүмкіншіліктері бойынша ұтымды шешудің жолдарын қарастыру.

Табиғи қазба байлықтарды өндіру және ары қарай өндеу үрдістерінің нәтижесінде көп тонналы өндіріс қалдықтары пайда болатыны белгілі. Осындағы көмірсутек шикізаттарының өндеуден кейінгі жинақталған қалдықтардың мөлшері шамамен 6 млн.тоннаны құрайды [18].

Көмірді өндегенде оның құрылыштарын, қасиеттерін зерттеумен қатар, оның қатты қалдықтарынан – кокс, органикалық және бейорганикалық заттарды алуға болатыны анықталған. Көмірді кокстеу немесе жартылай кокстеу барысында алынатын қажетті химиялық заттарға бензол және оның туындылары, нафталин, тас көмір шайырлары, фенолдар, күйелер, көмір графиттік заттар жатады. Қоңыр көмірлерді жаппай өндеу мәселесі алғашкы ғылыми-зерттеу және практикалық үлкен маңызды жұмыстардың бірі болып саналады.

Кеннен қазып алынған қоңыр көмірдің негізгі бөлігі отын ретінде қолданылады. Қоңыр көмірлерінің құрамы және қасиеттері бойынша тас көмірлерден айырмашылығы айтарлықтай. Қоңыр көмірлердің негізгі компоненттерінде шайырлар, гумин қышқылдары және сулы сілтілік ерітінділері мен ерімейтін көмірдің органикалық және бейорганикалық қалдықтары жатады. Өсімдіктер қалдықтарының көмірленуі дәрежесінде

қоңыр көмірлердегі көміртегінің мөлшерінің өсуі, оттегі және жоғары гумин қышқылдарының гидроскопиялық ылғалдығының кемуіне негізделген.

Қазіргі уақытта ауылшаруашылық өнімдерінің сапасына және өсімдіктердің өнімділігіне экологиялық түрғыдан таза, әрі қолжетімді гуминді тыңайтқыштардың онтайлы әсері жайында үлкен көлемде тәжірибелік мәліметтер жинақталған. Соңғы жылдары төменгі сортты қоңыр көмірден алынатын гумин қышқылдары топырақпен өсімдік арасындағы үрдістерде жоғары қарқынды әсер ететіндігі анықталды [19].

Күрделі – аралас минералды тыңайтқыш алудың әдісінде вермикулит, кремнийқұрамдас болатын көмір өндірісінің қалдығы және фосфатқұрамдас фосфоритті ұсақ күйде болатын шихталарды жоғары температурада өндеу арқылы алуға негізделген. Бұл әдісте фосфоритті ұсақты алдын ала 0,1мм өлшемге дейін және вермикулитпен көмір қалдығын 0,1мм өлшемге дейін ұнтақтай отырып, алынған шихтаны сумен ылғалдап, ылғалдылықты массаның 6-8% -дейін жеткізеді. Содан соң айналмалы барабандада пеште 750-900⁰С жоғары температуралық өндеуден кейін, 25-40⁰С дейін салқыннатады да, 8-12% түйіршіктелген аммиакты селитрамен араластырады. Үрдістегі шихталы компоненттердің құрамдық үлестері пайыздық қатынаста, %: фосфатты шикізатты 60-72, көмір өндірісінің қалдығын 8-15, вермикулит 7-16, аммиак селитрасы 8-12 болатындағы етіп жүргізеді [20].

Комплексті органоминералды тыңайтқыштар алу әдісінде көмір өндірісінің қалдығы, аммоний сульфаты және фосфоритті ұнтақ қолданылады. Алдын ала бастапқы компоненттерді ұнтақтап, араластырылады және көмір өндірісінің қалдығы ретінде қолданылатын қоңыр көмірге 750-900⁰С күйдірілген вермикулит қосылады. Сонымен қатар құнбағыс майы, калийдің сульфат, хлорид пен карбонаттарын және аммофос ретінде азотқұрамдас тыңайтқыштар, карбамид, суперфосfat, аммоний нитратын сияқты компоненттерді ұнтақтау және араластыру бір мезетте жүреді. Алынған азотты-фосфор-калийқұрамдас комплексті органоминералды тыңайтқыштың құрамындағы құрғақ массаса есептегендегі қажетті қоректік заттардың құрамы: гумат, еритін фосфор, карбонат, вермикулит, калийдің сульфаты мен хлориді және микроэлементтер ретінде темір, марганец, титан, мырыш, ванадий, мыс, кобальт, бор, молибден сияқты заттар кіреді.

Ғалымдардың [21] еңбектерінде, қоңыр көмірлі Ленгір кен орны қалдықтарының негізгі құрамын минералды және органикалық заттар құрайды. Минералдық құрамы жағынан кремнийлі, алюминий және кальций компоненттері құрайды, ал органикалық бөлігін функционалдық топтары бар органикалық қосылыстар құрайды. Олардың ішінде гуминді қосылыстармен металлорганикалық комплексті қосылыстар кіреді.

Ленгір көмір кен орнының қалдықтары өте маңызды және бағалы органикалық минералды шикізаттарды қамтитын техногенді қалдық үйіндісі болып табылады. Ленгір көмір кен орнының қалдығы – кеңестік дәуірдегі бес жылдық жоспар кезінде жергілікті кен орнындағы көмірді өндіру кезінде

жинақталған көп тонналы баласт болып табылады. Ленгір көмір қалдығының көрінісі 1-суретте көрсетілген.



Сурет – 1 Ленгір көмір қалдығының көрінісі

Көмір қалдығының көмірсүтек бөлігін тұрақсыз болатын жоғары молекулалы қосылыстар құрайды. Олардың ішінде ароматты және құрылымы гетероциклді болып, мынадай функционалдық топтармен – CH_2- , – O –, – S – көпір құрайтын алифатты және гидро-ароматты қосылыстар құрайды.

Көмір қалдығының минералдық және химиялық құрамын ескере отырып, гуматқұрамдас қосылыстарды синтездеу үшін бағалы компонент болып табылатындығы белгілі болды. Гумин қышқылы (ГК) – табиғи жоғары молекулалы құрылымы тұрақсыз болып келетін зат. Олар өсімдік шикізатының химиялық модификацияланған өнімі ретінде қатты жанатын қазбалардың және жыныстардың негізгі органикалық массасын құрайтын көміртек, акуыз сияқты заттармен танылып келеді.

Гумин қышқылдардың ашылуы 1778 ж. Ахард еңбегімен негізделгенмен олардың бірінші анықталуы 1919 ж. Одеммен жасалған болатын, ол мұның негізгі белгілері ретінде қара қоңыр бояуын, аморфтық күйін және қышқылдық табиғатын есептеген болатын, себебі сол уақытта химиялық құрылымға негізделе отырып, толықтай анықтама беру мүмкін болмайтын. Гумин қышқылдарының құрылымын білудің заманауи деңгейінде оларға келесідей анықтама беруге болады. Химиялық құрылымы бойынша бұлар жоғарымолекулалық, негізінен ароматты, ерте сатыларында метоксилқұрамдас, окси-оксокарбонқышқылдар, тұрақты бос радикалдар болады. Алициклді және гетероциклді сақиналарды және бүйір тізбектер мен функционалдық топтарды құраушы конденсацияланған ароматты жүйелер өзара оттекті және метиленді көпірлермен, ацетиленді және өзге де байланыстармен байланысқан, олар гумин қышқылдарының макромолекулаларының әлсіз байланыстары түрінде болады.

Гумин қышқылы-жоғары молекулалық қосылыстарға жатады; олар коллоидты ерітінділердің жәнел түзеді, суда, сілтілі ерітінділерде, кейбір органикалық заттарда ісінеді және пептидтеледі, мысалы ретінде диоксан және пиридин айтуымызға болады. Гумин қышқылдары сілтілі ерітінділері (0,025н.) катиониттерден өту барысында катиондардан босайды. Гумин қышқылдары көмірқышқылды тұздармен әрекеттесу барысында көмірқышқылын ығыстырып шығарып, сәйкесінше гумин қышқылдарының тұздарын түзеді. Сілтілі металлдардың гуматтары суда ериді, ал жер-сілтілі металлдары ерімейді. Гуминде қышқылдардың ерітінділері металлдар иондарын алмастыру қасиетіне ие.

Химиялық құрамы жағынан гумин қышқылдары гетерополиконденсаты болып, негізгі құрылымдық бірлігі болатын ароматты және полиоксокарбон қышқылдарының конденсирленген ядросын құрып, оттек, азот және күкіртқұрамдас гетероциклды заттардан құралады. Гумин қышқылдары өсімдіктердің өмір сүруі мен дамуында қоректік, турақтандырығыш және физиологиялық қызметтерді атқарады. Гумин қышқылы негізінде жасалған тыңайтқыштар ауылшаруашылық саласында үлкен маңызға ие болып келеді [22-23].

1.4 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың шетелдік және отандық өнімдеріне және алу әдістеріне сипаттама

Хелатты тыңайтқыш – топырак құрамымен химиялық реакцияға түспейтін хелат түзуші – органикалық қаптамада болатын, өсімдіктерге тыңайтқыштың қасиет беретін қоректік металлдардың жиынтығы. Тыңайтқыштың хелатты формасы – өсімдіктерді микроэлементтермен қоректендірудің тиімді және үнемді берудің заманауи әдісі болып келеді. Хелатты тыңайтқыштарды минералды тыңайтқыштардан айырмашылығы биологиялық белсенді болып келеді және өсімдіктерге сіңімділігі өте жоғары болады.

Микротыңайтқыш – құрамында микроэлементтері бар тыңайтқышты айтамыз, ал хелатты микротыңайтқыштардың құрамында микроэлементтер хелатты күйде болады. Микроэлементтер – қоректек элементтер деп те атайды, себебі өсімдікпен жануарлардың қалыпты өмір сүруіне қажетті компоненттердің негізгі бөлігін қурайды. Сонымен қатар микроэлементтерді «өмір элементтері» деп те атайды. Өсімдіктер үшін негізгі жеті микроэлемент қажет, оларға (темір – Fe, марганец – Mn, мыс – Cu, цинк – Zn, бор – B, молибден – Mo, және кобальт – Co) жатады [24].

Автолардың [25-26] еңбегінде темір өсімдіктердегі тынысалуды реттейді. Оның жетіспеушілігі фотосинтез үрдісінің бұзылуына әкеп соғады және өсімдіктің жасыл түсінің ақ түске өзгергендігін көрсетеді. Марганец өз кезегінде хлорофилдің түзілуіне қатысады, ал оның жетіспеушілігі хлороза күйінде байқалады. Бұл кезде өсімдіктердің жапырақтары сарғаяды, бірақ сабактары көгеріп қала береді.

Бор өсімдіктің тез өсуіне септігін тигізеді және түбінің қатуына әсер етеді. Оның жетіспеушілігін өсімдік бүйірінің майысқандығынан және сабактарының азайғандығынан байқалады. Сонымен қатар, жапырақтарының сарғайғанынан және сабактарының сары немесе қоңыр түске өзгергенінен де байқалады. Негізгі көзі көң болып табылады. Молибден азотты алмасуда маңызды рөль атқарады және өсімдіктің өнімділігіне тікелей әсер етеді. Оның жетіспеушілігін өсімдіктің жапырағындағы ак түсті таңбалардан байқалады.

Автолардың [27] енбегінде цинк өсімдіктердегі клеткаралық алмасуды реттейді; оның жетіспеушілігі жапырақ шеттерінің қатты құрғап, сарғайғанынан байқалынады. Сонымен қатар цинк жетіспеушілігінің көрінісі ретінде жапырақтардың тез құрғап, шеткі бұрыштарының сарғая қарайғанынан және күлдіреп түсуінен байқалады.

Мыс өсімдіктегі ақуызды және В тобының дәрумендерінің құралуын белсендердің. Бұл элемент құмды және торфқұрамдас жыныстарда аз болатындықтан, өсімдіктегі көмірсутектік және ақуыздық алмасудың бұзылуынан жапырақтың жоғары жағының түсі байқалады, сонымен қатар өнімнің өнімділігінің төмендеуінен де байқалады. Мыстың жетіспеушілігіне өте сезімтал өсімдіктер қатарына: қияр, сәбіз, пияз, қызылша, ноқат және қырыққабат жатады.

Кобальт өсімдіктердегі майлармен қанттың жиналуына әсер етеді. Тотығу-тотықсыздану реакциясына белсенді әрекет етеді. Жапырақтардағы хлорофилдің жоғарылауына және В12 дәруменіне онтайлы әсер етеді. Кобальтты тыңайтқыш күйінде қолдану өнімділікті жоғарылатады және жеміс-жидектегі қанттың денгейін жоғарлатып, қышқылдықты төмендетеді. Кобальттың шөптегі жетіспеушілігінен мал-жануарлар ауруға ұшырайды.

Топырақты бірінші рет өндеуде микроэлементтерді қолдану өсімдікке жақсы әсер береді, яғни өсімдік жердің энергетикалық құнарлығын тиімді пайдалану барысында, келесі өндеулерде, микроэлементтер жапырақтардың беттеріне беріліп, одан ары ішіне ене отырып, алмасудың биохимиялық реакциясына қосылады. Бұл әдіс әсіресе өнімнің өнуі кезінде өте маңызды, себебі өнімнің санының 30% дейін жоғарлауы мен өнімнің сапасына тікелей байланысты [28].

Микроэлементтер өсімдіктердегі жүретін биохимиялық үрдістерге тікелей қатысып отырады. Олар ферменттердің белсенділігін арттырады, фотосинтез үрдісін жоғарылатып, хлорофилдің биосинтезіне қатысады да, азотты және көмірсутекті алмасуға әсер етіп, қантты тасымалдау рөлін атқарады. Микроэлементтер өсімдіктердің құрғақшылық немесе қатты суыққа төзімді болуына, сонымен қатар ауруларға да тұрақты болуына, өсімдіктің тез дамып, өсуіне тікелей әсер етеді. Осы пайдалы әрекеттері өсімдіктің өнімділігімен сапасына да әсерін тигізеді.

Авторлардың [29-30] енбегінде хелатты микротыңайтқыштар құрамына кіретін микроэлементтер өсімдіктерді егу барысында және ары қарай ақоректендіру барысында жоғары әрі сапалы әсерін тигізеді және әр кезеңдерде нақты әсер етіп отырады. Хелатты тыңайтқыштар құрылымы

жағынан табиғи тыңайтқыштарға ұксас, сондықтан биологиялық белсенді және жақсы сінімді (тұздарға қарағанда 2–10 есе) болады. Сондықтан болар көптеген табиғи заттар хелатты қосылыстар (мысалы, В12 – дәрумені, хлорофилл) болып келеді.

Микроэлементтердің басқа заттармен ауыстыруға болмайды, себебі жетіспеушілік бәрібір толықтырылуы маңызды, өйткені өнімді өндіріп алғаннан кейін, онымен бірге топырақтағы құнарлы компоненттердің мөлшері де азаяды. Көптеген жағдайларда минералды тыңайтқыштар қажетті компоненттердің орнын толтыра алмайды. Бірнеше тонналап берілген көң бәрібір микроэлементтердің орнын толтыра алмайды. Сондықтан өсімдіктің өнімін сапалы және өнімді етіп алу үшін микроэлементтерді ұтымды түрде қолданып отырады [31].

Микроэлементтер өсімдіктер синтездейтін ферменттермен дәрумендер құрамына да кіреді, сонымен қатар өсімдіктерге байланысты барлық физиологиялық үрдістерге қатысады. Өсімдіктердің микроэлементтерсіз толық жетілуі мүмкін емес, себебі өсімдіктердің қоректенуінде маңызды рөл атқарады. Мысалы, азот, фосфор және калий сияқты компоненттердің мөлшері көп қажет етілмейді, сол себепті қосымша берілетін компоненттерді микроэлементтер деп атауы да осыдан шығады. Микроэлементтер өнімнің сапасына, санына және өнімділігіне тікелей әсер етіп отырады [32].

Микроэлементтердің сінімділігі жағынан бірнеше факторлармен сипатталады, яғни тұздардың бей органикалық қышқылдарда еруі, сорбциялық сыйымдылығы, иондардың тез алмасуы және жынысты ерітіндідегі элементтің тепе-тендік константасы мен сәйкес келетін жыныстың ылғалдылығына әсер етеді [32, 34].

Авторлардың [35] еңбегінде хелатты тыңайтқыштар алудың әдістері әзірленген. Бұл әдісте хелатты тыңайтқыштың негізгі құрамын азот, фосфор және калий, микроэлементтер ретінде бор, хелатты формада мыс, цинк, марганец, молибден, темір және кобальт болады. Сонымен қатар акуызды өсімдік үлесін *Trifolium L* топтамасы құрайды. Акуызды өсімдік *Raphanus Sativus* топтамаларынан шығатын органикалық хелат түзуші *Juniperus* және декстрин қатынасы, аталған әдісте ауыл шаруашылық өсімдіктердің өнімділігін 30 – 40% дейін арттырады.

Тыңайтқыш алу үрдісінде хелатты формада микроэлементтерді ерітінді күйінде дайындалап, сосын органикалық хелат түзуші декстериин қосылып, бор қышқылының ерітіндісімен бейтараптанып, негізгі тыңайтқышқа қосылады. Содан соң бөлме температурасында кептіру арқылы дайындалады.

Қазіргі кезде ауылшаруашылық саласында құріш өсіру барысында, өнімділікті жоғарылатудың ең тиімді әдістері болып, хелатты микротыңайтқыштармен қоректендіру, яғни биофортіфикация әдісі қарқынды жүруде. Биофортіфикация әдісі-өсімдіктердің қоректік қасиеттерін, минералдық-коректік онтайлы жолдарын әзірлеу арқылы, дәстүрлі селекция әдістерімен молекулярлы-генетикалық бағыттар негізінде жаңа өсімдіктер құру болып табылады. Аталған бағыттар негізінде гибридизация, радиациялық және химиялық мутагенез, селекция,

молекулалы генетикалық әдістер, сонымен қатар топыраққа тыңайтқышты енгізудің ғылыми түрдегі нақтыланған технологиясы мен жаңа үлгідегі азық-тұлік өнімдерін алудың мүмкіншіліктері пайда болады [36].

Қоректендіру саласында биофортификация өлшем ретінде қаралып, азық – тұлік өнімдерінің қоректік микроэлементтерінің құрамын жоғарылату бағытында агротехникалық және өсімдіктерді селекциялау әдістерін қолдану. Азық – тұлік өнімдерін байытуда, негізінен азық – тұлік шикізаттарын өндөу үрдісімен сипатталса, ал биофортификация әдісінде өсімдіктер қоректік микроэлементтермен байытылады. Биофортификация әдісін қолдану ауылшаруашылық саласындағы жеке кәсіпкерлерге тиімді болмақ, себебі өздері тұтынатын тауарлар болып табылады және тұтынушылар үшін табиғи дәрумендермен байытылған өнімдер болады.

Ауыл шаруашылық саласында өсімдіктің жаңаша түрін алуда, селекционер мамандар мынадай талаптарға назар аударады: өсімдіктің өнімділігі, ауа райының қолайсыздығына, өндеу көрсеткіштері мен тағамдық қасиеттері. Биофортификация үрдісінде көбіне салыстырмалы түрде жоғары құрамды қоректік заттар түзілетіндіктен мамандар арасында үлкен қолдауға ие болады. Биофортификациялық әдіс – селекциялық әдіс негізінде дәстурлі селекциялық сорттық таңдауды қажет етеді, ал прогрессивтік әдіс ретінде молекулалық биология, яғни маркерлік селекция немесе гендік инженерияны қамтиды [37].

Биофортификация әдісі негізінен күріш өсіру саласына бағытталған. Күріштің дәстурлі әдіспен биофортификациялық әдіспен алынған өнімдерінің арасында түрі мен дәмі секілді қасиеттерінде айырмашылық болатыны сөзсіз, тек тұтынушылар арасында тандаудың еріктілігі артады.

Биофортификация әдісінің стратегиялық бағытының маңыздылығы болып, құрамында жоғары сапалы микроэлементтермен қосылыстары бар өсімдіктер түрін алу. Заманауи технологияның көмегімен өсімдіктердегі синтез және қажет емес қасиеттердің белгілі белгінде жиналғандығын айқындауға болады, бірақ азық – тұлік сапасының құндылығының жоғарланғанын толықтай нақтылайды [38-40].

Биофортификациялық әдіс – өсімдіктің құрамындағы керек емес қосылыстардың құрамын азайтуға да көмектеседі. Сол себепті биофортификация үрдісі жаңаша, тиімді әрі күрделі мәселелерді шешу барасында жалпылама қолданылатын әдіс ретінде де анықталды.

Ауылшаруашылық саласындағы тыңайтқыштарды қолданудың стратегиялық мақсаты қарапайым, яғни тез және экономикалық жағынан мәселенің тиімді шешілуі, сондай – ақ өнімнің өзіндік құнының төмен болуы шартты.

Хелатты микротыңайтқыштарды шығару және экспорттау кәсібі шетелдерде, өсіресе көршілес Ресейде және Украина елдерінде жоғары деңгейде дамыған. Өсімдікті жер койнауына отырғызу және оны баптау, дамуының әр сатысында қадағалау сияқты іс-әрекеттер жетік дамып, жүйелі түрде ұйымдастырылған. Өсімдіктерді хелатты микротыңайтқыштармен

өсірудің және баптаудың арқасында ауыл шаруашылық саласында үлкен жетістіктерге жетуде.

Ресейде өндірілетін «Органомикс» хелатты тыңайтқыш тұтынушылар арасында кеңінен қолданылып келеді. Өнімнің негізгі артықшылықтарын айтатын болсақ, онда құрамында өсімдікке қажетті фосфор, азот және калий компоненттері бар және микроэлементтердің сан алуандығымен түсіндіріледі. Өсімдіктің өнімділігіне тікелей әсер ете отырып, жалпы өнімділікті 15-20% дейін жоғарылатады. Микроэлементтердің өсімдікке сінімділігін 92% жоғары болуын қамтамасыз етеді. Өнімнің өсімдікке берілетін шығыны 0,4 – 0,6 л/га шамасында болады [41].

Ресейде өндірілетін «Феровит» деп аталатын хелатты тыңайтқыштың негізгі құрамына азот және хелатты формада темір ионы болады. Бұл өз кезегінде темір иондарының басқа қосылыстармен байланысқа түсіune жол бермейді. Тыңайтқышты өсімдікке шашыратып беру кезінде сінімділігі 30-40% құрайды. Өнімнің 0,2-0,3% ерітіндісін, 20-30 мл/10 л шаққандағы үлесін, 7-10 күн аралығында өсімдіктерге шашыратып беру арқылы өсімдік жапырағындағы сары түсті бояулардың жоғалуына көмектеседі [42].

Ресейде үлкен сұранысқа ие, әрі көп көлемде шығарылатын хелатты тыңайтқыштардың бірі - «Folicare» болып табылады. Хелатты тыңайтқыш сулы ортада комплексті түрде еріп кетеді. Құрамында микроэлементтермен байытылған және өсімдіктің өсіп жетілуіне толық жағдай жасайтын, сонымен қатар ауа райының келенсіз жағдайларына, яғни күннің қатты ысуы немесе салқындауы сияқты жағдайлардан қорғайтын қасиеттерге де ие. Өсімдіктің тамыры арқылы беріліп, өсіп жетілудің барлық сатысында қолайлы жағдай туғызады. Тыңайтқышты өсімдікке шашыратып беру кезінде сінімділігі 40-50% құрайды [43].

Украинада өндірілетін хелатты микротыңайтқыш «Ярило» өсімдіктерді өсіру және өнімділігін арттыру мақсатында кеңінен қолданысқа шығарылуда. Ауыл шаруашылық саласында дәнді-дақылдар өсіру барысында жиі пайдаланылады. Құрамын азот, фосфор және калий макроэлементтер толықтырса, ал микроэлементтер ретінде бор, магний, темір, мыс және марганец құрайды. Өсімдіктердің сабағы және жапырағы арқылы беріліп, сінімділігі 80-90% құрайды [44].

Қазақстанда өндірілетін «Мэрс» микробиотыңайтқыш комплексті хлорофилл-пептидтік-акуыз экстрактының негізінде жасалынған. Құрамында темір, молибден, мыс, цинк, марганец, бор, кобальт, кремний және хлор сияқты микроэлементтерден тұрады. Ауыл шаруашылық өнімдерінің барлық түріне қолдануға болады. Ә.Б.Бектұров атындағы химия ғылымдары институтының мамандары әзірлеген тыңайтқыш [45].

Қазақстанда өндірілетін «СемЕХ engineering» ЖШС ұсынатын көпфункционалды «Гумазот» азотты-гуминді тыңайтқышы ауыл шарауашылығы саласында кеңінен тұтынылуда. Тыңайтқыш ерітінді күйінде себу алдында және өсімдік вегетациясы кезінде жапырақ бойынша қосымша қоректендіруге арналған. Сонымен қатар, егу аралығында топырақтың жалпы

құрамын жақсарту үшін, сабан шөптің деструкторы ретінде де қолдануға болады.

Азотты-гуминді «Гумазот» тыңайтқышты топырақ өндеу кезінде және өсімдік вегетациясының кез келген фазасында сұйық тыңайтқыш ретінде қолданады. Гумазоттың басқа гуминді тыңайтқыштардан басты ерекшелігі Қазақстан Республикасының топырақ ерекшеліктерін ескере отырып жасалынғандығы. Бұл тыңайтқыштың басты қасиеті тек қана өсімдік өнімділігін арттырмай, сонымен қатар, болашақта топырақ құрамын жақсартуға бағытталған. Бұл эффект, Гумазотта азоттың екі формасының (нитратты, амидті) және калийлі гумат пен хелатты (тез сінірілетін) формадағы микроэлементтердің болуына байланысты. Өсімдіктің толық дамуы үшін аса қажетті мырыш пен марганецтің топырағында қайта қалпына келтіріп, құрамындағы табиғи жағдайда дәрумендерді жетіспеушілігіне байланысты, Гумазот құрамында бұл элементтердің хелатты шоғыры жоғарылатылған. Ерекшеліктері: өнімділікті 30%-ға арттырады; азоттың өсімдікпен сінірілуінің ең жоғары коэффициентін қамтамасыз етеді; өсімдікті ауа-райының қолайсыз жағдайларына тәзімділігі арттырады; мәдени дақылдардың пісіп-жетілуін 3-7 күнге тездетеңді; өсімдіктің сініру коэффициентін жоғарылататындықтан, 15-30 пайызға дейін химиялық заттар мен тыңайтқыштардың көлемін азайтады; жалпы иммунитетті және әр түрлі ауруларға қарсы тәзімділікті жоғарылатады; топырақтың гумус қабатының қалпына келуіне ықпалын тигізеді. Құрамы, %: Жалпы азот – 27 (амидті (NH_2) – 11,57, нитратты (NO_3) – 15,43); Хелатты формадағы элементтердің – 1,5% үлесінің толық массасын есептегендеге (%): калий – 0,143, күкірт – 0,043, мырыш – 0,031, марганец – 0,030, темір – 0,007, бор – 0,005, мыс – 0,004, кремний – 0,089, кальций – 0,036. Қолданылу барысында өсімдіктің вегетациялық мерзімдеріне және биологиялық ерекшеліктеріне, топырақтың өнделуіне, ауа-райына және агрехимиялық көрсеткіштерге байланысты жапыраққа беру кезіндегі нормасы 3-10 л/га. Ерітіндісі жалпы егіс аумағына қолдану: 100 л/га топыраққа енгізу кезінде тыңайтқыштың мөлшері азот немесе гумат мөлшерін есептеу арқылы енгізіледі. Қолдану алдындағы ескерту: егісті сыртқы орта температуrasesы $+25^{\circ}\text{C}$ жоғары, немесе 5°C төмен уақытта өндемеу Гумазот, хлорлы және құрамында металы бар пестицидтерден басқа, барлық гербицидтер, фунгицидтер, исектицидтер және басқа да қосымша регуляторлармен, макро және микроэлементтермен бір ерітіндіде қолданылады. Реакциясы бейтарап, радионуклидті заттардан таза, жарылғыш зат емес [46].

Хелатты тыңайтқыштардың көптеп қолданылуына байланысты, олардың арасында микроэлементтерді жекелей хелатты формада жасап шығаруда. Олардың түрлері сан алуан және белгілі бір мақсатқа сай жасалынғандықтан қолдану аясы да шектеулі болып келеді.

Микроэлементтерді қолданудың әдістері: 1) егу алдындағы ұрықты микроэлементтермен қоректендіру (ол өз кезегінде өсімдіктің өсу энергиясын арттырады, егіс алқабына бейімделу, ауруларға тәзімділік пен ауа райының қолайсыз кезеңдеріне төзу жағдайларға көмектеседі. Бұл операция өсімдіктің

өсуінің бірінші этапына өте қолайлы жағдай туғызады. Мұндай өндеуден кейін өсімдік жыныстан өзіне қажетті микроэлементтерді бойына сініріп, барынша тез өсіп жетілуіне тырысады); 2) өсімдіктің тамырын емес, жапырақтарын микроэлементтермен қоректендіру (микроэлементтер мұндай әдіспен 80-90% дейін сініріледі, ал тамырына берген кезде 20-30% ғана құрайды. Микроэлементтерді өніп келе жатқан өсімдіктің жапырақтарына бергенде, жапырақтары арқылы сініп, биохимиялық алмасу реакцияларына қатысады); 3) тамшылатып суару (микроэлементтерді тамшылатып суару жүйесі арқылы жеміс-жидектерді өсіру өте тиімді, өйткені микроэлементтер өсімдіктің тамырына тікелей жеткізіледі) [47-48].

Бірінші бөлім қорытындысы

1. Диссертациялық жұмыстың әдеби шолу бөлімінде ауыл шаруалық саласындағы өсімдіктерге тыңайтқыштарды қолданудың қажеттілігі мен маңыздылығы жайында ақпараттар келтірілді. Минералды тыңайтқыштардың негізгі түрлерін құрайтын азотты, фосфорлы және калийқұрамдас тыңайтқыштардың қолдану саласына және көлеміне сипаттама берілді.

2. Еліміздегі фосфор өндірісінен шығатын қалдықтардың шамамен 30 млн. тоннасы Жамбыл облысында, ал 500 мың.тонна фосфорлы шламның Шымкент қаласында орналасқан бұрынғы фосфор зауытының аумағында жатқанын негізге ала отырып, жинақталған өндірістік қалдықтарды өндеудің әдістеріне және алынатын тыңайтқыштардың түрлеріне сипаттама берілді. Сонымен қатар, жинақталған техногенді қалдықтарды өндеудегі бірнеше авторлар еңбегіне қысқаша шолулар жасалынды.

3. Көмір өндірісінің нәтижесінде пайда болған Ленгір көмір қалдығының қоры 37200 мың.тоннаны құрайтындығы, оны қайта өндеудің қажеттілігі мен маңыздылығы жайында және өндеу әдістерінің технологиясы туралы авторлардың тың мәліметтері келтірілді.

4. Хелатты полимерқұрамдас микротыңайтқыштарды алушын әдістеріне шолу жасалынЫп, бірнеше авторлардың еңбегі қысқаша сипатталды. Ауылшаруашылық саласында биофортификациялау әдісінің маңыздылығы жайында тың мәліметтер келтірілген. Хелатты микротыңайтқыштарды өндіретін шетелдік және отандық түрлеріне және қолдану әдістемелері жайында мәліметтер келтірілді.

5. Әдеби шолу бөлімінің мәліметтерін талдай отырып, ауылшаруашылық өнімдерін өсіру кезінде еліміздегі жинақталған өндірістік қалдықтар негізінде алынатын минералды тыңайтқыштармен салыстырғанда, құрамымен сапасы және сінірімділігі жоғары болатын, ал нарықтық бағасы төмен болатын хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алушын технологиясын жасаудың қажеттілігімен маңыздылығы туындалады.

2 ЗЕРТТЕУ НЫСАНЫ ЖӘНЕ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРИ

2.1 Зерттеу нысаны

Зерттеу жұмыстары техногенді қалдықтар құрамынан тыңайтқыштық қасиеті бар қосылыстарды бөлу арқылы хелат түзуші органикалық қосылыстармен байланыстырып хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу бағытына қатысты жүргізілді.

Зерттеу нысаны ретінде Ленгір көмір кен қалдығы, «Қазфосфат» ЖШС-нің Жаңа-Жамбыл фосфор зауыты өндірісінің қалдығы-коттрельді шаң және хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алынды.

Ленгір көмір кен қалдығы - өте маңызды және бағалы органикалық минералды шикізаттарды қамтитын техногенді қалдық үйіндісі.

Коттрельді шаң - фосфор өндірісінде шикізатты өндеу кезінде электрсүзгіштерде пайда болатын шаң.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш - өсімдіктерге тыңайтқыштық қасиет беретін, топырақпен байланысқа түспейтін хелат түзуші-органикалық қаптамада болатын, макро- және микроэлементтер жиынтығы.

2.2 Талдаудың физика-химиялық әдістері

Электронды микроскопиялық талдау. Ленгір көмір қалдығының, коттрельді шаңның және хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың микроқұрылымдық және элементті-салмақтық зерттеулер (РЭМ JSM6490 LV маркалы JEOL) кескінді электронды микроскоп құрылғысында жүргізілді.

Коттрельді шаңның және көмір қалдығының құрылымдық қасиеттерін анықтау жұмыстары ИК-спектралды талдау PikeTechnologies фирмасының Miracle толық ішкі бейнесі бұзылған приставкалы Shimadzu IR Prestige-21 ИК-Фурье спектрометрінде жүзеге асырылды.

Зерттеу нысаны ретінде алынған заттардағы қосылыстардың фазалық құрамын анықтау жұмыстары ДРОН-3 қондырғысында, рентгеннограммалық ұғындыру ASTM картотекасы және Михеевтың рентгенограммалық анықтау жүйесі бойынша жүргізілді. Химиялық трансформациядан туындейтын термиялық әсерлер көбінесе зат массасының өзгеруімен жүргендіктен, зат құрамындағы қосылыстардың өзгеріске ұшырап, эндо- және экзоэффектілі құбылыстарды анықтау МЭМ дериваторграф қондырғысында анықталды.

Жүргізілген тәжірибе нәтижелерінің сенімділігі жалпылама мойындалған зерттеу әдістерімен қамтамасыз етілді. Фылыми зерттеулерді жүргізу барысында қазіргі заман талабындағы техника мен технологияның талаптарына жауап беретін тәжірибелік қондырғылардың жиынтығы колданылды.

2.3 Ленгір көмір қалдығын экстракциялау әдісі. Зертханалық жағдайда көмір қалдығын бөлшектерінің өлшемі 0,25мм құрайтын бөлігін

сынамаға 10г мөлшерін алып, көлемі 250см³ ыдысқа салып, оған көлемі 100 см³ болатын 5%-тік калий гидроксиді ерітіндісі құйылып, 2 сағат сулы моншада 80⁰С температурада қыздыру арқылы жүргізіледі. Алынған ерітіндіні 40⁰С дейін сұтып, сусpenзияны центрифугалау арқылы ерімеген көмір қалдығы және сүзінді алынады. Алынған сүзіндіні 5%-тік тұз қышқылымен тұндырылып, сүзіледі. Нәтижесінде гумин қышқылы және калий хлоридінің ерітіндісі алынды. Алынған гумин қышқылының пайыздық шығымы мына теңдеу арқылы анықталды:

$$W(\Gamma\zeta) = (m_1 - m_2) \cdot V \cdot 100 / V_1 \cdot m_3 \quad (1)$$

мұндағы, m_1 -кептірілген гумин қышқылының массасы, г; m_2 -гумин қышқылының золді қалдығының массасы, г; V -сілті ерітіндісінің жалпы көлемі, см³; V_1 - 100 см³ есептелініп алынған сілті ерітіндісінің көлемі, см³; m_3 - сынамаға алынған көмір қалдығының массасы, г.

Алынған гумин қышқылының пайыздық шығымы органикалық фаза шаққанда -44,44%, ал жалпы массаға шаққанда -22,77% құрайды. Қоныр және тас көмір қалдықтарын өндөу МЕСТ 9517-76 сәйкес, ал гумин қышқылдарын алУМЕСТ 9517-94 талаптарына сай жүргізіледі.

2.4 Коттрельді шанды ыдырату әдісі. Коттрельді шанды ыдырату үрдісі кезінде күкірт қышқылының судағы: 5%, 7,5%, 10%, 20%, 30%, 40% және 50%-дық ерітінділері дайындалды. Алынған ерітінділер арасынан қажетті ерітінді концентрациясын анықтау үшін коттрельді шанды ыдырату үрдісінің тәжірибелік жұмыстары жүргізілді.

Зертханалық жағдайда коттрельді шанды ыдырату кезінде алдын ала дайындалған күкірт қышқылының ерітінділерді қолданылып, қатты және сұйық фазалардың қатынасы K:C=1:1, 1:1,5, 1:2, 1:2,5 және 1:3,0 алынды. Үйдірату үрдісі кезінде температура 60-90⁰С аралығында және уақыт 60-120 аралығында арнайы термостатты ыдыста үздіксіз араластыру арқылы жүргізілді. Зерттеу жұмыстары кезінде үрдістің онтайлы технологиялық көрсеткіштері анықталды.

Тәжірибелік зерттеу жұмыстарының нәтижесінде түзілген фосфорқұрамас қосылыстың, яғни кальций монофосфатының құрамындағы фосфор оксидінің жалпы мөлшерін анықтаудың теңдеуі:

$$P_2O_5(\text{жалпы}) = m_1 * V_1 * 100 / m_2 * V_2 * 1000 \quad (2)$$

мұндағы, m_1 -өлшеуіш графиктен анықталған P₂O₅ массасы, мг; m_1 - сынамаға алынған масса, г; V_1 - өлшеуіш колбаның көлемі, мл; V_2 - талдауға алынған ерітіндінің көлемі, мл. Ерімей қалған тұнбаны өлшеудің теңдеуі:

$$E.T. = a * 100/g \quad (3)$$

мұндағы, а-кептірілген тұнбаның массасы, г; г- сынамаға алынған масса, г. Екі қайтара өлшегендегі нәтиженің ауытқуы 0,5% аспау керек. Фосфор оксидінің ерітіндігे өту үлесін анықтаудың тендеуі:

$$K_{\theta tu} = 100(P_2O_{5(\text{жалпы})} - P_2O_{5(\text{сұлы})}) * 100 / P_2O_{5(\text{котр.ш})} \quad (4)$$

мұндағы, $P_2O_{5(\text{жалпы})}$ -кальций монофосфаттағы жалпы үлесі, %;
 $P_2O_{5(\text{суда ерім.})}$ -кальций монофосфаттағы суда ерітілдік үлесі, %; $P_2O_{5(\text{котр.ш})}$ - коттрельді шаңдағы мөлшері, %.

Үдірау үрдісі кезінде 10%-тік күкірт қышқылының ерітіндісінде K:C = 1:2,5 қатынасында температураның 90°C , ал уақыт 120 минут мәнінде коттрельді шаңның ыдірау дәрежесі 80,4% жетіп, түзілген фосфорқұрамдас қосылыстағы $P_2O_{5(\text{жалпы})}$ -24,80% құрайтындығы анықталды.

Коттрельді шаңды ыдірату үрдісінде фосфор оксидінің мөлшерін, ерімеген қалдық мөлшерін анықтау жұмыстары МЕСТ 21560-82 талаптарына сәйкес жүргізілді. Сонымен қатар спектрофотометрлер көмегімен де анықталды.

Фосфорқұрамдас және гуматқұрамдас қосылыстарын алу үрдісінің тәжірибелік мәліметтері Павлюченко (5) тендеуімен өндөліп, үрдістің кинетикалық заңдылықтары зерттелінді, сонымен қатар белсенділік энергиясының мәні Аррениус (6) тендеулерімен есептелініп, химиялық реакцияның қай аймақта жүретіндігі анықталды.

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = K * T^{1/2} \quad (5) \quad K = A_0 * e^{-E/RT} \quad (6)$$

Зерттеу жұмыстарын жүргізуде барысында, яғни көмір қалдықтарын, коттрельді шаңды ыдірату және хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштарды алушың әдістері қарастырылды.

2.5 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу әдісі.

Зертханалық жағдайда көлемі 250 см^3 болатын үш мойынды колбаға 22,77%-тік калий гуматы көлемі 50 см^3 алынып, оған көлемі 50 см^3 фосфорқұрамдас қосылыс ($P_2O_{5(\text{жалпы})}$ -24,80%) құйылады. Қоспа 60°C температурада 60 минут үздіксіз араластырылып, нәтижесінде фосфор-гуматқұрамдас қосылыс алынады.

Алынған фосфор-гуматқұрамдас қосылысқа микроэлементтер ретінде, темір сульфатынан 2 мл, 2%-тік цинк сульфаты 2 мл, 1,5%-тік мыс сульфатынан 2 мл, 2,5%-тік аммоний сульфатынан 3 мл және 0,2%-тік органикалық хелат түзуші полиакрилнитрил (ЭППАН) 2 мл қосылады да, үрдістің температурасын 60°C үздіксіз 30 минут араласып, нәтижесінде хелатты полимерқұрамдас микротыңайтқыш алынды.

Бастапқы шикізаттарды және алынған дайын өнімдердің химиялық құрамымен қасиеттерін анықтауда сенімді, әрі заманауи физика-химиялық талдау әдістері қолданылды.

3 ФОСФОР-ГУМАТҚҰРАМДАС ҚОСЫЛЫСТАР АЛУДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРИ

3.1 Коттрельді шаңның түзілуу механизмі және физика-химиялық талдау әдістері

Фосфорды электротермиялық өндөу барысында [49] пештен шығатын газдардың мөлшері- $200 \text{ г}/\text{см}^3$ дейін құрайтын қатты бөлшектер шаң түрінде болады. Фосфорлы пештің әртүрлі зонасында үрдістердің жүруіне байланысты шаңның түзілуі пайда болады. Оларға:

- газ ағындағы механикалық қосындылар;
- тез қайнайтын шихталы компоненттердің буының конденсациялану нәтижесінде шандардың түзілуі;
- газды фазадағы химиялық үрдістердің кезінде қатты бөлшектердің шаң түрінде пайда болуы;
- шихта қабатында газдардың сүзілуі және конденсацияның айдама үрдісінде түзілуі. Соңғы үрдіс шаңның мөлшерін азайтуға бағытталған. Дегенмен үрдістерді талдау және шаңның түзілуу денгейін 4-кестеде көрсетілген.

Кесте - 4 Пешті газдардағы шаңның дисперстік құрамы

Бөлшектің өлшемі, мкм	Массалық үлесі, %	Механикалық қосындылардың массалық үлесі, %	Бөлшектің өлшемі, мкм	Массалық үлесі, %	Механикалық қосындылардың массалық үлесі, %
0,5	5	0,0	20,0	5,0	0,8
1,0	10	0,0	30,0	3,0	1,0
3,0	20	0,0	50,0	2,0	1,0
5,0	22	0,0	100,0	1,0	1,0
8,0	20	0,1	150,0	1,0	1,0
12,0	10	0,4	200,0	1,0	1,0

4-кесте мәліметтерінен коттрельді шаңның 90%, яғни бөлшектердің өлшемі 20 мкм-ден кіші өлшемдердің құрайтын белгілі болды, ал механикалық қосындылардың қалған аз 10%, келесідей жағдайлармен түсіндіріледі: біріншіден пеш ішіндегі шихта үстінен өтетін газдың жылдамдығы $0,035 \text{ м}/\text{с}$ өте аз, сол себепті пештің бір бөлігі тұндыру камерасы болып саналады. Екіншіден пештің 1-ші зонасының биіктігі 2,5м құрап, біркелкілігі 36-39% болып, реакциялық газды сүзу зонасы болып табылады. Көрсетілген мәліметтерге сәйкес коттрельді шаңның 9/10 бөлігін өлшемдері 20 мкм дейін болатын бөлшектер құрайтын болса, ал қалған бөлігін 1/10 бөлігін 30 мкм-ден 50 мкм дейін бөлшектердің құрайтындығы белгілі болды. Фосфор өндірісінде фосфоритті пеште электротермиялық балқыту кезіндегі әртүрлі температурада фосфорит түйіршегінен, фосфорит

қалдығынан және агломераттан түзілетін шаңның химиялық құрамы 5-кестеде көрсетілген.

Кесте - 5 Фосфоритті пеште әлтертермиялық балқыту кезіндегі түзілетін шаңның химиялық құрамы

Массалық үлесі, %	Фосфорит түйіршегі	Фосфорит қалдығы	Агломерат
	1170-1370 К	670-770 К	1470-1570 К
P ₂ O ₅	21,7	19,6	33,0
SiO ₂	28,1	35,0	24
CaO	10,1	15,2	10,4
MgO	2,3	6,1	1,6
Fe ₂ O ₃	1,0	0,7	1,0
Al ₂ O ₃	1,7	2,0	3,1
Na ₂ O	5,2	1,8	3,2
K ₂ O	20,7	10,4	16,1
F	2,3	2,6	4,7
P ₂ O ₅ /CaO	2,1	1,29	3,17
P ₂ O ₅ /SiO ₂	1,57	2,30	2,30

5-кесте мәліметтерінен шаң сілтілік металдардың оксидтері (K₂O), кремний оксидімен және фосфаттармен қанығатындығын көрсетеді. Шаңдағы SiO₂/CaO қатынасы шихтаның қышқылдық модульдің 0,85-тен 2,30 дейін жетеді. Фосфориттердің ылғалдылығы шаңның түзілу үрдісінің оңтайлы болуына тікелей байланысты болады.

Коттрельді шаңның құрамындағы бей органикалық қосылыстардың болуы мен олардың аралық байланыстарын анықтау үшін дифференциалды термиялық талдау (ДТТ) әдістері жүргізіліп, нәтижелері 2-суретте көрсетілген.

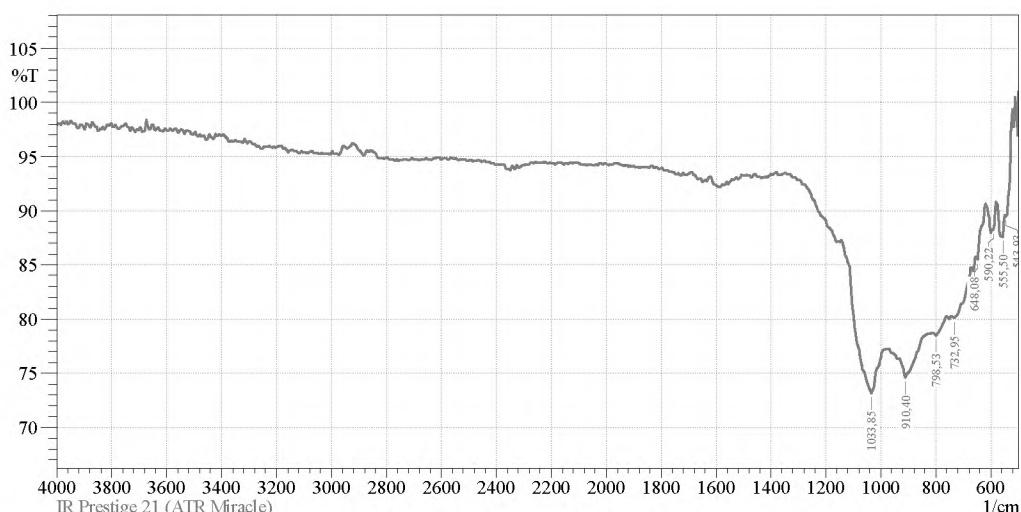


Сурет - 2 Коттрельді шаңның дериватограммалық кескіні

2-суретте коттрельді шаңның дифференциалды-термиялық талдау нәтижесінен, интенсивті емес, эндоэффектілі қисықтардың 150°C және 500°C аралықтарда сипатталатынын көрсетеді. Бірінші 150°C байқалатын эндоэффект беттік және гидраттық ылғалдылықтың жойылуын сипаттайды. Ал 500°C кезінде қалған кристаллогидраттық ылғалдардың ұшыымен сипатталады.

Дифференциалды-термиялық талдаудың қисықтары 370°C және 600°C аралықтары екі экзоэффектін көрсетеді. Олардың ішідегі 370°C кезінде аз мөлшердегі бос фосфордың тотығуын сипаттайды, ал 350°C жоғары және 600°C аралығында фосфорқұрамдас қосылыстардың ыдырауымен сипаталады.

Коттрельді шаңның құрамындағы қосылыстарды және олардың арасындағы функционалдық байланыстарды анықтау үшін, алынған сынамаларды ИК-Фурье спектрометр қондырғысында жүргізілген талдау жұмыстарының нәтижелері 3-суретте көрсетілген.



Сурет - 3 Коттрельді шаңның ИК-спектрлік қисығы

3-суреттегі коттрельді шаңның ИК-спектрлік қисығынан, спектрлердің әртүрлі толқын ұзындықтарының жұтылуының сипатамасы:

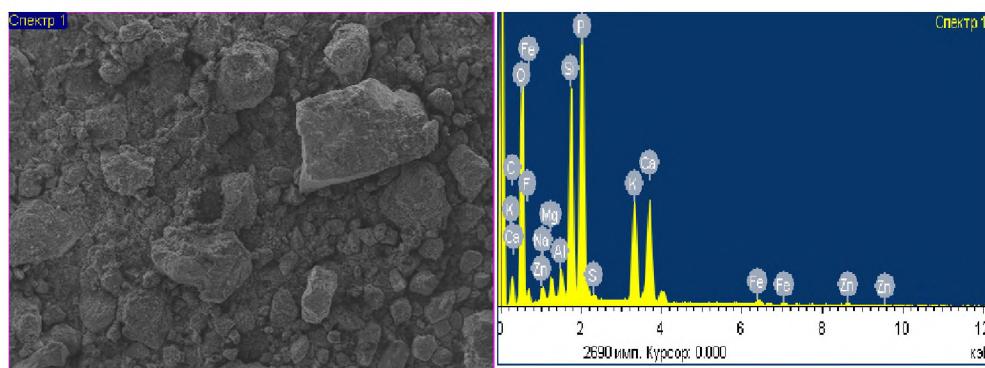
- спектрдің толқын ұзындықтарының $1090\text{-}1020$ ($1033,8$) cm^{-1} жұтылу аралығы силикатты қосылыстардың арасындағы валенттілік байланыстардың Si-O-Si және Si-O-C, сонымен қатар жұтылудың $1100\text{-}950$ ($1033,8$) cm^{-1} аралығы фосфорлы қосылыстарды сипаттайды.

- спектрдің интенсивті толқын ұзындығының жұтылу аралығы $910,4\text{cm}^{-1}$ фосфорқұрамдас қосылыстармен фтор (P-F) арасындағы байланыстарды анықтайды.

- спектрдің аз интенсивті толқын ұзындықтарының $840\text{-}600$ ($798,53\text{-}732,9\text{-}648,08$) cm^{-1} аралығы фосфорқұрамдас қосылыстармен күкірт (P=S) арасындағы байланыстарды айқындайды.

- спектр толқындарының 800-500 (590,2-555,5-543,1) см^{-1} аралықтарда жұтылуы Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{+2} металдарың және олардың кремниймен оттектік байланыс арқылы түзетіндігін сипаттайды.

Коттрельді шаңның сынаамаларына жүргізілген ИК-спектрлік талдау нәтижелерінен, шаң құрамында бейорганикалық заттарға сәйкес келетін функционалдық топтардың бар екендігі анықталды. Коттрельді шаңның құрамындағы элементтердің үлесін анықтау үшін кескінді электронды микроскоппен (JSM-64901 V, Jeol. Жапония) талдау жасалынып, нәтижелері 4-суретпен 6-кестеде көрсетілген.



Сурет - 4 Коттрельді шаңның микроструктуралық кескіні

4-суреттегі коттрельді шаңның микроструктуралық кескінінен жазықтықтың беті жалғаспаған минералдардың жарықтары мен шытынауларынан сипатталады. Негізгі минералологиялық фазалардың үлгісін, түссіз пластинкалы кристалды құрылымдары бар кремнийлі-фосфаттар мен кремнийлі-фтор-фосфатты қосылыштарды құрайтыны белгілі болды.

Кесте - 6 Коттрельді шаңның элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтері	Оксидке есептегендегі үлесі, %
O	42,11	-	-
C	17,70	-	-
P	13,45	P_2O_5	30,8
Si	7,31	SiO_2	15,7
Ca	6,35	CaO	8,89
K	5,91	K_2O	7,12
F	2,99	-	-
Al	1,25	Al_2O_3	2,36
Mg	0,91	MgO	1,56
Na	0,84	Na_2O	1,13
Fe	0,60	Fe_2O_3	0,85
S	0,58	-	-

6-кестенің мәліметтеріне қарап, коттрельді шаңың әлементтік құрамын негізінен көміртек, фосфор және кремний қосылыстар құрайтыны анықталды. Сонымен қатар екінші орында кальций, калий және фтор қосылыстарының минералдары құрайды да, аз мөлшерде алюминий, магний, темір, натрий, мырыш және күкірт қосылыстарының қоспалары толықтырады. Коттрельді шаңың құрамындағы фосфор оксидінің мөлшері 30-31% құрайды, бұл көрсеткіш негізінде фосфорқұрамдас компонент ретінде қолдануға жеткілікті.

Коттрельді шаңың құрамын және бейметал оксидтерінің жалпы, сінімділігі және сулы ортада еру мөлшерін анықтау үшін аналитикалық химияның сандық және сапалық талдаудың әдістерін пайдалана отырып, 2%-тік лимон қышқылы және 0,2M Трилон Б ерітінділерін қолдану арқылы анықталды. Зерттеу жұмыстарының нәтижелері 7-кестеде көрсетілген.

Кесте - 7 Коттрельді шаңың химиялық құрамы

Атауы	P ₂ O ₅ жалпы	P ₂ O ₅ сін.	P ₂ O ₅ суда ерімтал	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	F ⁻
Коттрель шаңы, %	30,80	18,72	2,4	10,6	2,79	1,12	2,37	15,7	2,8

7-кестенің мәліметтерінде фосфор оксидінің жалпы-30,80% және сінірімділігі-18,72% құрайды, ал фосфор оксидінің суда ерімталдығы-2,4% құрайтындығы анықталды.

$$W = P_2O_5(\text{сін.})/P_2O_5(\text{жалпы}) * 100\% = (18,72/30,80) * 100\% = 60,78\% \quad (12)$$

$$W = P_2O_5(\text{сулы})/P_2O_5(\text{жалпы}) * 100\% = (2,4/30,80) * 100\% = 7,78\% \quad (13)$$

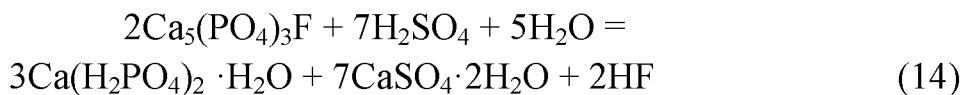
Өрнектелген формулалар нәтижесінен фосфор оксидінің сінімділігі жалпы үлестің -60,78 %, ал сулы ортада ерігіштігі -7,78% құрайтындығы белгілі болды. Фосфор оксидінің сінірімділігі -60,78% болуы, коттрельді шаңды фосфорқұрамдас компонент ретінде қолдануға болатындығы анықталды.

3.2 Коттрельді шаңың ыдырау үрдісі

Фосфор өндірісінің қалдығы-коттрельді шаң қышқылдық ортада жақсы ыдырайды, оған бірнеше ғалымдардың жасаған ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелері дәлел бола алады. Күкірт қышқылының ерітіндісінде коттрельді шаңды ыдырауы қышқылдың шоғырына тікелей байланысты. Сондықтан еріткіш ретінде бейорганикалық қышқылдардың

ішінен бағасы тұз және азот қышқылдарымен салыстырғанда төмен болатын күкірт қышқылы алынды.

Коттрельді шаң химиялық құрамы жағынан бірнеше элементтермен минералдардан тұратындықтан күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісі сатылап жүреді. Коттрельді шаңның күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісін келесі тендеу арқылы жазуымызға болады:



Коттрельді шаңның құрамындағы қоспалар, яғни натрий, калий және кальций фосфатты минералдардың ыдырау үрдісін келесі тендеулермен өрнектейміз:



Коттрельді шаңның күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау кезінде түзілген фосфорқұрамас қосылыстың, яғни кальций монофосфатының құрамындағы фосфор оксидінін анықтау МЕСТ 21560-82 сәйкес жүргізілді.

Коттрельді шаңды күкірт қышқылының судағы: 5%, 7,5%, 10%, 20%, 30%, 40% және 50%-дық ерітінділерімен ыдырау үрдісін 60°C температурада үздіксіз 60 минут арапастыру арқылы тәжірибелік жұмыстар жүргізіліп, нәтижелері 8-кестеде келтірілген.

Кесте - 8 Коттрельді шаңның тұракты температура мен уақыт кезіндегі ерітінділердегі ыдырау дәрежесі

№	Күкірт қышқылының ерітіндісі, %	Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесі α, %	P ₂ O ₅ (мкф) жалпы мөлшері, %
1	5	28	4,25
2	7,5	40	10,2
3	10	51	14,2
4	20	65	18,4
5	30	77	22,9
6	40	85	26,3
7	50	96	29,8

8-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, коттрельді шаңды ыдырату үрдісінде еріткіштің шоғыры жоғарыланған сайын ыдырау дәрежесінің артатыны көрініп тұр. Дегенмен еріткіштің шоғыры жоғары болған сайын, оның үрдіске кететін шығыны да көбейеді. Ал ол өз кезегінде алынатын өнімнің өзіндік құнын жоғарылатып жібереді. Сонымен катар еріткіштің

шоғыры жоғары болған сайын коттрельді шаңның құрамындағы барлық қосылыштардың ыдырау үрдісі жүріп, нәтижесінде алынатын фосфорқұрамдас қосылыштың құрамында қоспалардың үлесі көбейіп кетеді.

Ол қоспаларды бөлу үшін тағыда қосымша үрдістердің жүргізуге тұра келеді және қосымша химиялық реагенттердің қолданылуына әкеп соғады. Сол себепті коттрельді шанды толық ыдыратудың қажеттілігі жоқ, осыған орай шоғыры жоғары күкірт қышқылының ерітіндісін қолданудың қажеттілігі аса маңызды емес. Күкірт қышқылының шоғыры 10% кезінде, ыдырау дәрежесі 51% дейін жеткені көрініп тұр. Демек үрдістегі температура, уақыт және реакцияға түсетін заттардың қатынасын өзгерту арқылы коттрельді шанды ыдырату дәрежесін 80% дейін жеткізу көзделді.

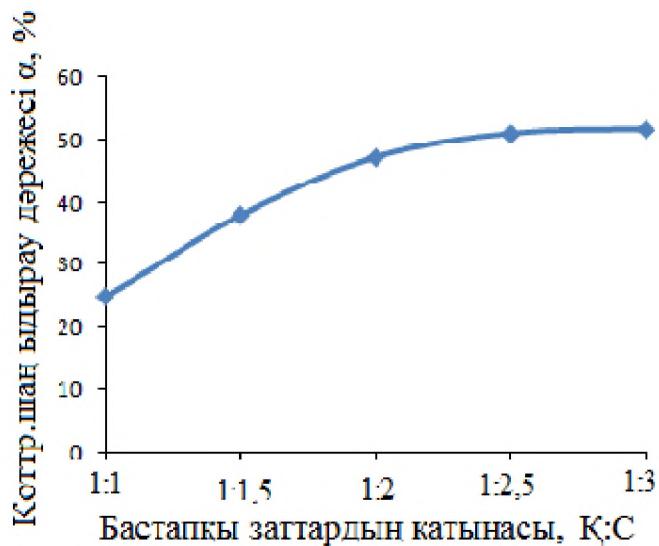
3.2.1 Коттрельді шаңның ыдырауының еріткіш шоғырына тәуелділігі

Коттрельді шанды ыдырату үрдісінде бастапқы заттар қатынасын әртүрлі қатынаста өзгерту арқылы тәжірибелік жұмыстар жүргізілді. Химиялық талдау жұмыстарының нәтижесінде коттрельді шаңның ыдыраған және ерімеген тұнбадағы фосфор оксидінің жалпы үлесінің мөлшері анықталып, нәтижелері 9-кестеде көрсетілген.

Кесте - 9 Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесі және P_2O_5 ерітіндімен тұнбадағы жалпы мөлшері

№	Еритін затпен және еріткіштің қатынасы	P_2O_5 (ерітінді) жалпы мөлшері, %	P_2O_5 (тұнба) жалпы мөлшері, %	Коттр.шаң ыдырау дәрежесі α, %
1	1,0:1,0	8,27	23,43	25,0
2	1,0:1,5	11,23	21,68	38,0
3	1,0:2,0	13,67	19,03	47,2
4	1,0:2,5	14,23	16,42	51,0
5	1,0:3,0	14,44	15,77	51,8

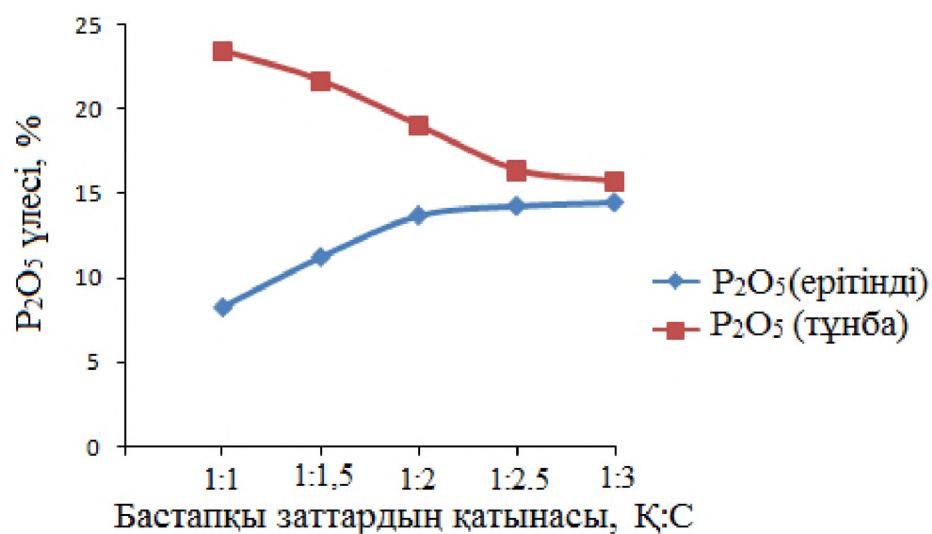
9-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, тұрақты $T = 60 ^\circ C$ температурада, $t=60$ минут үздіксіз араластыру барысында күкірт қышқылының ерітіндісінің көлемі 1:2,5 қатынасқа дейін арттырғанда коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің -51% дейін артқаны анықталды. Ары қарай күкірт қышқылының ерітіндісінің шоғырын арттырудың қажеттілігі жоқ, себебі ыдырау дәрежесінің мәні айтартықтай жоғары емес және коттрельді шаңның құрамындағы басқада заттардың ыдырауының жоғарлауы нәтижесінде алынатын фосфорқұрамдас қосылыштың құрамында қоспалардың үлесінің жоғарылауына әкеп соғады. Күкірт қышқылының шоғырының артуына сәйкес коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің тәуелділігі 5-суретте көрсетілген.



Сурет - 5 Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің бастапқы заттар қатынасына тәуелділігі

5-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, коттрельді шаңның күкірт қышқылы ерітіндісінде ыдырау үрдісінде қышқылдың шоғырының өзгеруіне қарай, коттрельдің шаңның ыдырау дәрежесі 51% дейін артқаны анықталды. Еріткішпен еритін заттың массалық қатынасы 1:2,5 онтайлы көрсеткіш болып табылады, себебі еріткіштің шоғырын жоғарылатқан сайын басқада қажет емес қосылыстардың ыдырау үрдісі жүріп, алынатын ерітіндідегі қоспалардың үлесі көбейіп кетуі мүмкін.

Алынған ерітіндідегі және ерімеген тұнбадағы фосфор оксидінің жалпы мөлшерінің бастапқы заттар қатынасының өзгеруіне тәуелділігі 6-суретте көрсетілген.



Сурет – 6 P₂O₅ ерітіндімен тұнбадағы жалпы мөлшерінің бастапқы заттардың қатынасының өзгеруіне тәуелділігі

6-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, күкірт қышқылының ерітіндісінде коттрельді шанды ыдырату үрдісінде бастапқы заттардың қатынасы 1:1-ден 1:2,5-қа өзгерген сайын ерітіндідегі фосфор оксидінің жалпы мөлшерінің артуы байқалады, ал ерімеген тұнбадағы мөлшерінің кемитіндігі белгілі болды.

3.2.2 Коттрельді шаңның ыдырауының температураға тәуелділігі

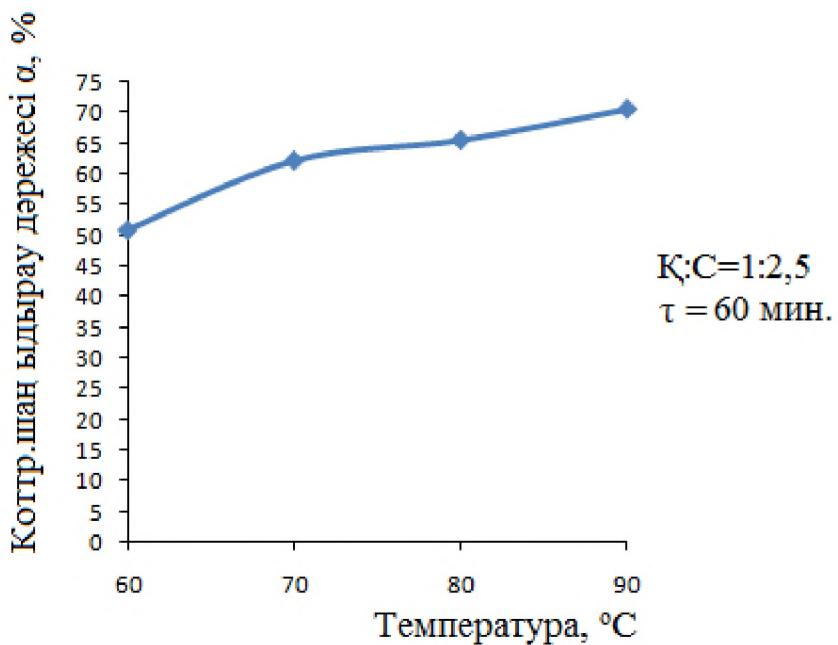
Коттрельді шанды ыдырату үрдісінде температура мәнін өзгерту арқылы бірнеше тәжірибелік жұмыстар жүргізілді. Жасалынған тәжірибелік жұмыстардың нәтижесінде ерітіндімен және ерімеген тұнбадағы фосфор оксидінің жалпы үлесі есептелініп, мәндері 10-кестеде көрсетілген.

Кесте -10 Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесі және P_2O_5 ерітіндімен тұнбадағы жалпы мөлшері температураға тәуелділігі

№	Температура, °C	P_2O_5 ерітіндідегі жалпы мөлшері, %	P_2O_5 тұнбадағы жалпы мөлшері, %	Коттрель шаңы ыдырау дәрежесі α, %
1	60	14,23	23,43	51,0
2	70	16,68	16,53	62,2
3	80	18,13	14,58	65,5
4	90	18,45	14,26	70,5

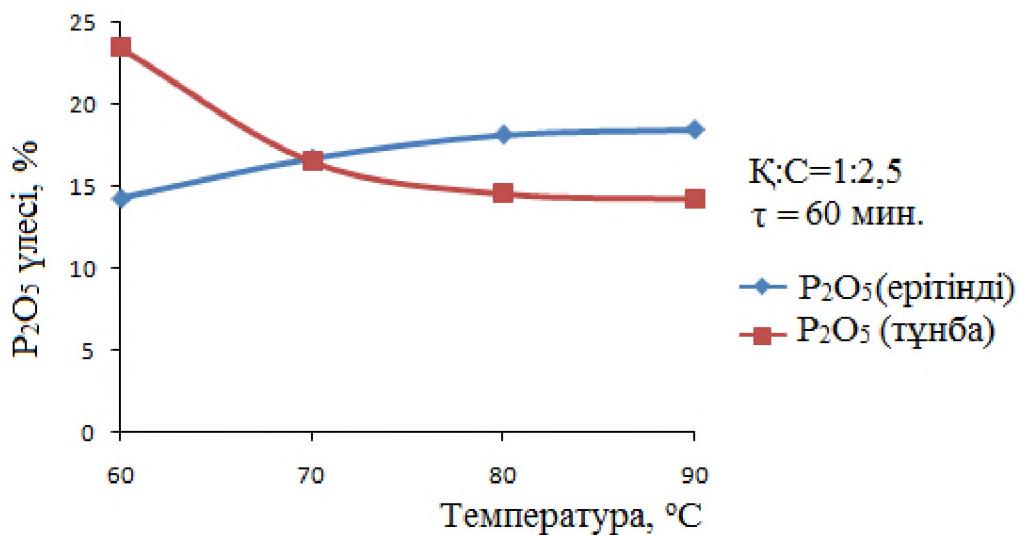
10-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, күкірт қышқылының көлемі мен уақыт мәндері тұрақты кезінде үрдістегі температуралы 60°C-тан 90°C-қа дейін арттырған кезде коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің 70,5% -ға дейін артатыны анықталды және ерітіндімен тұнбадағы фосфор оксидінің жалпы мөлшері есептелінді. Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің температураға тәуелділігі 7-суретте көрсетілген.

Төменде көрсетілген 7-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, коттрельді шаңның күкірт қышқылы ерітіндісінде ыдырау үрдісінде температуралы 90°C-қа көтеру арқылы коттрельдің шаңның ыдырау дәрежесі 70,5% дейін артқаны анықталды. Температуралы одан ары жоғарлатқан сайын коттрельді шаңның құрамындағы басқада қосылыстардың ыдырау үрдісі жүріп, соның есебінен алынатын ерітіндідегі қоспалардың үлесі көбейіп кетуі мүмкін. Сондықтан ыдырату үрдісі үшін температуралың 90°C мәні оңтайлы көрсеткіш ретінде қабылданды.



Сурет – 7 Коттрельді шандың ыдырау дәрежесінің температураға тәуелділігі

Алынған қосылыстағы және ерімеген тұнбадағы фосфор оксидінің жалпы мөлшерінің температура өзгерісіне тәуелділігі 8-суретте көрсетілген.



Сурет – 8 P₂O₅ ерітіндімен тұнбадағы жалпы мөлшерінің температураға тәуелділігі

8-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, күкірт қышқылының ерітіндісінде коттрельді шанды ыдырату үрдісінде температуранның 60°C-тан 90°C-қа дейін арттырған сайын ерітіндідегі фосфор оксидінің жалпы мөлшері көбейеді, ал ерімеген тұнбадағы фосфор оксидінің жалпы мөлшері азайды.

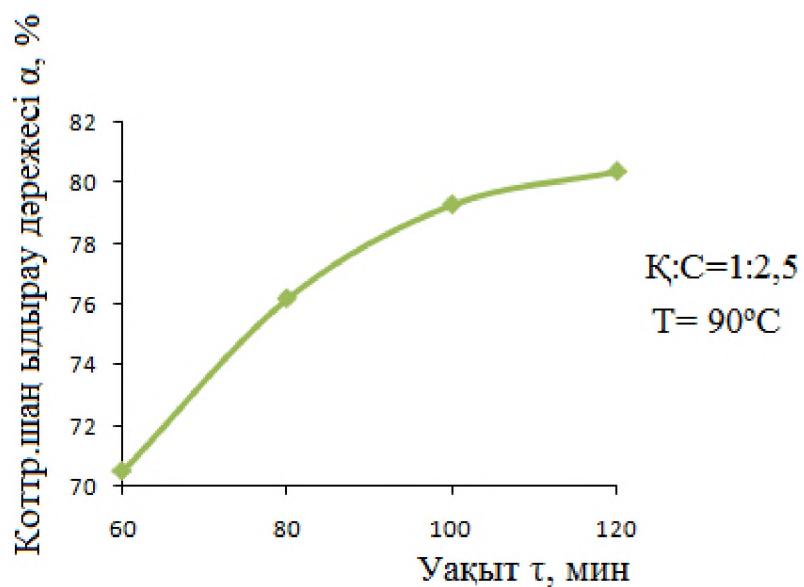
3.2.3 Коттрельді шаңның ыдырауының уақытқа тәуелділігі

Коттрельді шаңды ыдырату үрдісінде уақыт мәнін өзгерту арқылы бірнеше тәжірибелік жұмыстар жүргізілді. Жасалынған тәжірибелік жұмыстардың нәтижесінде ерітіндімен және ерімеген тұнбадағы фосфор оксидінің жалпы үлесі есептелініп, мәндері 11-кестеде көрсетілген.

Кесте - 11 Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесі және P_2O_5 ерітіндімен тұнбадағы жалпы мөлшері уақытқа тәуелділігі

№	Уақыт, мин	P_2O_5 ерітіндідегі жалпы мөлшері, %	P_2O_5 тұнбадағы жалпы мөлшері, %	Коттрелді шаңның ыдырау дәрежесі α , %
1	60	18,45	14,24	70,5
2	80	23,34	9,37	76,2
3	100	24,25	8,45	78,3
4	120	24,80	7,90	80,4

11-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, күкірт қышқылының көлемімен температура тұрақты кезінде үрдістегі уақытты 60 минуттан 120 минутқа дейін өзгергенде коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің 80,4 -ға дейін өскені белгілі болды. Уақыт өзгерісіне сәйкес күкірт қышқылында ыдыраған коттрельді шаңның еру дәрежесінің мөлшері еріген 9-суретте көрсетілген.

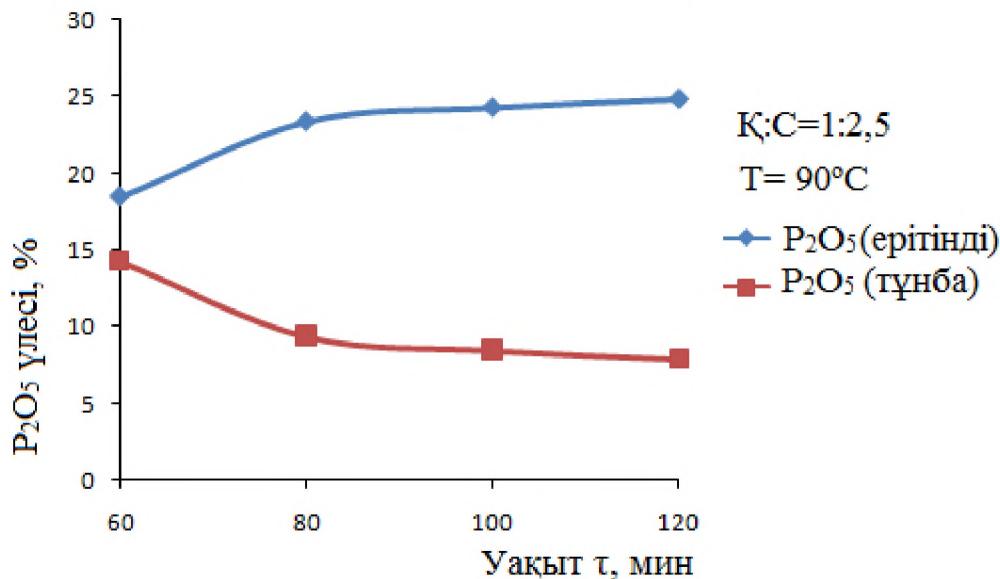


Сурет - 9 Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

9-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, коттрельді шаңның күкірт қышқылы ерітіндісінде ыдырау үрдісінде үрдістегі уақытты ұзартқан сайын коттрельдің шаңның ыдырау дәрежесінің артқаны анықталды. Үрдістегі

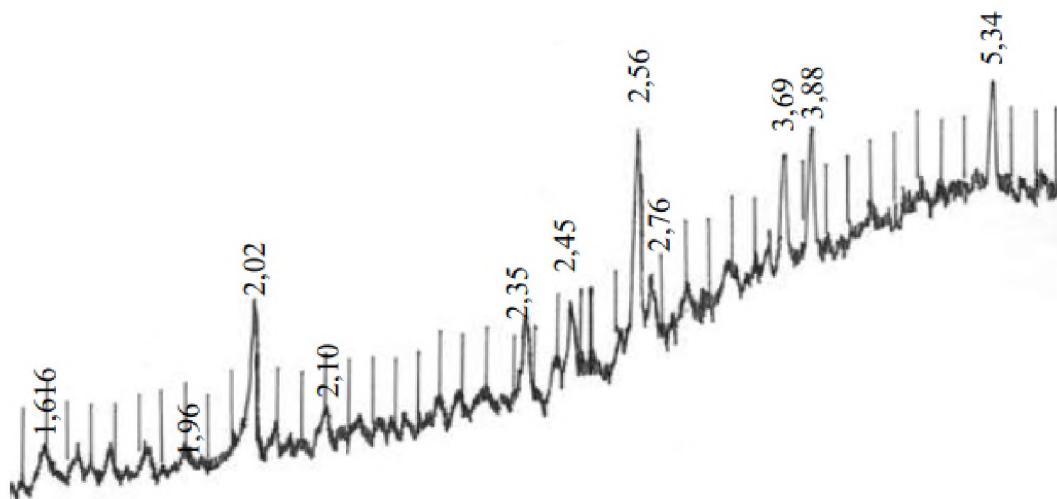
уақыттың мәнін жоғарлатқан сайын коттрельді ыдырату дәрежесі ұтымды көрсеткіштермен сипатталмайды, сондыктан үрдіс үшін 120 минут жеткілікті

Алынған ерітіндідегі және ерімеген тұнбадағы фосфор оксидінің жалпы мөлшерінің уақыт өзгерісіне тәуелділігі 10-суретте көрсетілген.



Сурет – 10 P_2O_5 жалпы мөлшерінің уақытқа тәуелділігі

10-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, күкірт қышқылының ерітіндісінде коттрельді шанды ыдырату үрдісінде уақыт созылған сайын ерітіндідегі фосфор оксидінің жалпы мөлшері артады, ал ерімеген тұнбадағы фосфор оксидінің жалпы мөлшері кемиді. Үрдістің уақытын ары қарай созудың қажеттілігі жоқ, себебі коттрельді шаң құрамындағы фосфор оксидінің ерітіндіге өткен жалпы мөлшері азайып, тұнбадағы мөлшері де үлкен өзгерістермен сипатталмайды. Коттрельді шанды ыдырау нәтижесінде түзілген фосфорқұрамдас кальций монофосфаттың фазалық құрамына жасалынған рентген-фазалық талдаудың нәтижесі 11-суретте көрсетілген.

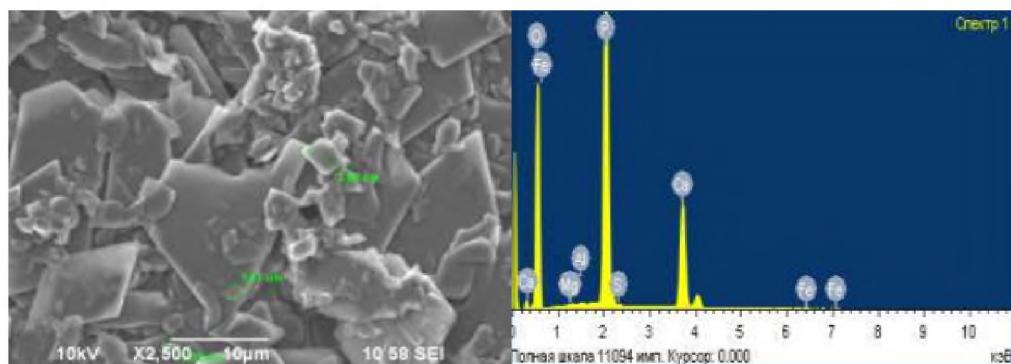


Сурет - 11 Кальций монофосфаттың рентгенограммасы

11-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, калий монофосфаттың құрамынан төмендегі фазалық құрамдар көрсетілген. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $d\backslash n=3,88-3,69-1,616\text{\AA}^\circ$. Түзілген кальций монофосфаттың элементтік құрамын анықтау үшін кескінді электронды микроскоппен (JSM-64901 V, Jeol.) талдау жасалынып, нәтижелері 12-суретпен 12-кестеде көрсетілген.

Кесте - 12 Кальций монофосфаттың элементтік құрамы

Элемент	Mg	Al	P	S	Ca	Na	Fe
массалық үлесі, %	0,04	0,25	11,45	0,08	8,05	-	0,6



Сурет - 12 Кальций монофосфаттың микроструктуралық кескіні

12-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, түзілген кальций монофосфаттың микроструктуралық кескінінде кристалдық құрылымның түзілгені сипатталған. Қосылыс құрамында кальций, фосфордың және аз мөлшерде магний, темір, алюминий бар екендігі анықталды.

3.3 Ленгір қемір қалдығының пайда болуы және физика-химиялық талдау әдістері

1869 жылы орыс ғалымы А.С. Татариновтың экспедициясы кезінде пайдалы қазбаларды табу және зерттеу барысында Ленгір қемір кені ашылған болатын. Ол өзінің ғылыми-зерттеу жұмыстары барысында, қемір кеніндегі пластардың жоғалуы байланысты толық зерттей алмағандығын айтады. Кейінен төңкеріс жылдарының алдында кен орнын зерттеу жұмыстары Түркістан кооперативінің инженерлері жалғастырды.

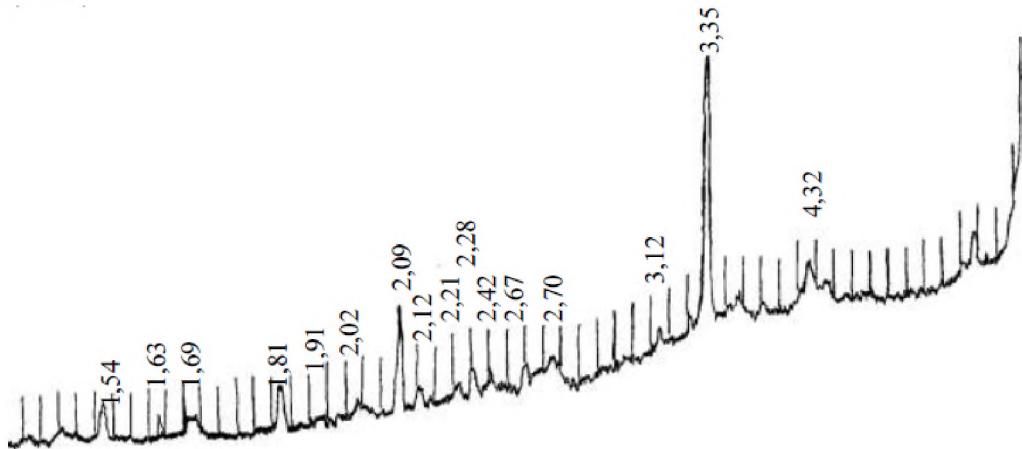
Түркістан ғылыми экспедициясының кезекті зерттеу жұмыстары кезінде А.С. Татаринов кіші «Бөген» өзенінің бойынан «қара қемірдің жылтырап, қалың қабатты пласттардан, құрамында жақсы сақталған органикалық және минералды заттардан тұратындығын» жазды. Осындағы қасиеттері бар қемір кеніштерінің Англия және Бельгия елдерінде бар екендігін айта кетті [50].

Кеңес одағы кезіндегі «Үшінші бесжылдық» жоспарына сәйкес, елде индустрияландыруды дамыту мақсатында қазба байлықтарды өндіретін өндіріс орындарының қарқындылығын жоғарылатты. Жоспар нәтижесінде

1940 жылы көмір өндіру көлемі 1937 жылмен салыстырғанда 1,65 пайызға, ал Ленгір көмір кенінде өндіріс көлемі 2,4 есеге дейін артты [50].

Ленгір көмір кен өндірісінің қалдықтары-өте маңызды және бағалы органикалық минералды шикізаттарды қамтитын техногенді қалдық үйіндісі болып табылады. Ленгір көмір кен орнының қалдығы – кеңестік дәуірдегі бес жылдық жоспар кезінде жергілікті энергетикалық көмірді өндіру кезінде жинақталған көп тонналы баласт болып табылады. Көмір өндеу өндірісінің нәтижесінде Қазақстанда 6 млн.тоннада асатын көмір қалдықтарының үйіндісі қалыптасты, ал Ленгір көмір кен орнында 33956 мың.тонна, 3244 мың.тонна баланстағы қорымен жалпы 37 200 мың.тонна қалдықтар үйіндісін құрайды [51].

Көмір қалдығының құрамындағы ұсақ тәрізді бөлшектердің үлесі шамамен 47% құрайды. Ленгір көмір қалдығының физика-химиялық зерттеу барысында, оның салмағы -0,67 кг/дм болса, ал меншікті салмағы -0,57 кг/дм құрайтындығы анықталды. Көмір қалдығының құрамындағы қосылыстарды және олардың арасындағы құрылымдық байланыстарды анықтау үшін, рентген-фазалық талдау әдісі қолданылып, нәтижелері 13-суретте көрсетілген.



Сурет -13 Ленгір көмір қалдығының ренгенограммасы

13-суреттегі рентген-фазалық талдау нәтижелерінен интенсивті қисықтардың $d_{\text{н}}=3,35-2,12-2,02-1,69 \text{ } \text{\AA}$ мәндері көміртегі қосылыстарына, ал өлшемдері $d_{\text{н}}=4,32-3,37-2,45-2,28-2,12-1,81-1,53 \text{ } \text{\AA}$ мәндері кремний SiO_2 қосылыстарына сәйкес келетіндігін көрсетеді. Сонымен қатар $d_{\text{н}}=3,12-2,70-2,42-2,21-1,91-1,63-1,56 \text{ } \text{\AA}$ қисықтары FeS_2 пирит қосылыстардың бар екендігін, ал аз интенсивті қисықтардың өлшемдері $d_{\text{н}}=2,09-2,14-2,67-1,92-1,72-1,62 \text{ } \text{\AA}$ FeS пирротин қосылыстарына сәйкес келетіндігін көрсетеді.

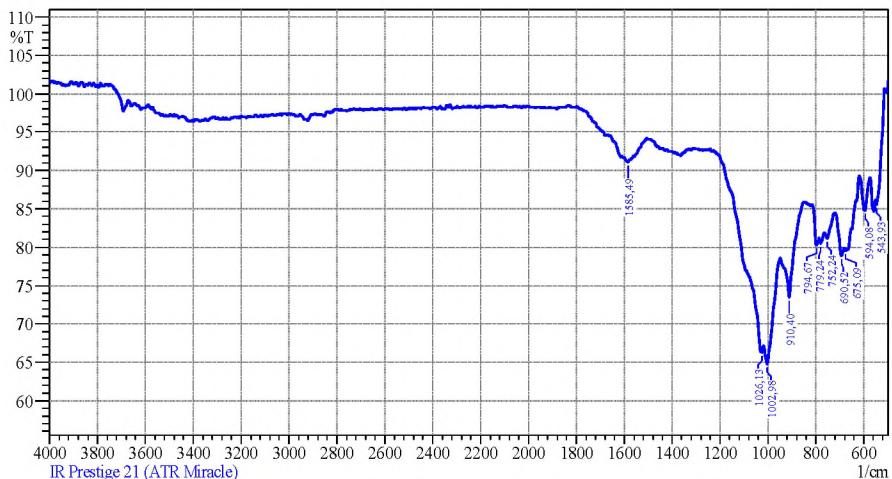
Ленгір көмір қалдығының құрамындағы бейорганикалық қосылыстардың болуы мен олардың аралық байланыстарын анықтау үшін дифференциалды термиялық талдау (ДТТ) жұмыстары (14-сурет) жүргізілді.



Сурет -14 Ленгір көмір қалдығының дериватограммасы

14-суретте дифференциалды-термиялық талдаудың (ДТТ) қисықтары 150°C , 350°C және 550°C үш эндоэффектілік сипатқа ие. Ал 130°C кезінде кристаллогидраттық ылғалдың жоғалуын көрсетеді, ал 340°C және 550°C аралығында темір және магний қосылыстарының ұшын айқындайды. Дифференциалды-термиялық талдаудың 225°C , 430°C және 670°C экзоэффектілі көрсеткіштерінде темірдің күкіртті қосылыстарының және металдардың сульфаттық қоспаларының жану реакцияларын сипаттайды.

Ленгір көмір қалдығының құрамындағы қосылыстарды және олардың арасындағы функционалдық байланыстарды анықтау үшін, алынған сынаамаларды ИК-Фурье спектрометр қондырғысында талдау жұмыстары жүргізіліп, нәтижелері 15-суретте көрсетілген.

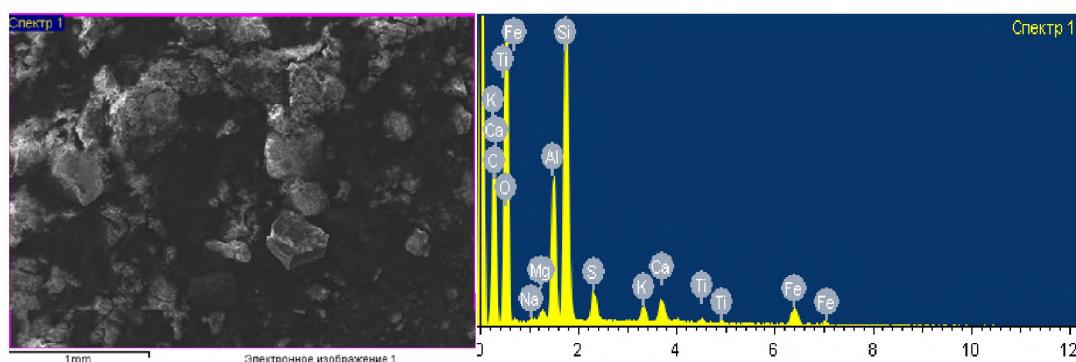


Сурет -15 Ленгір көмір қалдығының ИК-спектрі

15-суреттегі көмір қалдығының ИК-спектрлік толқын жолақтардың жүтүлүгі графигін талдай келе, келесідей функционалдық топтар анықталды:

- аз интенсивті спектрлік жұтылудың $1585,5 \text{ см}^{-1}$ мәндері, натрийқұрамдас карбоксиді органикалық топтарға $\text{C}-\text{O}\text{Na}$ сәйкес келеді;
- жұтылудың спектрлік толқындардың $1090-1020$ ($1033,8 \text{ см}^{-1}$) мәндері, көмір қалдығының құрамындағы силикатты топтарды Si-O-Si және Si-O-C , сонымен қатар оттекқұрамдас эфирлі топтарға сәйкес келеді;
- интенсивті жұтылудың $910,4 \text{ см}^{-1}$ мәні, фосфорқұрамдас және органикалық бензол топтарына C-O-C сәйкес келеді;
- спектрлік жұтылудың $794,6-752,2 \text{ см}^{-1}$ мәндері, органикалық тиофенді қосылыстарға сәйкес келеді.

Ленгір көмір кен қалдығының құрамындағы элементтердің мөлшерін анықтау үшін кескінді электронды микроскоппен (JSM-64901 V, Jeol. Жапония) талдау жасалынып, нәтижелері 16-суретте және 9-кестеде көрсетілген.



Сурет -16 Ленгір көмір қалдығының микроструктуралық кескіні

16-суреттегі көмір қалдығының микроструктуралық кескінінен дұрыс емес формалы кескінделген минералдардың кристалдарынан тұрады. Алты бұрыш секілді кристалдардың құрылымдары кальцийдің алюминаттарын сипаттайды. Көмір қалдығының элементтік құрамы 13-кестеде көрсетілген.

Кесте -13 Ленгір көмір қалдығының элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтер	Оксидке есептегендегі үлесі, %
C	42,96	-	-
O	39,66	-	-
Na	0,14	Na_2O	0,19
Mg	0,30	MgO	0,50
Al	3,92	Al_2O_3	7,40
Si	8,06	SiO_2	17,27
S	0,89	SO_3	1,78
K	0,67	K_2O	0,80
Ca	1,05	CaO	1,47
Ti	0,26	TiO_2	0,43
Fe	2,09	Fe_2O_3	2,98

13-кестенің мәліметтеріне сүйене отырып, көмір қалдығының элементтік құрамындағы алюминий (Al) – 10,6, кремний (Si) – 21,11, темір (Fe) – 5,39, магний (Mg) – 0,36, титан (Ti) – 0,67 және көміртектің (C) – 42,96 құрайтындығы анықталды. Көмір қалдығының құрамындағы көміртегінің осындай мөлшерінің болуы -гумин қышқылын және гуминді қосылыстар алу үшін бастапқы шикізат ретінде пайдалануға жеткілікті.

3.4 Ленгір көмір қалдығынан гуматқұрамдас қосылыстарды алушын әдісі

Ленгір көмір өндірісінің қалдықтары өте маңызды және бағалы органикалық минералды шикізаттарды қамтитын техногенді қалдық үйіндісі болып табылады. Көмір қалдықтарының құрамындағы көп негізді ілеспелі микроэлементтермен қоса органикалық қосылыстардың болуы-қалдықтың тыңайтқыштық қасиет көрсетіп, сонымен қатар құрамынан органикалық гумин қышқылын өндөуге болатындығын көрсетеді [52].

Ленгір көмір қалдығынан гумин қышқылын алу үрдісін бірнеше сатылардан тұрады: көмір қалдығын дайындау, көмір қалдығын сілтілік реагенттермен экстракциялау және гумин қышқылының шығымын анықтау.

Көмір қалдығынан гумин қышқылын алу үрдісі кезінде шикізатты үрдіске дайындау үлкен маңызды рөл аткарады. Көмір қалдығының тым ұсақ әрі майда болуы сілтілік реагенттермен экстракциялау үрдісінің нәтижесіне онтайтын жағдай жасайды. Сол себепті көмір қалдығын механикалық ұсақтау және ұнтақтау үрдістерінен сатылап өткізу арқылы бірыңғай өлшемді бөлшектерді келесі үрдістерге береді.

Көмір қалдығының ұсақталған бөлшектерін сілтілік реагенттермен экстракциялау кезінде қолданылатын сілтінің табиғаты мен химиялық қасиеттері маңызды болады. Көмір қалдығын экстракциялау кезінде қолданылатын реагенттердің қатарына натрий гидроксиді (NaOH), калий гидроксиді (KOH) және аммоний гидроксиді (NH₄OH) сияқты сілтілер қолданылады.

Ленгір көмір кен орнының қалдығынан гумин қышқылын алу үшін көмір құрамындағы бастапқы органикалық заттардың үлесі анықталды. Көмір қалдығының құрамындағы бастапқы органикалық заттардың және алынатын гумин қышқылының мөлшері 14-кестеде көрсетілген.

Кесте -14 Көмірдің қалдығының құрамы

Атауы	Ылғалдылық, %	Бейорганикалық заттар және күл, %	Органикалық заттар, %
Көмір қалдығы, %	7,26	41,51	51,23
100%			

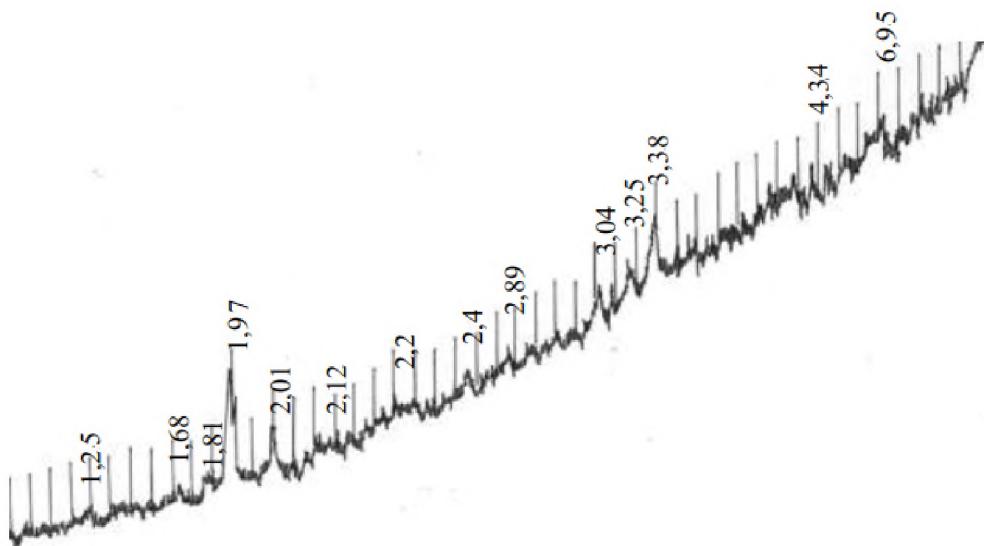
14-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, Ленгір көмір қалдығының құрамындағы бастапқы органикалық заттар 51,23% құраса, ал бейорганикалық заттар үлесі 41,51% құрайтыны белгілі болды.

Көмір қалдығынан гумин қышқылын сілтімен экстракциялау үрдісі арқылы алуудың зертханалық жұмыстары арнайы бекітілген МЕСТ 9517-94 талаптарына сай жүргізіледі. Алынған калий гуматының элементтік құрамы 15-кестеде көрсетілген.

Кесте -15 Калий гуматының элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтер	Оксидке есептегендегі үлесі, %
C	54,02	-	-
O	23,26	-	-
K	19,41	K ₂ O	23,4
Na	0,29	Na ₂ O	0,39
Al	0,62	Al ₂ O ₃	1,17
Si	0,94	SiO ₂	2,01
S	0,88	SO ₃	2,20
Cl	0,33	-	-
Fe	0,25	Fe ₂ O ₃	0,35

15-кесте мәліметтерінен калий гуматының негізгі құрамын көміртегі – 54,02%, оттегі – 23,26% және калий – 19,41% құрайтындығы анықталды. Калий гуматының негізгі құрамын ескере отырып, ауыл шаруашылық өсімдіктерін өсіру кезінде бағалы гуматқұрамдас тыңайтқыш ретінде қолдануға болатындығы дәлелденіп түр. Калий гуматына жасалынған ренген-фазалық талдау нәтижесі 17-суретте көрсетілген.



Сурет -17 Калий гуматының ренгенограммасы

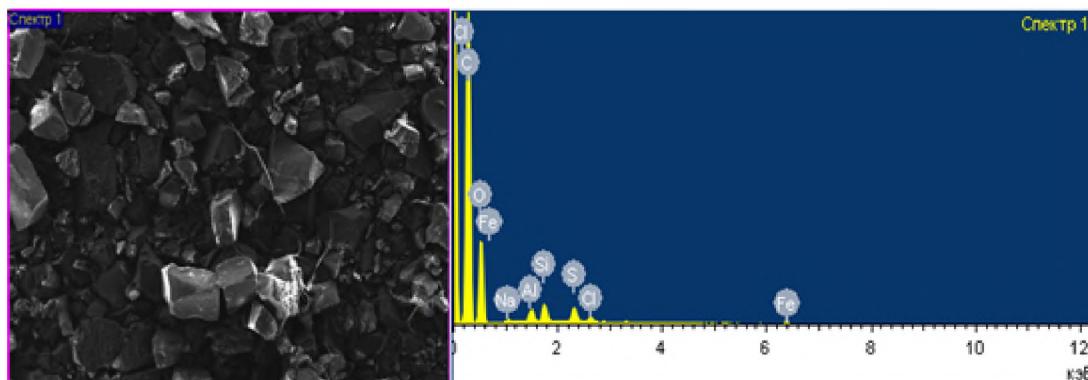
17-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, калий гуматының құрамынан төмендегі фазалық құрамдар көрсетілген. С (көміртегі) –d/n=3,38-2,12-2,02-

$1,68^0\text{A}$, $\text{SiO}_2-\text{d/n}=4,32-3,38-2,4-2,2-2,12-1,81-1,25^0\text{A}$, $\text{K}_2\text{O}-\text{d/n}=2,01-3,25-1,81$, $\text{K}_2\text{CO}_3*10\text{H}_2\text{O}-\text{d/n}=3,04-2,89$.

Алынған гумин қышқылының элементтік құрамын анықтау үшін кескінді электронды микроскоппен (JSM-6490I V, Jeol. Жапония) талдау жасалынып, нәтижелері 18-суретте және 16-кестеде көрсетілген.

Кесте - 16 Гумин қышқылының элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтер	Оксидке есептегендегі үлесі, %
C	66,92	-	-
O	29,76	-	-
K	0,29	K_2O	0,35
Al	0,62	Al_2O_3	1,17
Si	0,94	SiO_2	2,01
S	0,88	SO_3	2,20
Cl	0,33	-	-
Fe	0,25	Fe_2O_3	0,35



Сурет - 18 Гумин қышқылының микроструктуралық кескіні

18-суреттегі гумин қышқылының микроструктуралық кескінінен дұрыс емес формалы кескінделген минералдардың кристалдарынан тұрады. Призма формалы кристалды құрылымдар алюминий және кремний қосылыстарын айқындауды. Кварцты минералдардың болуын ұсақ тізбектелген құрылымдар, ал көміртекті қосылыстарды аралық қара түсті құрылымдармен сипаталады. Гумин қышқылының құрамындағы қосылыстардың құрылымдық байланыстарды анықтау үшін, алынған сынаамаларды ИК-Фурье спектрометр қондырығысында талдау жұмыстары жүргізіліп, нәтижелері 19-суретте көрсетілген.

Төменде көрсетілген 19-суреттегі гумин қышқылының ИК-спектрлік толқын жолақтардың жұтылу графигін талдай отырып, төмендегідей органикалық функционалдық топтардың бар екені анықталды:

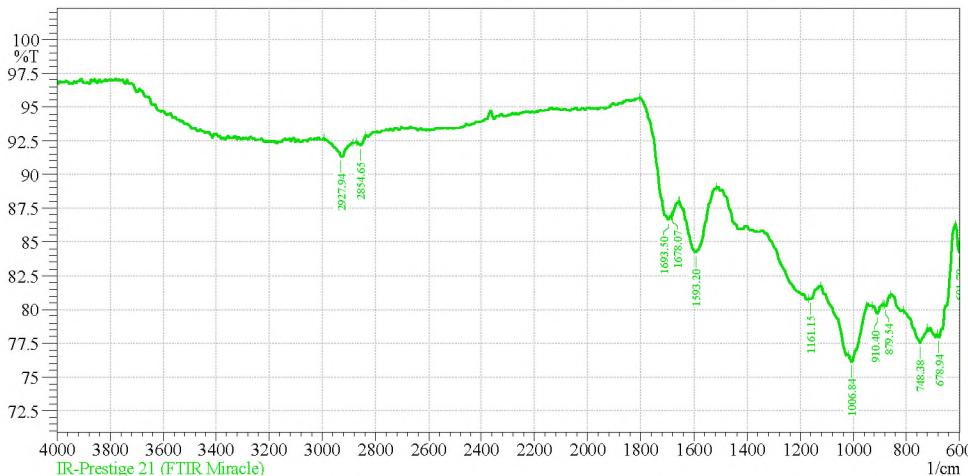
- интенсивті емес жұтылудың $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ ($2927,91-2854,65 \text{ cm}^{-1}$) аралықтары карбон қышқылдарының -OH топтарымен және метил, метиленді топтар арасындағы қосылыстарды айқындауды;

- интенсивті жұтылудың $1700\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ ($1693,5\text{-}1678,07\text{-}1593,2$) см^{-1} мәні, карбонилді ароматты қемірсүтектердің қосылыстарын анықтайды;

- интенсивті емес жұтылудың $1161,15 \text{ см}^{-1}$ мәндері, ароматты альдегидті қемірсүтектердің қосылысының оттектік көпір С-O-C түзетін қосылыстарына тән;

- интенсивті спектрлік жұтылудың $910,40\text{-}879,54 \text{ см}^{-1}$ мәндері, органикалық тиофенді қосылыстарға сәйкес келеді.

- интенсивті спектрлік жұтылудың $748,38\text{-}678,94 \text{ см}^{-1}$ мәндері, органикалық метиленді қосылыстарға сәйкес келеді.



Сурет - 19 Гумин қышқылының ИК-спектралды қисығы

Гумин қышқылы – сілтілерде жақсы еритін гумус қышқылдарының бір тобы. Олар суда аз ериді, қышқылдарда ерімейді. Топырактың минералды бөлігіндегі кальций катионының әсерінен коагуляцияға ұшырап, шөгінді кальций гуматы күйінде топыракта орнығады. Гумин қышқылдарының молекулалық құрамы өте күрделі. Ядроында бензолполикарбонды қышқылдар, ароматтық, гетероциклды бензолдың сақиналары және шеткі молекуларына көптеген функционалдық топтар (карбоксилді, метоксилді, карбонилді т.б.) кіреді.

Фульво қышқылдары – гумус қышқылдарының гумин қышқылдары тұнғаннан кейін ерітінділерде қалатын тобы. Бұлар да жоғары молекулалық құрамында азоты бар құрылымдар. Бұлардың гумин қышқылдарынан біраз айырмашылықтары бар. Фульво қышқылдарының түсі ашық, қеміртегі мөлшері тәмен, суда ериді әрі қозғалғыш келеді. Сондықтан топырактың органикалық және минералдық қосылыстарын ерітіп, ондағы катиондармен қосылып, фульват тұздарын құрайды да, сумен топырақ қабаттарында тәмен қарай шайылады. Гумин және фульво қышқылдары молекулярлық салмағы бойынша бірнеше фракцияларға бөлінеді.

Ленгір қемір қалдығын өндеу үрдісінен кейін ерімей қалған қалдықтың элементтік құрамын анықтау үшін кескінді электронды микроскоппен (JSM-

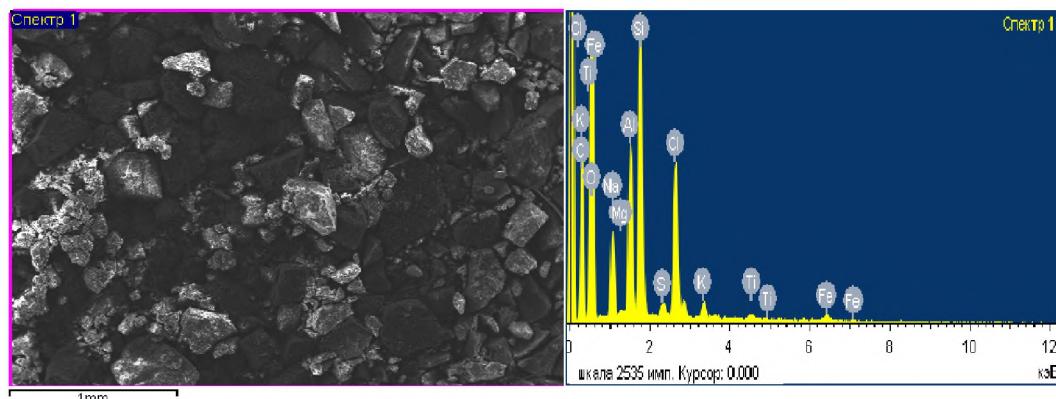
64901 V, Jeol. Жапония) талдау жасалынып, нәтижелері 20-суретте және 17-кестеде көрсетілген.

Кесте -17 Ерімеген Ленгір көмір қалдығының элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтер	Оксидке есептегендегі үлесі, %
C	47,35	-	-
O	33,80	-	-
Na	0,14	Na ₂ O	0,19
Mg	0,30	MgO	0,50
Al	3,30	Al ₂ O ₃	7,40
Si	7,12	SiO ₂	17,27
S	0,01	SO ₃	1,78
K	0,25	K ₂ O	0,31
Ca	1,05	CaO	1,47
Ti	0,26	TiO ₂	0,43
Fe	1,84	Fe ₂ O ₃	2,98
Cl	4,58	-	-

17-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, ерімеген көмір қалдығының негізгі құрамын көміртегі -47,35%, оттегі -33,80% және хлордың -4,58% бар екендігі анықталды. Ерімеген Ленгір қалдығының құрамында хлордың болуы-көмір қалдығын калий гидроксидімен экстракциялау үрдісінен кейін, калий гуматынан гумин қышқылын алу кезінде қолданылатын тұз қышқылының қолданылуымен түсіндіріледі.

Ерімеген Ленгір көмір қалдығының микроструктуралық кескіні электронды микроскоппен (JSM-64901 V, Jeol. Жапония) талдау жасалып, нәтижесі 20-суретте көрсетілген.



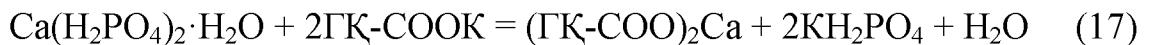
Сурет - 20 Ерімеген Ленгір қалдығының микроструктуралық кескіні

20-суретте ерімеген Ленгір көмір қалдығының микроструктуралық кескінінен қара түсті ерімеген көмір қалдығының кескінін, яғни көміртек-оттек арасында түзілетін органикалық қосылыстарды айқындауды. Сонымен қатар дұрыс емес формада кескінделген минералдардың кристалдарынан тұрады.

Ғалымдардың [53] Ленгір көмір қалдығының құрамындағы гумусты заттарды бөлу және бағалы минералды жоғалтпау мақсатында, гумин қышқылын алу үрдісі-сілті ерітіндісімен экстракциялаудан кейін түз қышқылымен сілтілік бөлу кезінде аяқталады. Содан соң ерімеген көмір қалдығы-гуминде қосылыс гумин қышқылды суспензиядан центрофугалау арқылы бөлінеді. Алынған соңғы өнім-фугат, сұйық фазалы коллоидты жүйені, орташа тығыздығы 0,98 г/см³, рН мәні-0,991 және жалпы шоғыры 22-25% құрайтын гумин қышқылын сипаттайды. Алынған гумин қышқылы-әлсіз қышқылдар қатарына жататын органикалық қышқыл болып табылады. Дегенмен гумин қышқылын еріткіш ретінде пайдала отырып, фосфорқұрамдас техногенді қалдықтарды еріту арқылы, құрамында фосфор әрі гуминде қосылыстары бар тынайтқыштар алуға зор мүмкіндік ашады.

3.5 Фосфор-гуматқұрамдас қосылыстың түзілуі

Коттрельді шаң құрамынан ерітіндіге өткен фосфордың мөлшері – фосфорқұрамдас қосылыс болып табылатыны белгілі. Фосфорқұрамдас компонент күкірт қышқылының ерітіндісімен еріту барысында алынғандықтан ортасың сутектік көрсеткіші қышқылдық ортасы көрсетді. Фосфорқұрамдас қосылыстың калий гуматымен араласу үрдісінде бейтараптану реакциясы жүріп, нәтижесінде фосфор-гуматқұрамдас қосылыс түзіледі. Қосылыстың түзілу тендеуін төмендегідей өрнектейміз:

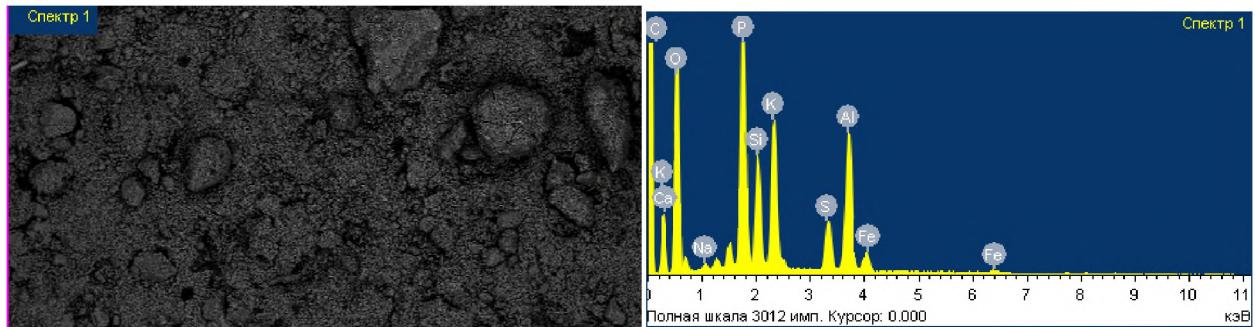


Тәжірибелік зерттеулер кезінде алынған фосфор-гуматқұрамдас қосылыстың элементтік құрамын анықтау сынаманы 100⁰С-та 60 минут кептіріп, құрамындағы суды ұшырып, сосын тұнбаны кескінді электронды микроскоппен (JSM-64901 V, Jeol) талдау жасалды. Зерттеу нәтижелері 23-суретте және 18-кестеде көрсетілген.

Кесте – 18 Фосфор-гуматқұрамдас қосылыстың элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтері	Оксидке есептегендегі үлесі, %
C	47,21	-	-
O	21,45	-	-
P	11,45	P ₂ O ₅	26,2
K	13,32	K ₂ O	27,4
Na	0,29	Na ₂ O	0,39
Al	1,62	Al ₂ O ₃	1,17
Ca	1,23	CaO	1,72
Si	0,94	SiO ₂	2,01
S	0,88	SO ₃	2,20
Fe	1,61	Fe ₂ O ₃	1,86

18-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, фосфордың – 11,45%, калийдің – 13,32%, темірдің – 1,86%, ал көміртегінің – 47,21% құрайтындығы белгілі болды. Пайдалы компоненттердің осындай құрамда болуы – хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу үшін қажетті шикізаттық макро және микроэлементтер орнын толықтырады.



Сурет - 21 Фосфор-гуматқұрамдас қосылыстың микроструктуралық кескіні

21-сурет мәліметтерінен фосфор, калий және көміртегінің бар болуы – фосфор-гуматқұрамдас қосылыстың элементтік құрамын айқындаиды. Алынған фосфор-гуматқұрамдас қосылыстың құрамында фосфор, калий және гуминді қосылыстардың болуы ауыл шаруашылық өсімдіктерінің дұрыс өсіп жетілуіне және өнімділігінің артуына тікелей әсер етеді. Сонымен қатар ауа райының қолайсыз жағдайларына төзімді болуына оңтайлы жағдай жасайды.

Үшінші бөлім қорытындысы

1. Жасалынған зерттеу жұмыстарының нәтижелерін негізге ала отырып, фосфор өндірісінің қалдығы – коттрельді шаң бағалы техногенді қалдық болып табылатындығы айқындалды. Коттрельді шанды құқырт қышқылының 10%-дық ерітіндісімен өндеу үрдісінің технологиялық көрсеткіштерінің оңтайлы мәндері анықталып, МЕСТ 21560-82 сәйкес нәтижесінде фосфор оксидінің жалпы үлесінің -24,80% фосфорқұрамдас қосылысқа өтіп, ыдырау дәрежесінің-80,4% құрайтыны анықталды.

2. Ленгір көмір кен орнының қалдықтары қайта өндеуді талап ететін, бағалы техногенді қалдық үйіндісі болып табылады. Көмір қалдығына жасалынған РЭМ, ДТА және ИК-спектрлік талдау жұмыстары негізінде көмір қалдығының химиялық құрамы және құрамындағы функционалдық топтардың байланысы және температура өзгерісіне сәйкес қосылыстардың өзгеріске ұшырау қасиеттері зерттелінді. Сонымен қатар химиялық талдау жұмыстарының нәтижесінен, көмір қалдығының ылғалдылығы-7,26%, құрамындағы бейорганикалық заттардың үлесі-41,51%, ал органикалық заттардың үлесі 51,23% құрайтындығы анықталды.

3.Ленгір көмір қалдығын МЕСТ 9517-76 және МЕСТ 9517-94 талаптарына сәйкес 5%-дық калий гидросидінің ерітіндісімен экстракциялау үрдісі жүргізіліп, нәтижесінде калий гуматының шығымы -96,67% құрайтындығы белгілі болды. Сонымен қатар алынған гумин қышқылының шоғыры -44,4% болатыны анықталды.

4. Калий гуматымен фосфорқұрамдас қосылыстардың араласуы үрдісі зерттелінді. Арагасу үрдісінің оңтайлы көрсеткіштердің мәні анықталып, C:C=1:1 қатынаста рН мәні 6,8 мәнді көрсетіп, ортаның бейтарап екенін көрсетеді. Алынған фосфор-гуматқұрамдас қосылыс құрамында фосфордың – 11,45%, калийдің – 13,32%, ал көміртегінің – 47,21% құрайтындығы белгілі болды. Фосфор-гуматқұрамдас қосылыстың құрамында осындағ мөлшерде пайдалы компоненттердің болуы – хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу үшін қажетті шикізаттардың орнын толық алмастыра алады. Сонымен қатар темір және органикалық гуматқұрамдас заттардың болуы-алынатын қосылыстың тыңайтқыштық қасиеттінің жоғары болатындығын көрсетеді.

4. КОТТРЕЛЬДІ ШАҢ ЖӘНЕ ЛЕНГІР КӨМІР ҚАЛДЫҒЫН ӨНДЕУ ҮРДІСТЕРІНІң ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ, КИНЕТИКАЛЫҚ ЗАНДЫЛЫҚТАРЫ ЖӘНЕ МАТЕМАТИКАЛЫҚ ЖОСПАРЛАУ ӘДІСТЕРІ

Гетерогенді жүйедегі химиялық реакцияға түсетін қатты, сұйық және газды фазада жүретін заттардың белсенділігі, жүйенің энталпиясы (18), энтропиясы (19) мен Гиббс энергиясы (20) теңдеулермен есептелінді және «HSC-6» атты кешенді бағдарлама нәтижелерімен нақтыланды[54].

$$\Delta H_{\Delta T}^o = \sum_1^i \left(v_i \Delta H_{f,\Delta T,i}^o \right)_{\text{сонғы}} - \sum_1^i \left(v_i \Delta H_{f,\Delta T,i}^o \right)_{\text{бастапкы}} \quad (18)$$

Стандартты энтропия өзгеруін тәмендегі формула бойынша табуға болады:

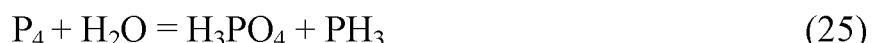
$$\Delta S_{\Delta T}^o = \sum_1^i \left(v_i S_{\Delta T,i}^o \right)_{\text{сонғы}} - \sum_1^i \left(v_i S_{\Delta T,i}^o \right)_{\text{бастапкы}} \quad (19)$$

Жүйенің энтропиясы және энталпиясы анықталғаннан кейін, гетерогенді жүйенің Гиббс энергиясы мына теңдеумен анықталады:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S \quad (20)$$

4.1 Коттрельді шаңның түзілуі кезіндегі реакциялардың термодинамикалық зандылықтары

Коттрельді шаңның түзілуі кезінде жүретін химиялық реакциялар реті:



Коттрельді шаңның түзілу үрдісінің 21-реакция кезінде химиялық реакцияға түсетін кремний оксидімен көміртегі арасындағы жүйенің температурасын 273–2273К аралығында, 100К сайын жоғарылату арқылы жүйенің энталпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін (19), ал Гиббс энергиясын (20) теңдеулер арқылы анықталды.

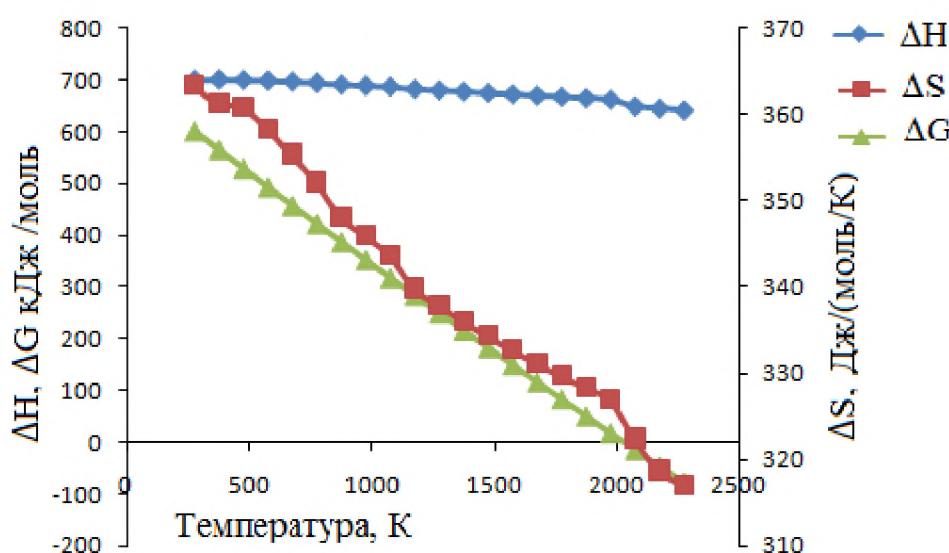
Коттрельді шаңның түзілу үрдісінің 21-реакция кезінде кремний оксидімен көміртегі арасындағы химиялық реакцияның барлық

термодинамикалық көрсеткіштері яғни, энталпия, энтропия және Гибbs энергиясының мәндері 19-кестеде көрсетілген.

Кесте – 19 Коттрельді шаңды түзілу үрдісінде 21-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштердің мәндері

Температура, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	Температура, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
273	701,2	361,3	602,5	1373	678,7	336,0	217,2
373	701,5	362,2	566,3	1473	676,2	334,3	183,7
473	700,9	360,8	530,1	1573	673,7	332,7	150,3
573	699,5	358,3	494,2	1673	671,2	331,1	117,1
673	697,7	355,3	458,5	1773	668,7	329,7	84,141
773	695,4	352,1	423,1	1873	666,2	328,3	51,241
873	692,1	348,1	388,1	1973	663,6	326,9	18,478
973	690,0	345,9	353,4	2073	650,6	322,4	-13,763
1073	687,8	343,7	318,9	2173	646,8	318,7	-45,721
1173	683,5	339,8	284,8	2273	643,1	317,0	-77,508
1273	681,1	337,9	250,9	-	-	-	-

19-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, кремний оксидімен көміртегі арасындағы химиялық реакцияның жұруі температуралық 2073К шамасында Гибbs энергиясының -13,763 тен -77,508 мәнінде жүретіндігі анықталды. Температуралық жоғары мәнінде химиялық реакцияның жұруінің себебі бастапқы заттардың физика-химиялық қасиеттерімен түсіндіріледі. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі 22-суретте көрсетілген.



Сурет – 22 Коттрельді шанды түзілу үрдісінде 21-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

22-сурет мәліметтеріне сүйеніп, температураның жоғарылауынан жүйедегі энталпия мен энтропия мәндері кемиді және Гиббс энергиясы теріс мәнге ие болып, химиялық реакцияның жүретіндігі көрсетілген.

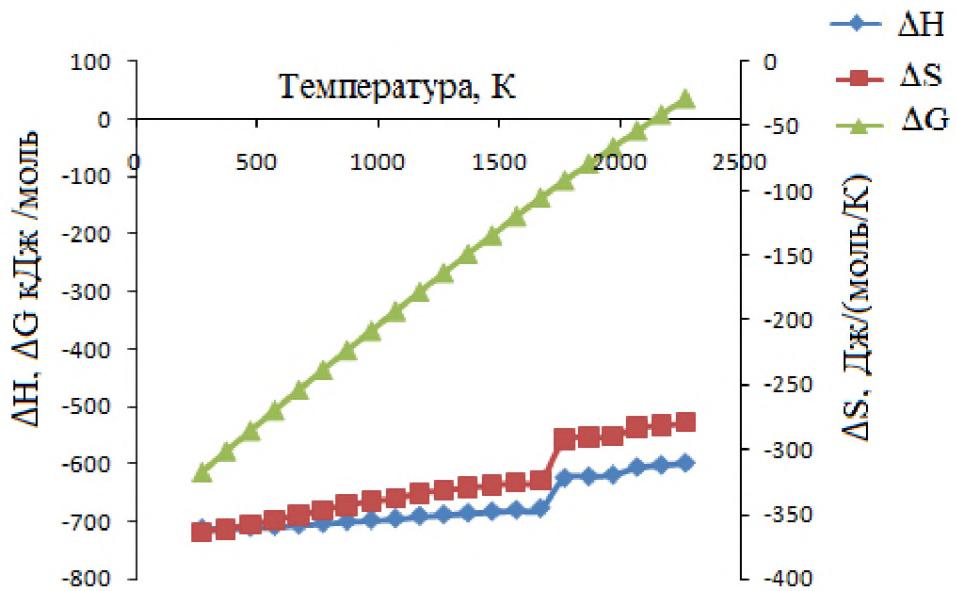
Коттрельді шаңың түзілу үрдісінің 22-реакция кезінде химиялық реакцияға түсетең кремний оксидімен айрылу кезінде жүйенің температурасын 273–2273К аралығында, температураны 100К сайын жоғарылату арқылы жүйенің энталпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін (19), ал Гиббс энергиясын (20) тендеулер арқылы анықталды. Химиялық үрдіс кезінде кремний оксидінің ыдырауы нәтижесінде химиялық реакцияның барлық термодинамикалық көрсеткіштері, энталпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері 20-кестеде көрсетілген.

Кесте - 20 Коттрельді шаңды түзілу үрдісінде 22-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштердің мәндері

Температура, K	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	Температура, K	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
273	-713,2	-363,1	-614,0	1373	-686,2	-329,2	-234,0
373	-712,5	-361,0	-577,8	1473	-683,4	-327,3	-201,2
473	-711,0	-357,5	-541,8	1573	-680,7	-325,5	-168,2
573	-709,1	-353,9	-506,3	1673	-677,8	-323,7	-136,1
673	-706,9	-350,3	-471,0	1773	-624,9	-292,4	-106,4
773	-704,2	-346,6	-436,2	1873	-622,2	-290,9	-77,2
873	-700,7	-342,4	-401,7	1973	-619,6	-289,5	-48,2
973	-698,4	-339,8	-367,6	2073	-606,4	-283,0	-19,7
1073	-696,0	-337,5	-333,7	2173	-602,6	-281,2	8,4
1173	-691,5	-333,4	-300,3	2273	-598,8	-279,4	36,4
1273	-688,8	-331,2	-267,0	-	-	-	-

20-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, кремний оксидімен ыдырауы кезінде температураның 273–2073К арасында химиялық реакцияның жүріп, Гиббс энергиясының мәні –614,048 дең –19,766 өзгеретіні анықталды. Температураны одан ары жоғарылату қажеттілігі жоқ, себебі химиялық реакцияның сонына дейін жүріп, ыдырау үрдісі тоқтайды. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі 25-суретте көрсетілген.

Төменде көрсетілген 23-сурет мәліметтеріне қарап, температураның жоғарылауынан жүйедегі энталпия мен энтропия мәндері кемиді және Гиббс энергиясы теріс мәнге ие болып, химиялық реакцияның жүретіндігі көрсетілген.



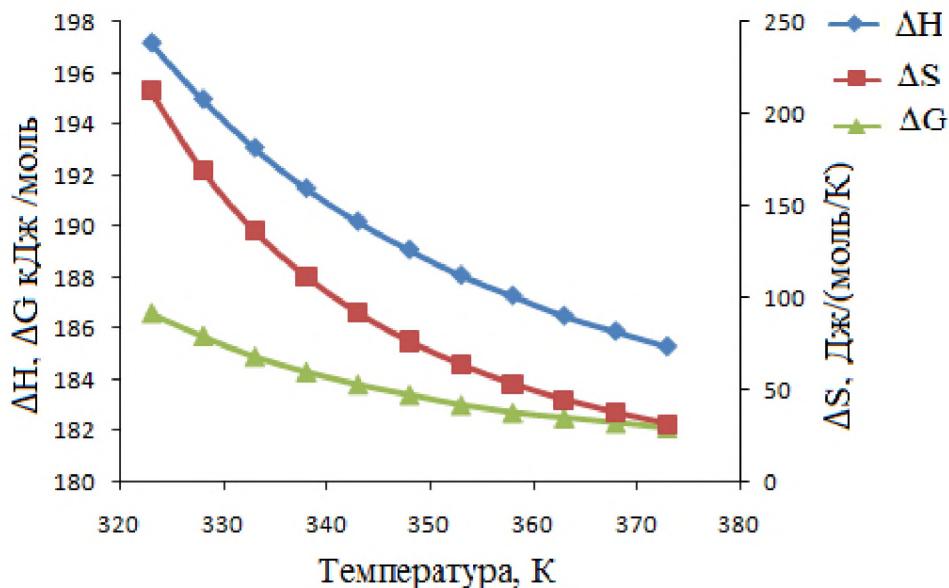
Сурет – 23 Коттрельді шаңды түзілу үрдісінде 22-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

Коттрельді шаңың түзілу үрдісінің 23-реакция кезінде химиялық реакцияға түсетін кальций, калий және кремний оксидінің қосылу кезінде, жүйенің температурасын 323–373К аралығында, температураны 5К сайын жоғарылату арқылы жүйенің энталпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін (19), ал Гиббс энергиясын (20) теңдеулер арқылы анықталды. Химиялық үрдіс кезінде кальций, калий және кремний оксидінің қосылу барысында жүйенің барлық термодинамикалық көрсеткіштері энталпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері есептелініп 21-кестеде көрсетілген.

Кесте – 21 Коттрельді шаңды түзілу үрдісінде 23-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштердің мәндері

Температура, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	Температура, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
323	197,2	212,1	186,6	353	188,1	63,7	183,0
328	195,0	169,0	185,7	358	187,3	53,3	182,7
333	193,1	136,5	184,9	363	186,5	44,8	182,5
338	191,5	111,6	184,3	368	185,9	37,7	182,3
343	190,2	91,90	183,8	373	185,3	31,7	182,1
348	189,1	76,32	183,4	-	-	-	-

21-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, кальций, калий және кремний оксидінің қосылуы кезінде температуралық 323–373К арасында химиялық реакцияның жүрмейтіндігі анықталды, себебі Гиббс энергиясының мәнінің он болуымен түсіндіріледі. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі 24-суретте көрсетілген.



Сурет - 24 Коттрельді шаңды түзілу үрдісінде 23-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

24-сурет мәліметтеріне қарап, температураның жоғарылауынан жүйедегі энтальпия мен энтропия мәндері кемиді және Гиббс энергиясы оң мәнге ие болуына байланысты, химиялық реакцияның жүрмелітігі көрсетілген.

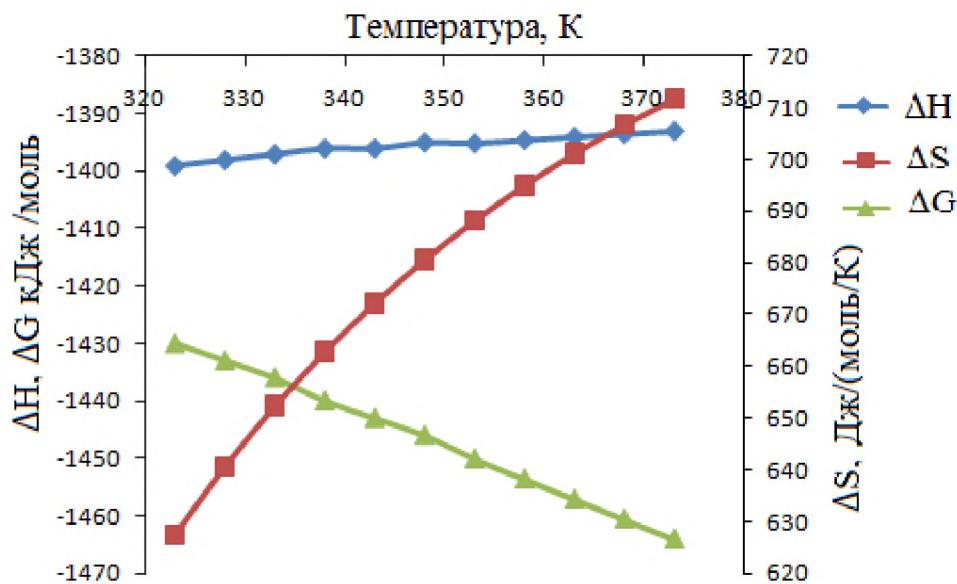
Коттрельді шаңың түзілу үрдісінің 24-реакция кезінде кремний фторидінің сумен әрекеттесу кезінде жүйенің температурасын 323–373К аралығында, температураны 5К сайын жоғарылату арқылы жүйенің энтальпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін (19), ал Гиббс энергиясын (20) тендеулер арқылы анықталды. Химиялық үрдіс кезінде кремний фторидінің сумен әрекеттесу нәтижесінде жүйенің барлық термодинамикалық көрсеткіштері энтальпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері 22-кестеде көрсетілген.

Кесте – 22 Коттрельді шаңды түзілу үрдісінде 24-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштердің мәндері

Температура, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	Температура, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
323	-1399	627,46	-1430	353	-1395,1	688,03	-1450,1
328	-1398	640,57	-1433	358	-1394,5	694,84	-1453,6
333	-1397	652,26	-1436	363	-1394,0	700,98	-1457,1
338	-1396	662,71	-1440	368	-1393,5	706,53	-1460,6
343	-1396	672,07	-1443	373	-1393,0	711,55	-1464,1
348	-1395	680,47	-1446	-	-	-	-

22-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, кремний фторидінің сумен әрекеттесу кезінде температураның 323–373К арасында Гиббс энергиясының мәні –1430,34 дән –1464,19 дейін өзгеретіні байқалып, химиялық реакцияның жүретіндігі анықталды және Гиббс энергиясының мәнінің теріс болуымен

түсіндіріледі. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі 25-суретте көрсетілген.



Сурет – 25 Коттрельді шанды түзілу үрдісінде 24-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

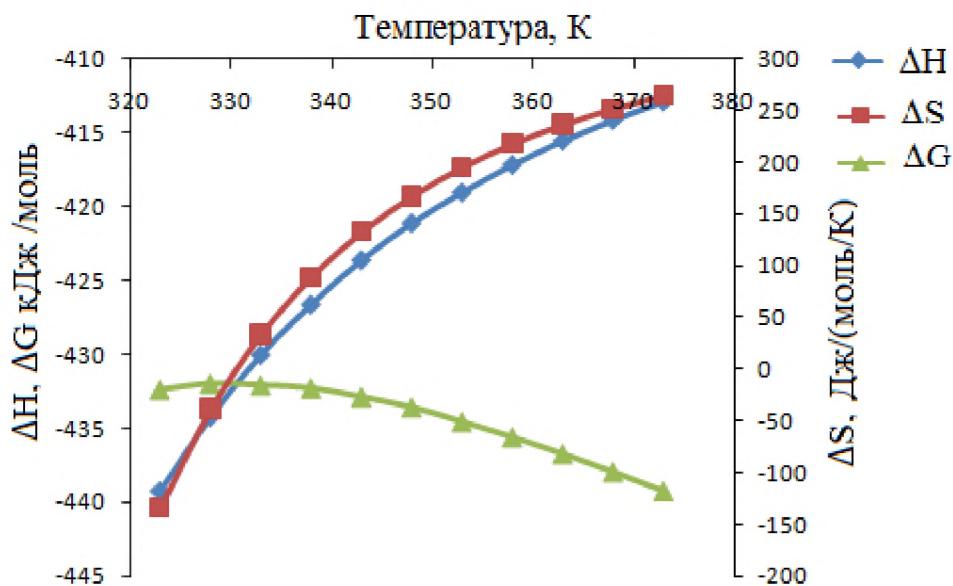
25-сурет мәліметтеріне қарап, температураның жоғарылауынан жүйедегі энтальпия мәні кеміп, ал энтропия мәні артады және Гиббс энергиясы теріс мәніне байланысты, химиялық реакцияның жүретіндігі көрсетілген

Коттрельді шанды түзілу үрдісінің 25-реакция кезінде фосфордың сумен әрекеттесу кезінде жүйенің температурасын 323–373К аралығында, температураны 5К сайын жоғарылату арқылы жүйенің энтальпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін (19), ал Гиббс энергиясын (20) тендеулер арқылы анықталды. Химиялық үрдіс кезінде фосфордың сумен әрекеттесу нәтижесінде химиялық реакцияның барлық термодинамикалық көрсеткіштері энтальпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері 23-кестеде көрсетілген.

Кесте – 23 Коттрельді шанды түзілу үрдісінде 25-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштердің мәндері

Температура, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	Температура, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
323	-439,2	-134,2	-432,4	353	-419,03	194,35	-434,58
328	-434,2	-38,90	-432,0	358	-417,16	216,99	-435,61
333	-430,0	33,03	-432,1	363	-415,54	235,54	-436,74
338	-426,6	88,4	-432,3	368	-414,13	250,85	-437,96
343	-423,6	131,9	-432,9	373	-412,89	263,55	-439,25
348	-421,1	166,5	-433,6	-	-	-	-

23-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, фосфордың сумен әрекеттесу кезінде температураның 323–373К арасында Гиббс энергиясының мәні – 432,49 ден –439,25 дейін өзгеретіні байқалып, химиялық реакцияның жүретіндігі анықталды және Гиббс энергиясының мәнінің теріс болуымен түсіндірледі. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі 26-суретте көрсетілген.



Сурет – 26 Коттрельді шанды түзілу үрдісінде 25-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

26-сурет мәліметтеріне қарап, температураның жоғарылауынан жүйедегі энталпия мәні кеміп, ал энтропия мәні артады және Гиббс энергиясы теріс мәнге ие болуымен химиялық реакцияның жүретіндігі анықталды.

Коттрельді шанды түзілуі кезінде жүретін химиялық реакциялардың температура әсерінен жұру және жүрмеуінің мүмкіндігі зерттелінді. Зерттеу барысында температураның 273–2273К аралығында кремний оксидімен көміртегі арасындағы және кальций, калий және кремний оксидінің қосылу реакцияларының жүрмейтіндігі анықталды. Ал кремний оксидінің температураның 273–2273К аралығында ыдырау реакциясының, кремний фторидінің және фосфордың сумен әрекеттесу үрдісінің 323–373К аралығында жүретіндігі анықталды. Зерттеу барысында химиялық реакциялардың жүйедегі энталпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері есептелінді.

4.2 Коттрельді шанды күкірт қышқылында ыдырау үрдісінің термодинамикалық заңдылықтары

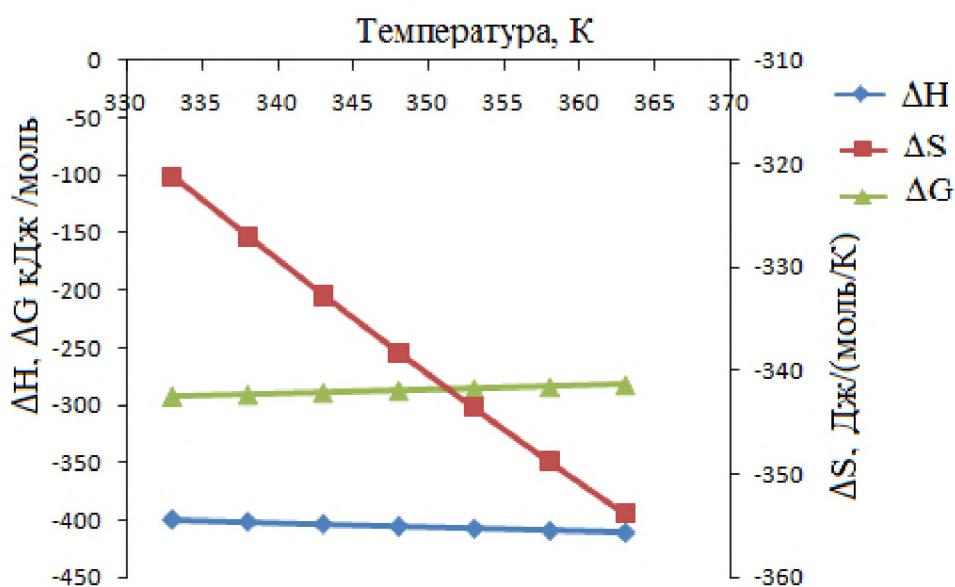
Коттрельді шанды күкірт қышқылында ыдырау үрдісінің 14-реакция кезінде химиялық реакцияға түсетін фторапатит пен күкірт қышқылы ерітіндісі арасындағы әрекеттесу үрдісі кезінде, температураны 5К жоғарлату арқылы, жүйенің температурасын 333–363К аралығындағы жүйенің

энталпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін (19), ал Гиббс энергиясын (20) тендеулер арқылы анықталды. Химиялық үрдіс кезінде фторапатит пен күкірт қышқылы ерітіндісімен әрекеттесу нәтижесінде жүйенің барлық термодинамикалық көрсеткіштері әнталпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері 19-кестеде және 27-суретте көрсетілген.

Кесте - 24 Коттрельді шанды ыдырау үрдісінде 14-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштердің мәндері

Температура, К	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	Температура, К	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
333	-399,29	-321,2	-292,28	353	-406,96	-343,57	-285,63
338	-401,25	-327,0	-290,66	358	-408,80	-348,75	-283,89
343	-403,19	-332,7	-289,01	363	-410,61	-353,77	-282,14
348	-405,09	-338,2	-287,33	-	-	-	-

24-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, фторапатит пен күкірт қышқылы ерітіндісімен әрекеттесу кезінде температуралың 333 – 363К арасында Гиббс энергиясының мәні –292,28 ден –282,14 дейін өзгеретіні байқалып, химиялық реакцияның жүретіндігі Гиббс энергиясының мәнінің теріс болуымен түсіндіріледі. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің өзгеруін 27-суретте көрсетілген.



Сурет - 27 Коттрельді шанды ыдырау үрдісінде 14-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

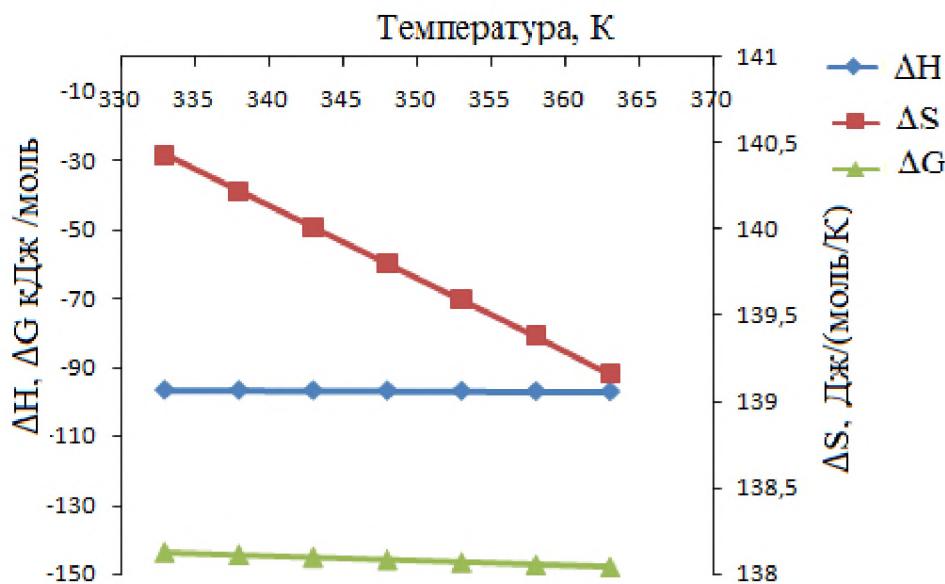
Коттрельді шанды күкірт қышқылында ыдырау үрдісінің 15-реакция кезінде химиялық реакцияға түсетін калий-кальций фосфатты қосылыспен мен күкірт қышқылы ерітіндісі арасындағы әрекеттесу үрдісі кезінде,

температураны 5К жоғарлату арқылы, температураны 333–363К аралығындағы жүйенің энтальпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін (19), ал Гиббс энергиясын (20) тендеулер арқылы анықталды. Химиялық үрдіс кезінде кальций карбонаты мен күкірт қышқылы ерітіндісімен әрекеттесу нәтижесінде жүйенің барлық термодинамикалық көрсеткіштері энтальпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері 25-кестеде көрсетілген.

Кесте - 25 Коттрельді шанды ыдырау үрдісінде 15-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштер

Температура, K	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	Температура, K	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
333	-96,79	140,43	-143,58	353	-97,08	139,59	-146,38
338	-96,86	140,22	-144,28	358	-97,16	139,38	-147,08
343	-96,94	140,01	-144,98	363	-97,24	139,16	-147,77
348	-97,01	139,80	-145,68	-	-	-	-

25-кесте мәліметтерінен күкірт қышқылының ерітіндісімен ыдырату кезінде температураның 333–363К арасында химиялық реакцияның Гиббс энергиясының мәні –143,58 ден –147,77 дейін өзгеретіні байқалып, химиялық реакцияның жүретіндігі анықталды. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі 28-суретте көрсетілген.



Сурет - 28 Коттрельді шанды ыдырау үрдісінде 15-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

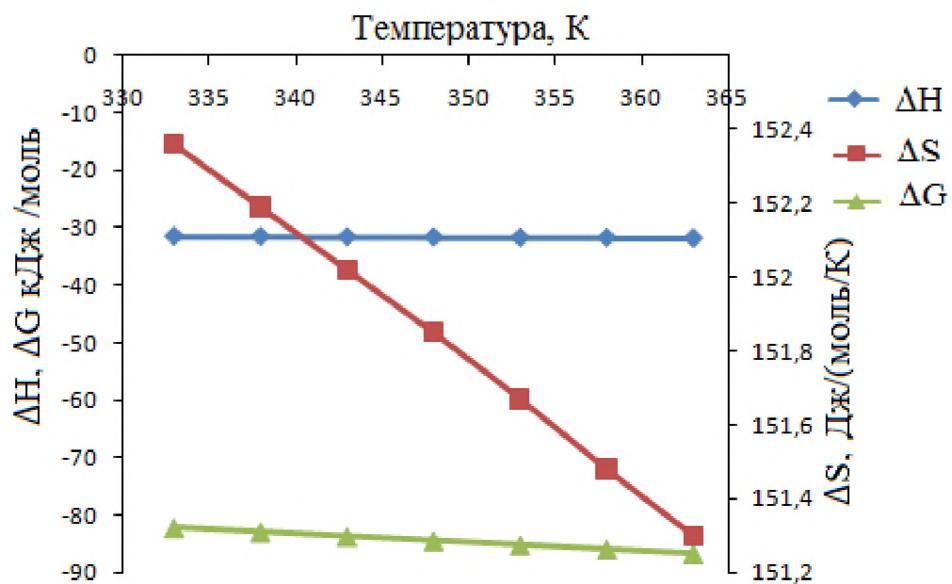
Коттрельді шанды күкірт қышқылында ыдырау үрдісінің 16-реакция кезінде химиялық реакцияға түсетін натрийдің дигидрофосфатымен күкірт қышқылы ерітіндісі арасындағы әрекеттесу үрдісі кезінде, температураны 5К

жоғарлату арқылы, жүйенің температурасы 333–363К аралығындағы энталпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін (19), ал Гиббс энергиясын (20) тендеулері арқылы анықталды. Химиялық үрдіс кезінде магний карбонаты мен күкірт қышқылы ерітіндісімен әрекеттесу нәтижесінде жүйенің барлық термодинамикалық көрсеткіштері энталпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері 21-кестеде көрсетілген.

Кесте - 26 Коттрельді шанды ыдырау үрдісінде 16-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштер

Температура, K	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	Температура, K	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
333	-31,45	152,36	-82,21	353	-31,68	151,67	-85,25
338	-31,50	152,19	-82,97	358	-31,70	151,48	-86,00
343	-31,56	152,02	-83,73	363	-31,80	151,30	-86,76
348	-31,62	151,85	-84,49	-	-	-	-

26-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, натрийдің дигидрофосфатымен күкірт қышқылы ерітіндісімен әрекеттесу кезінде температураның 333–363К арасында Гиббс энергиясының мәні – 82,21 ден – 86,76 дейін өзгеретіні байқалып, химиялық реакцияның жүретіндігі анықталды. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі 29-суретте көрсетілген.



Сурет - 29 Коттрельді шанды ыдырау үрдісінде 16-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

Коттрельді шанды күкірт қышқылының ерітіндісімен ыдырау үрдісі кезінде жүретін химиялық реакциялардың температура әсерінен журу және журмеуінің мүмкіндігі зерттелді. Зерттеу барысында температураның 333–363К аралығында коттрельді шаңының негізгі құрамын сипаттайтын

фторапатит, калий-кальций фосфатты және натрийдің дигидрофосфатының күкірт қышқылының ерітіндісімен ыдырау үрдісінің жүретіндігі анықталды.

4.3 Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үрдісінің термодинамикалық заңдылықтары

Ленгір көмір кен орнының қалдығын сілтілік металдардың ерітінділерімен әрекеттестіру кезінде қатты және сұйық фазада болатындықтан, гетерогенді жүйелердегі заттардың белсенділігі мен Гиббс энергиясы мәндері химиялық тендеулермен есептелінді және «HSC-6» атты кешенді бағдарлама нәтижелерімен нақтыланды[54].

Көмір қалдығын калий гидроксидімен әрекеттестіру үрдісіндегі негізгі химиялық реакция гуматты және гуминді қосылыстардың түзілуімен сипатталады. Гумин қышқылының молекулалық формуласын нақты жазу мүмкін емес, себебі әлі күнге дейін толық зерттелмеген. Бірақ, гумин қышқылын негізгі құрамын карбоксилді функционалдық топтар құрайтындықтан, химиялық реакциялардың жүруі осы топтардағы сутектік байланыстардың үзіліп, метал катиондарымен алмасу раекциясына түседі. Көмір қалдығын калий гидроксидінің ерітіндісімен экстракциялау және гумин қышқылының алыну үрдісінің химизмі мына тендеулермен өрнектеуімізге болады:



Дегенмен, экстракция үрдісінде көмір қалдығының құрамындағы элементтердің де аз мөлшерде еріп, қосылысқа өтуі орын алады. Сондықтан, қосымша жүретін химиялық реакциялар тізбегінен мынадай химиялық тендеулер орын алады:



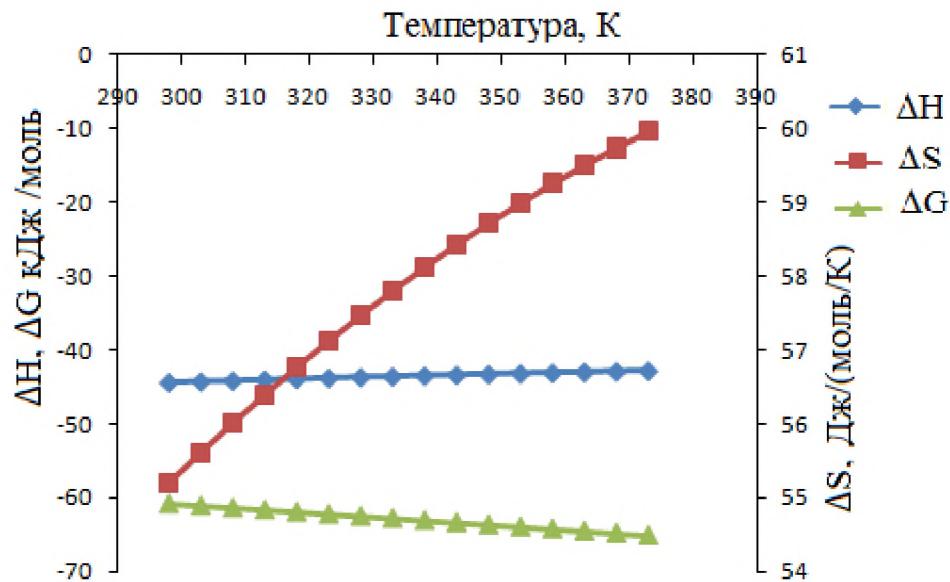
Ленгір көмір қалдығын калий гидроксидімен әрекеттестіру үрдісіндегі 28-реакция кезінде химиялық реакцияға түсетін алюминий оксидімен калий гидроксиді арасындағы әрекеттесу үрдісі кезінде, температураны 5К жоғарлату арқылы, жүйенің температурасын 298–373К аралығындағы энтальпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін (19), ал Гиббс энергиясын (20) тендеулер арқылы анықталды. Химиялық реакцияға түсетін алюминий оксидімен калий гидроксиді арасындағы арасындағы гетерогенді жүйенің барлық

термодинамикалық көрсеткіштері, энталпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері 27-кестеде көрсетілген.

Кесте - 27 Көмір қалдығын экстракциялау үрдісіндегі 28-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштер

Температура, K	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	Температура, K	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
298	- 44,35	55,20	-60,81	338	- 43,43	58,123	-63,086
303	- 44,23	55,61	-61,09	343	- 43,32	58,427	-63,378
308	- 44,11	56,01	-61,37	348	- 43,22	58,716	-63,671
313	- 43,99	56,39	-61,65	353	- 43,13	58,992	-63,965
318	- 43,87	56,77	-61,93	358	- 43,03	59,255	-64,260
323	- 43,76	57,12	-62,22	363	- 42,94	59,504	-64,557
328	- 43,64	57,47	-62,50	368	- 42,86	59,741	-64,855
333	- 43,53	57,80	-62,79	373	- 42,77	59,965	-65,155

27-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, алюминий оксидімен мен калий гидроксидінің әрекеттесу кезінде температураның 298–373К арасында Гиббс энергиясының мәні –60,81 ден –65,15 дейін өзгеретіні байқалып, теріс мәнге ие болатындығы анықталды. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі 30-суретте көрсетілген.



Сурет - 30 Көмір қалдығын экстракциялау үрдісіндегі 23-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

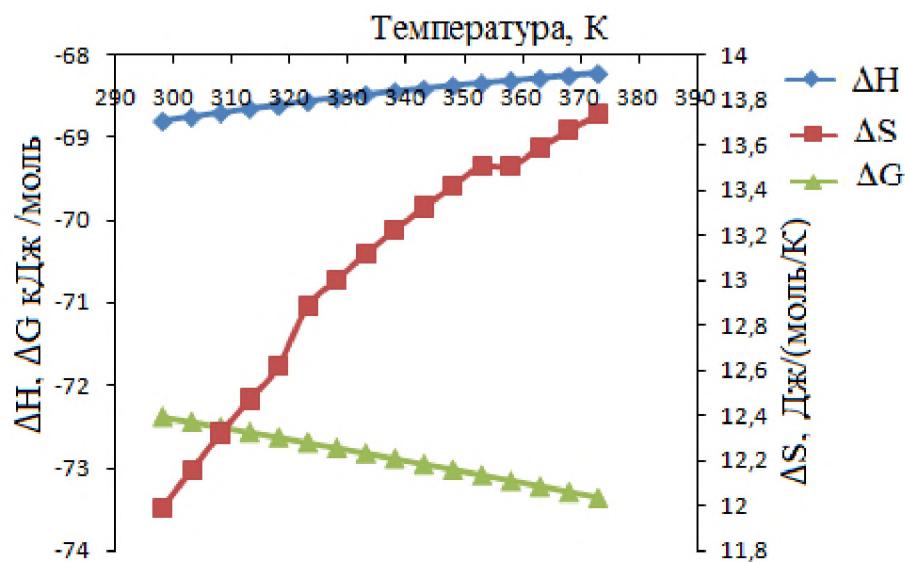
Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үрдісінің 29-реакция кезінде химиялық реакцияға түсетін кремний оксидімен калий гидроксиді арасындағы әрекеттесу үрдісі кезінде, температураны 5К жоғарлату арқылы, жүйенің температурасын 298–373К аралығындағы энталпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін

(19), ал Гиббс энергиясын (20) тендеулер арқылы анықталды. Химиялық реакцияға түсетін кремний оксидімен калий гидроксиді арасындағы арасындағы гетерогенді жүйенің барлық термодинамикалық көрсеткіштері, энтальпия және Гиббс энергиясының мәндері 28-кесте көрсетілген.

Кесте - 28 Көмір қалдығын экстракциялау үрдісіндегі 29-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштер

Температура, К	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	Температура, К	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
298	- 68,81	11,987	-72,387	338	- 68,45	13,222	-72,891
303	- 68,76	12,156	-72,447	343	- 68,42	13,322	-72,957
308	- 68,71	12,318	-72,509	348	- 68,38	13,416	-73,023
313	- 68,66	12,470	-72,571	353	- 68,35	13,504	-73,090
318	- 68,62	12,615	-72,633	358	- 68,32	13,504	-73,157
323	- 68,57	12,880	-72,697	363	- 68,29	13,586	-73,225
328	- 68,53	13,001	-72,761	368	- 68,26	13,663	-73,293
333	- 68,49	13,115	-72,825	373	- 68,23	13,734	-73,361

28-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, кремний оксидімен мен калий гидроксидінің әрекеттесу кезінде температуралың 298–373К арасында Гиббс энергиясының мәні –72,387 дen –73,361 дейін өзгеретіні байқалып, теріс мәнге ие болатындығы анықталды. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі 31-суретте көрсетілген.



Сурет - 31 Көмір қалдығын экстракциялау үрдісіндегі 29-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

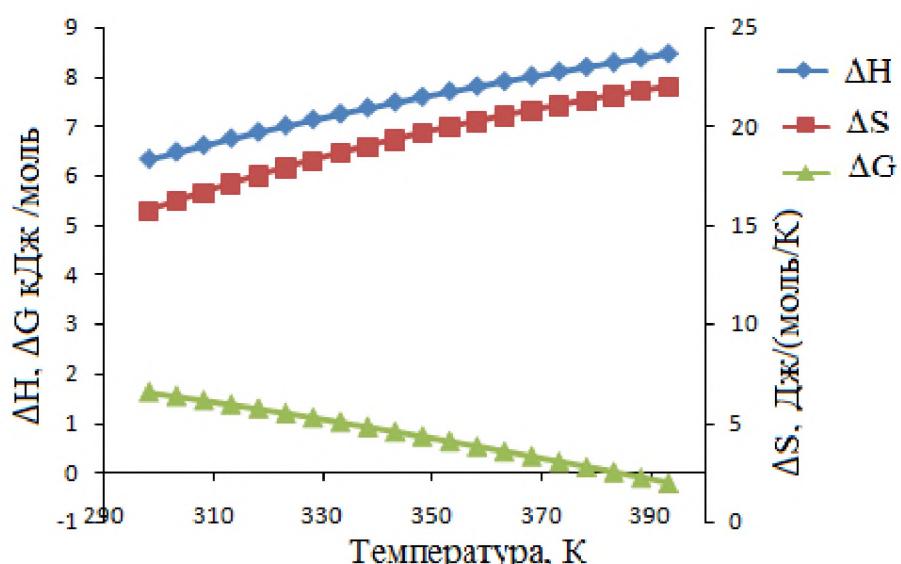
Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үрдісінің 30-реакция кезінде химиялық реакцияға түсетін темір оксидімен калий гидроксиді арасындағы

әрекеттесу үрдісі кезінде, температураны 5К жоғарлату арқылы, жүйенің температурасын 298–393К аралығындағы энталпия өзгеруінің стандартты жылу эффектісін (18), жүйенің стандартты энтропия өзгеруін (19), ал Гиббс энергиясын (20) тендеулер арқылы анықталынады. Химиялық реакцияға түсетін темір оксидімен калий гидроксиді арасындағы арасындағы гетерогенді жүйенің барлық термодинамикалық көрсеткіштері, энталпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері 29-кестеде көрсетілген.

Кесте - 29 Көмір қалдығын экстракциялау үрдісіндегі 30-реакция бойынша термодинамикалық көрсеткіштер

Температура, K	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	Температура, K	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
298	6,330	15,750	1,634	348	7,587	19,661	0,742
303	6,472	16,223	1,554	353	7,694	19,966	0,643
308	6,611	16,676	1,472	358	7,798	20,259	0,542
313	6,745	17,109	1,388	363	7,899	20,540	0,440
318	6,876	17,523	1,301	368	7,998	20,810	0,337
323	7,003	17,920	1,212	373	8,094	21,068	0,232
328	7,126	18,299	1,122	378	8,187	21,317	0,126
333	7,246	18,662	1,029	383	8,278	21,557	0,019
338	7,363	19,009	0,935	388	8,367	21,787	- 0,089
343	7,476	19,342	0,839	393	8,454	22,008	- 0,200

29-кесте мәліметтерінен темір оксидімен мен калий гидроксидінің әрекеттесу кезінде температураның 298–373K арасында Гиббс энергиясының мәні 1,634ден –200,0дейін өзгеретіні байқалып, теріс мәнге ие болатындығы анықталды. Химиялық реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі 32-суретте көрсетілген.



Сурет - 32 Көмір қалдығын экстракциялау үрдісіндегі 30-реакцияның термодинамикалық көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі

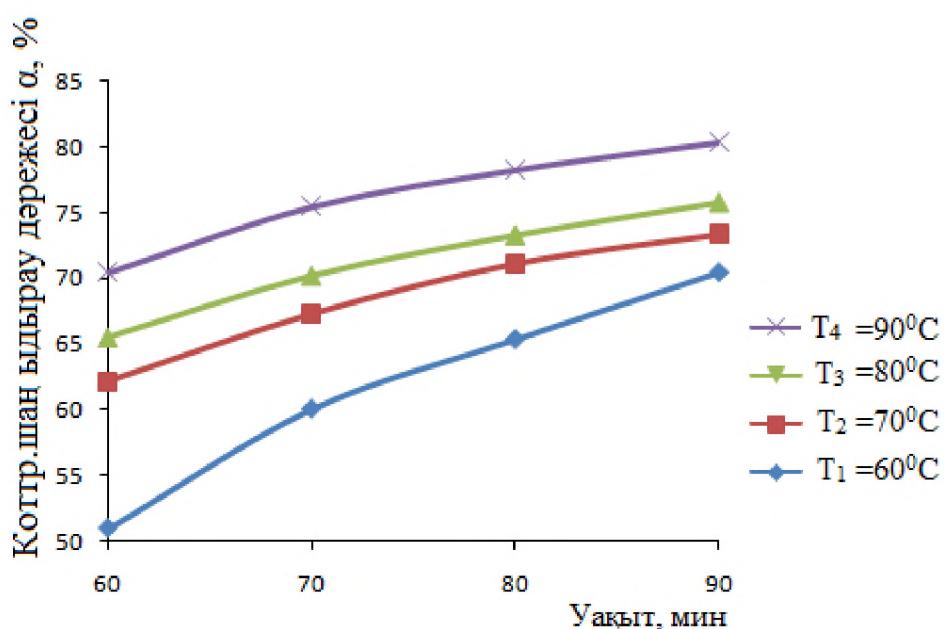
32-сурет мәліметтеріне қарап, температураның жоғарылауынан жүйедегі энтальпия, энтропия мәні артады және Гиббс энергиясы мәні теріс болып, химиялық реакцияның жүретіндігі көрсетілген.

Ленгір көмір кен орнының қалдығын калий гидроксиді ерітіндісімен еріту үрдісі кезінде жүретін химиялық реакциялардың температура әсерінен журу және жүрмеуінің мүмкіндігі зерттелінді. Зерттеу барысында температураның 298–333К аралығында алюминий және кремний оксидінің калий гидроксидімен әрекеттесу үрдісінің жүретіндігі анықталды. Ал темір оксидінің 388К шамасында Гиббс энергиясының мәні теріс мәнге ие болатындығы анықталынып, химиялық реакцияның жүретіндігі нақтыланды.

4.4 Коттрельді шаңның құкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісінің кинетикалық заңдылықтары

Химиялық кинетика – физикалық химияның бір бөлімі, уақыт өзгерісіне байланысты химиялық реакциялардың журу заңдылықтарын қарастырады. Химиялық реакцияның жылдамдығына бірнеше факторлар әсер етеді. Оларға химиялық реакцияға түсетін бастапқы заттардың табиғи қасиеттері, концентрациясы, үрдістің уақыты, температурасы әсер етеді.

Коттрельді шанды 10% -тік құкірт қышқылында ыдырату үрдісінің 60-90⁰C, ал уақытты 60-120 минут аралығында үздіксіз араластыру арқылы жүргізіліп, нәтижесінде коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің 80,4% -ға дейін артып, ең жоғарғы мөлшерге дейін еру дәрежесі болатыны тәжірибелік жұмыстар негізінде анықталды. Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің уақыт және температура өзгерісіне тәуелділігі 33-суретте көрсетілген.



Сурет - 33 Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің уақытпен температураға тәуелділігі

33-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, күкірт қышқылының ерітіндісінде коттрельді шаңды еріту үрдісінде уақыт өлшемінің өзгеруіне және температура әсерінен коттрельді шаңның еру дәрежесінің артып, онтайлы нәтиже $T_4=90^{\circ}\text{C}$ болатындығы анықталды.

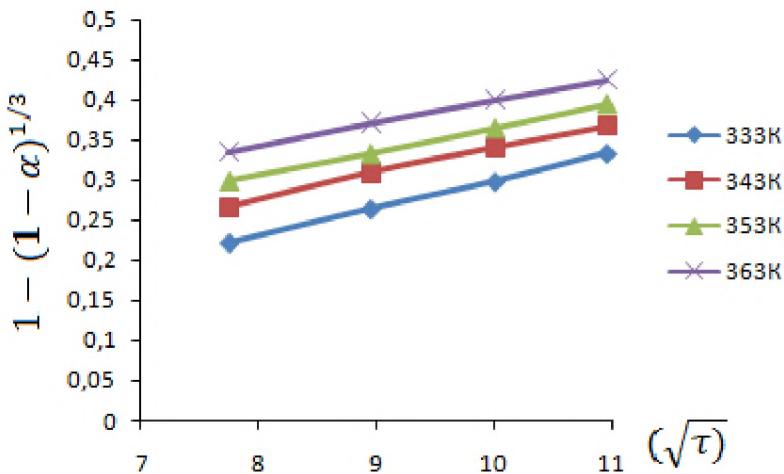
Коттрельді шаңның күкірт қышқылының ерітіндісінде еру үрдісіндегі химиялық реакцияның жылдамдығы және үрдістегі «белсенділік» энергия және үрдісітін журу аймағын анықтау үшін Павлюченко теңдеуін (5) қолдану арқылы табамыз[55].

Коттрельді шаңның күкірт қышқылының ерітіндісінде еру кезінде фосфордың ерітіндіге өту дәрежесі (α) мен температура және уақыт көрсеткіштері Павлюченко теңдеуімен өрнектеліп, төмендегі 30-кестеде мәліметтері және графiktік тәуелділігі көрсетілген.

Кесте - 30 Коттрельді шаңның ыдырау үрдісінің көрсеткіштері

α	$1-\alpha$	$(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$\tau, \text{мин}$	$\sqrt{\tau}$
T=333K					
0,510	0,490	0,788	0,222	60	7,745
0,601	0,399	0,736	0,264	80	8,944
0,654	0,346	0,702	0,298	100	10,00
0,702	0,298	0,667	0,333	120	10,95
T=343K					
0,622	0,378	0,723	0,277	60	7,745
0,683	0,317	0,681	0,319	80	8,944
0,701	0,299	0,659	0,341	100	10,00
0,733	0,267	0,643	0,367	120	10,95
T=353K					
0,655	0,345	0,701	0,299	60	7,745
0,702	0,298	0,667	0,333	80	8,944
0,723	0,277	0,645	0,355	100	10,00
0,748	0,252	0,621	0,379	120	10,95
T=363K					
0,705	0,295	0,665	0,335	60	7,745
0,762	0,238	0,619	0,381	80	8,944
0,783	0,217	0,600	0,400	100	10,00
0,804	0,196	0,580	0,420	120	10,95

30-кесте мәліметтерін пайдалана отырып 31 суреттегі $T_1 = 333\text{K}$, $T_2 = 343\text{K}$, $T_3 = 353\text{K}$, $T_4 = 363\text{K}$ түрфызылған қисықтарға абцисса өсіне паралель сызықтар жүргізу арқылы қылышқсан бұрыштың тангенсін табу арқылы және теңдеулер негізінде химиялық реакциялардың жылдамдық константалары анықталды.

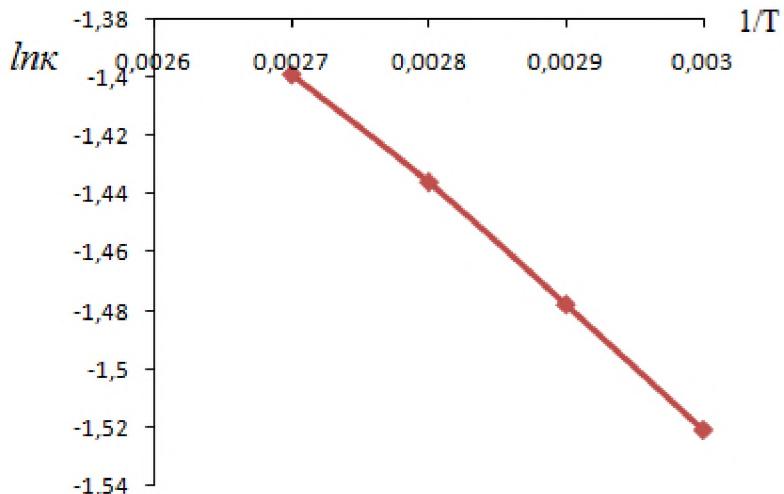


Сурет - 34 $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \sqrt{\tau}$ тәуелділік графигі

Жоғарыда аталған теңдеулермен және графикалық әдіспен анықталған жылдамдық константаларын өндөу (31-кесте) арқылы үрдісітің белсенділік энергиясы $\ln K = f(1/T)$ негізінде анықталды (35-сурет).

Кесте - 31 Жылдамдық константасы мен температураның кері мәні арасындағы тәуелділік

Жылдамдық конс. тангенс бұрышпен байланысы	Жылдамдық константасы мәні	$\ln K$	Температура, К	$1/T$
$\text{tg}_{\phi 1} = \kappa_1$	0,0295	-1,530	333	0,0030
$\text{tg}_{\phi 2} = \kappa_2$	0,0355	-1,449	343	0,0029
$\text{tg}_{\phi 3} = \kappa_3$	0,0365	-1,436	353	0,0028
$\text{tg}_{\phi 4} = \kappa_4$	0,0401	-1,396	363	0,0027



Сурет - 35 $\ln K = f(1/T)$ арасындағы тәуелділік графигі

Коттрельді шанды күкірт қышқылының ерітіндісінде еру үрдісінің «белсенделік» энергиясы графикалік әдіс $\ln k = f(1/T)$ және теңдеулер арқылы анықталды. Белсенделік энергиясы температураның химиялық үрдістің жылдамдығына әсерін анықтауға мүмкіндік береді. Белсенделік энергиясын табу үшін Аррениус (6) теңдеуін қолдану табылады.

Химиялық реакцияның «болжамды» белсенделік энергиясының мәні $E_{\text{болж.}} = 5,94 \text{ кДж/моль}$ тең болады. Алынған мәліметтер негізінде химиялық реакцияның диффузиялық аймақта жүретіндігі анықталды.

4.5 Коттрельді шаңның күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісінің математикалық өрнектелуі

Зертханалық жағдайда жүргізілген тәжірибелік жұмыстардың нәтижелерінің дұрыстығын және шынайылығын анықтау мақсатында математикалық жолмен өндөудіңде әдістері қарастырылған. Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің сыйықтық математикалық функция негізінде жазудың теңдеуі көрсетілген:

$$z = 16,7213 + 0,4602 * x + 0,2009y \quad (31)$$

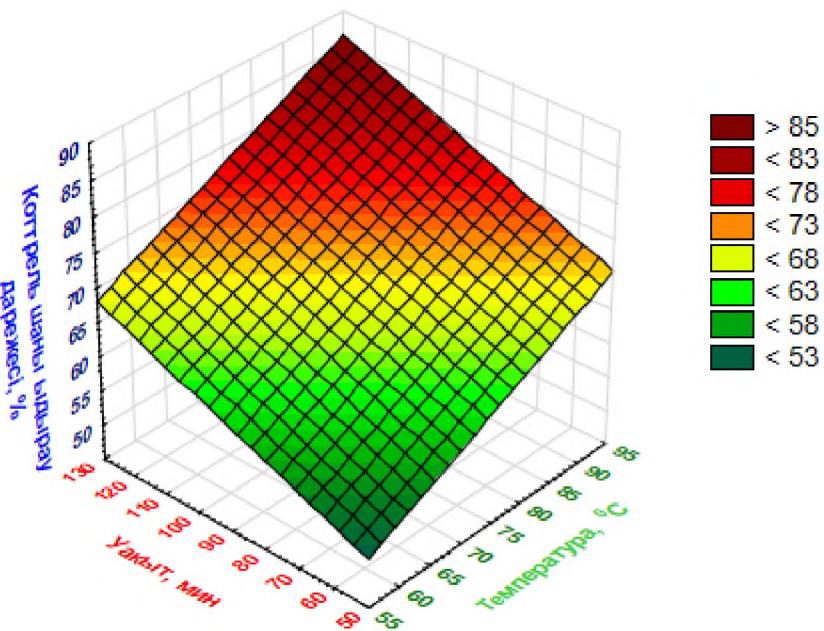
Коттрельді шанды ыдырату үрдісінің математикалық функция көмегімен өнделген тәжірибелік мәліметтер 32 кестеде көрсетілген.

Кесте - 32 Коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің уақытпен температура өзгерісіне тәуелділігі

Температура, °C	Уақыт, мин	Коттрельді шаң ыдырау дәрежесі, α	Температура, °C	Уақыт, мин	Коттрельді шаң ыдырау дәрежесі, α
60	60	51,0	80	60	65,5
60	80	60,1	80	80	70,2
60	100	65,4	80	100	72,3
60	120	70,5	80	120	74,8
70	60	62,2	90	60	70,5
70	80	68,3	90	80	76,2
70	100	70,1	90	100	78,3
70	120	73,3	90	120	80,4

28-кесте мәліметтерінен үрдістегі температура жоғарылап, уақыт артқан сайын коттрельді шаңның ыдырау дәрежесінің артатынын көрсетеді.

Коттрельді шаңның күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау дәрежесінің математикалық өнделген нұсқасы 36-суретте көрсетілген.



Сурет - 36 Коттрельді шаңын ыдырау дәрежесінің уақытпен температураға тәуелділігі

36-суреттегі мәліметтерге сүйене отырып, коттрельді шаңын ыдырау үрдісінде уақыт, температура әсерінен ыдырау дәрежесінің жоғарылауы жазықтықтың квадраттық көрінісінің жасыл түстен қанық қызыл түске өзгеруімен сипаталады.

4.6 Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үрдісінің кинетикалық зандылықтары

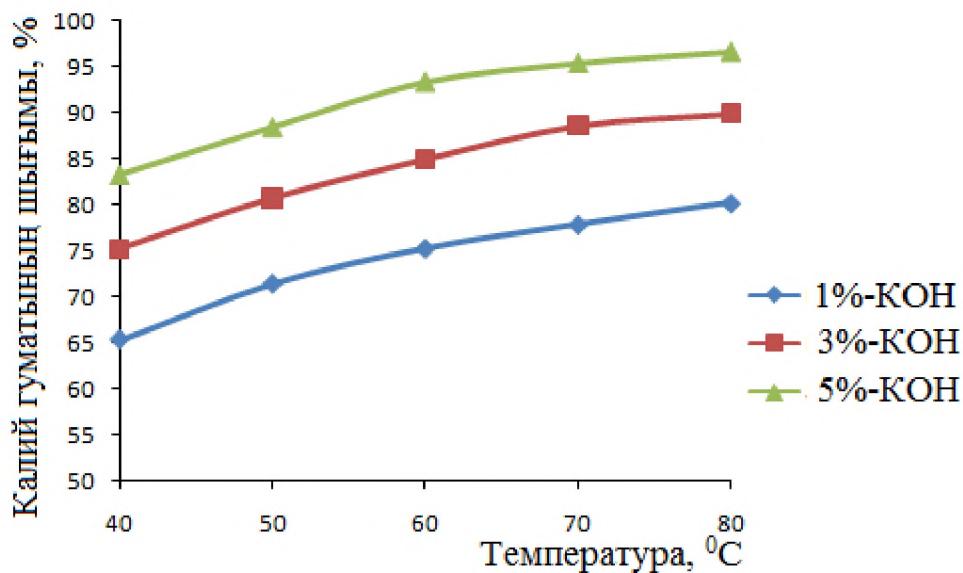
Зертханалық жағдайда Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үрдісі МЕСТ 9517-94 сәйкес жүргізіліп, нәтижелері 33-кестеде көрсетілген.

Кесте - 33 Калий гуматының сілті шоғырымен температура тәуелділігі

Температура, °C	Калий гидроксидінің шоғырының өзгеруіне сәйкес калий гуматының шығымы, %		
	1%	3%	5%
40	65,35	75,22	83,25
50	71,45	80,75	88,45
60	75,28	84,98	93,37
70	77,88	88,62	95,44
80	80,22	89,90	96,67

33-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, үрдістің температурасы 80°C, ал сілтінің шоғыры 5% кезінде калий гуматының шығымы – 96,67% құрайды. Экстракциялау үрдісінде сілтінің шоғырын одан ары жоғарылатудың қажеттілігі жоқ, себебі, біріншіден калий гуматтың химиялық құрамының ең

жоғары мөлшерде, екіншіден үрдіс үшін қажетті сілтінің шығыны жоғарылады. Ленгір көмір қалдығын калий гидроксидінің ерітіндісімен экстракциялау үрдісіндегі калий гуматы шығымының сілті шоғырына және температураға тәуелділігі 37-суретте көрсетілген.

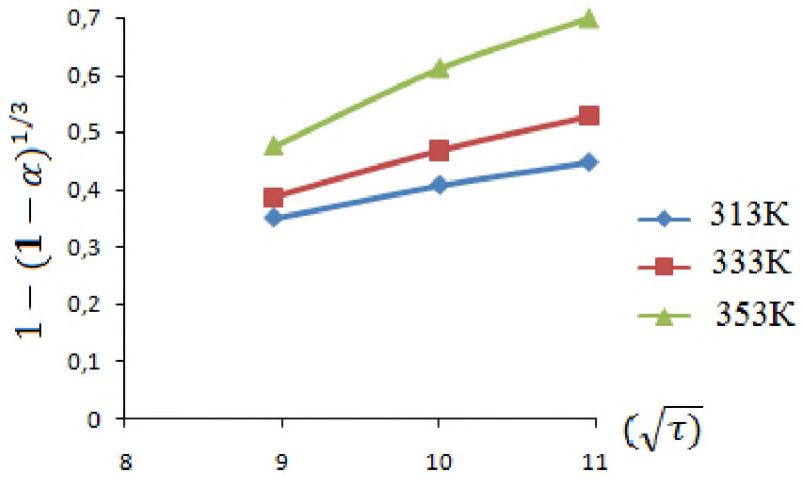


Сурет - 37 Ленгір көмір қалдығының ыдырау дәрежесінің сілтінің шоғырына және температураға тәуелділігі

39-сурет мәліметтеріне сүйене отырып, көмір қалдығын еріту үрдісінде 5%-тік сілтінің концентрациясы және температура әсерінен көмір қалдығының еру дәрежесінің артып, онтайлы нәтиже $T_3 = 80^{\circ}\text{C}$ болатындығы анықталды. Ленгір көмір қалдығының калий гидроксидінің еру үрдісіндегі химиялық реакцияның жылдамдығы және үрдістегі «белсененділік» энергия және үрдісітің жұру аймағын анықтауда Павлюченко теңдеуі қолданылды.

Кесте - 34 Ленгір көмір қалдығының ыдырау үрдісінің Павлюченко теңдеуімен өндөлген көрсеткіштері

α	$1-\alpha$	$(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$\tau, \text{мин}$	$\sqrt{\tau}$
$T=313\text{K}$					
0,7735	0,2265	0,6095	0,3505	80	8,944
0,7928	0,2072	0,5919	0,4081	100	10,00
0,8022	0,1978	0,5826	0,4174	120	10,95
$T=333\text{K}$					
0,8122	0,1878	0,5726	0,3874	80	8,944
0,8498	0,1502	0,5315	0,4685	100	10,00
0,8732	0,1268	0,5023	0,4977	120	10,95
$T=353\text{K}$					
0,9125	0,0875	0,4438	0,4762	80	8,944
0,9437	0,0563	0,3832	0,6168	100	10,00
0,9667	0,0333	0,3217	0,6783	120	10,95



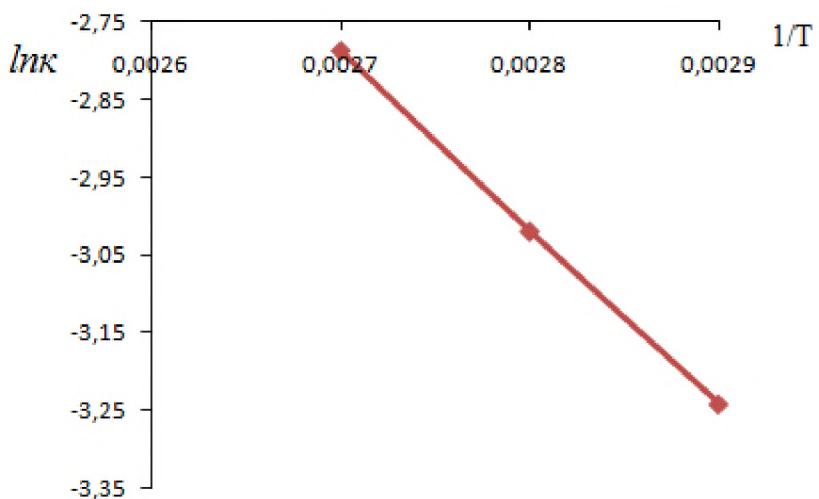
Сурет - 38 $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \sqrt{\tau}$ тәуелділік графигі

38-суреттегі $T_1 = 313\text{K}$, $T_2 = 333\text{K}$, $T_3 = 353\text{K}$ тұрғызылған қисықтарға абсисса өсіне паралель сызықтар жүргізу арқылы қылыштың тангенс табу арқылы және теңдеулер негізінде химиялық реакциялардың жылдамдық константалары анықталды. Теңдеулермен және графикалық әдіспен анықталған жылдамдық константалары өндөу арқылы үрдістің белсенділік энергиясын анықталды.

Кесте - 35 Жылдамдық константасы мен температураның көрі мәні арасындағы тәуелділік

Жылдамдық конст. тангенс бұрышпен байланысы	Жылдамдық константасы мәні	$\ln K$	Температура, К	$1/T$
$\text{tg}_{\phi 1} = \kappa_1$	0,0391	-3,241	343	0,0029
$\text{tg}_{\phi 2} = \kappa_2$	0,0442	-3,119	353	0,0028
$\text{tg}_{\phi 3} = \kappa_3$	0,0616	-2,787	363	0,0027

35-кесте мәліметтері негізінде $\ln K = f(1/T)$ арасындағы тәуелділік графигі (39-сурет) тұрғызылды. Көмір қалдығын калий гидроксидінің ерітіндісімен экстракциялау үрдісінің «болжамды» белсенділік энергиясы графикалық әдіспен $\ln K = f(1/T)$ және теңдеулер арқылы анықталды. Белсенділік энергиясы температураның химиялық үрдістің жылдамдығына әсерін анықтауға мүмкіндік береді.



Сурет - 39 $\ln k=f(1/T)$ арасындағы тәуелділік графигі

Химиялық реакцияның «болжамды» энергиясының мәні $E_{\text{болж.}}=7,69 \text{ кДж/моль}$ тең болып, химиялық реакцияның диффузиялық аймақта жүретіндігі анықталды.

Көмір қалдығын экстракциялау үрдісінің тәжірибелік жұмыстар барысында табылған көрсеткіштердің нақтылығымен растығына көз жеткізу мақсатында математикалық жоспарлау әдісі қолданылды. Ол үшін 2-реттік ортогоналды жоспар негізінде төмендегідей жағдайда жүргізілді: жоғары шекті өлшем $\alpha = 1,414$, тәжірибе саны $n_0 = 4$, жалпы тәжірибелер саны $N = 14$. у-калий гуматының шығымы, %, келесі жағдайларда: z_1 - температура ($40-80^\circ\text{C}$), z_2 - экстракция ұзақтығы (80-120 мин) z_3 - сілтінің шоғыры (1-5%).

Кесте -36 Калий гуматының алу үрдісінің математикалық өндөлеуі

x_1	x_2	x_3	z_1	z_2	z_3	$y_1(\text{Kp})$
1	1	1	79,8	115,77	1	80,21
-1	1	1	68,7	115,77	1	77,87
1	-1	1	64,87	71,68	1	75,28
-1	-1	1	30,13	63,18	1	71,45
1	1	-1	54,87	106,82	0,9	65,32
-1	1	-1	30,13	115,77	2,9	89,90
1	-1	-1	79,8	43,18	2,9	88,62
-1	-1	-1	30,13	43,18	2,9	75,22
1,414	0	0	80	75	3	80,75
-1,414	0	0	40	75	3	75,20
1	1,414	1	79,8	120	5	96,71
1	-1,414	0	79,8	80	5	88,45
0	0	1,414	42,5	80	5	93,37
0	0	-1,414	42,5	80	5	85,41

Кесте -37 Регрессия тендеуінің коэффициенты

Коэффициент	y1	Коэффициент	y1	Коэффициент	y1
b0	96,71	b12	-0,257	b22	-0,768
b1	0,641	b13	0,120	b33	-2,107
b2	1,000	b23	0,020	-	-
b3	2,757	b11	-0,479	-	-

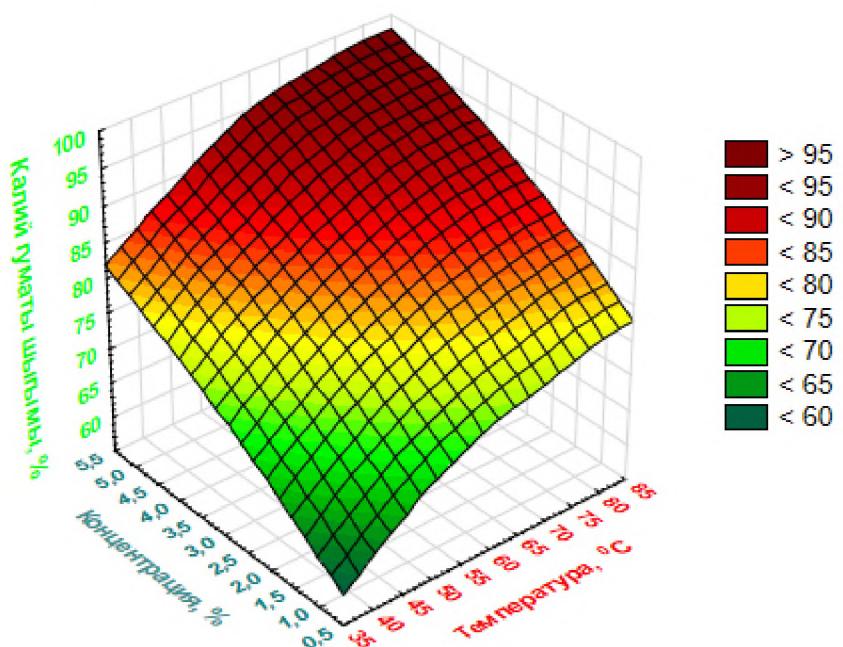
Алынған регрессия тендеуінің коэффициенттерінің маңыздылығы Стюдента критерий (34) бойынша, ал шынайылығы Фишер критерий (35) арқылы тексерілді. Жасалынған математикалық жоспарлау әдісінің негізінде алынған регрессия тендеуі:

$$y = 96,71 + 0,64x_1 + x_2 + 4,96x_3 - 0,48x_1^2 - 0,77x_2^2 - 2,11x_3^2 \quad (32)$$

$$t_j = |b_j| / S_{bj} \quad (34) \quad SS_{ocm} = \sum_{i=1}^n \sum_{u=1}^{m_i} (y_{iu} - y_i)^2 \quad f_{ocm} = \sum_{i=1}^n m_i - l; \quad (35)$$

мұндағы, $x_1 = z_1 - 42,5 / 12,25$; $x_2 = z_2 - 5 / 3,18$; $x_3 = z_3 - 75 / 31,8$;

Алынған регрессия тендеуі арқылы калий гуматын алу үрдісіне әсер ететін барлық факторлардың әсерін анықтай отырып, жоғары мөлшерде шығымға қол жеткізуге болатындығын айқындауға мүмкіндік береді. Жасалынған тәжірибелік жұмыстардың нәтижесін математикалық жоспарлау әдісі негізінде калий гуматының экстракция үрдісінің онтайлы көрсеткіші болып, температура- 80°C , ал уақыты 120 минут, калий гуматының 96,71%-ның калий гидроксиді ерітіндісінің концентрациясының 5% мәнінде алуға болатындығы орнатылды.



Сурет - 40 Калий гуматының шығымының үрдістегі уақыт, температура және сілті концентрациясына тәуелділігі

40-сурет кескінінен Ленгір көмір қалдығының ыдырау үрдісінде уақыт, температура және концентрация өзгерісінен алынатын калий гуматының шығымының жазықтықтың квадраттық көріністің жасыл түстен қанық қызыл түске өзгеруімен сипаталады.

Төртінші бөлім қорытындысы

1. Коттрельді шаңның түзілуі кезінде жүретін химиялық реакциялардың температура әсерінен жұру және жүрмеуінің мүмкіндігі қарастырылып, 273–2273К аралығында кремний оксидімен көміртегі арасындағы және кальций, калий және кремний оксидінің қосылу реакцияларының жүрмейтіндігі анықталды. Ал кремний оксидінің температураның 273–2273К аралығында ыдырау реакциясының, кремний фторидінің және фосфордың сумен температураның 333–373К аралығында жүретіндігі анықталды.

2. Коттрельді шаңды күкірт қышқылының ерітіндісімен ыдырату үрдісі кезінде жүретін химиялық реакциялардың термодинамикалық заңдылықтары қарастырылып, температураның 333–363К аралығында фторапатит, калий-кальций фосфаты, натрийдің дигидрофосфаты және калийдің дигидрофосфатының күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісінің жүретіндігі зерттеліп, жүйедегі энталпия, энтропия мәндері және Гиббс энергиясы анықталды. Сонымен қатар коттрельді шаңды ыдырату үрдісінде математикалық жоспарлау әдістері орнатылды.

3. Ленгір көмір қалдығын 5%-тік калий гидроксиді ерітіндісімен еріту үрдісі кезінде жүретін химиялық реакциялардың температура әсерінен жұру және жүрмеуінің мүмкіндігі зерттелінді. Зерттеу барысында температураның 313–353К аралығында көмір қалдығы құрамындағы органикалық қосылыстардың, алюминий оксидінің, темір оксидінің және кремний оксидінің калий гидроксидінің ерітіндісімен әрекеттесу үрдісінің термодинамикалық заңдылықтары қарастырылды. Химиялық реакциялардың энталпия, энтропия және Гиббс энергиясының мәндері анықталды. Сонымен қатар Ленгір көмір қалдығының калий гидроксидінің ерітіндісінде ыдырау үрдісінің математикалық жоспарлау функциялары орнатылды.

4. Коттрельді шаңды күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісінің реакция жылдамдығының константалары Павлюченко теңдеуімен өндөліп, жүйедегі белсенділік энергиясының мәндері $E_{\text{болж.}} = 5,94 \text{ кДж/моль}$ анықталып, химиялық реакцияның диффузиялық аймақта жүретіні анықталды.

5. Ленгір көмір қалдығының калий гидроксидінің ерітіндісінде еру үрдісінің реакция жылдамдығының константалары Павлюченко теңдеуімен өндөліп, жүйедегі белсенділік энергиясының мәндері $E_{\text{болж.}} = 7,69 \text{ кДж/моль}$ анықталып, химиялық реакцияның диффузиялық аймақта жүретіні анықталды.

6. Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үрдісінің тәжірибелік мәліметтердің дәлдігімен дұрыстығын анықтау мақсатында математикалық жоспарлау әдістері қолданылып, сызықтық және квадраттық функциялар орнатылды.

5. ХЕЛАТТЫ ПОЛИМЕРҚҰРАМДАС ТЫҢАЙТҚЫШ АЛУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫ ЖӘНЕ АУЫЛШАРУАШЫЛЫҚ ӨНІМДЕРІНЕ ҚОЛДАНУ

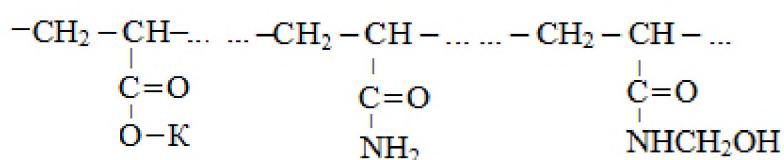
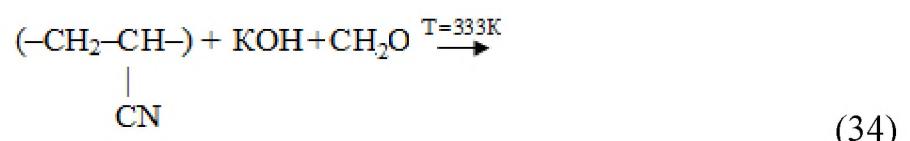
Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштарды алу үрдісінде бастапқы шикізат ретінде, техногенді қалдық болып табылатын, фосфор өндірісінің коттрельді шаң және Ленгір көмір өндірісінің қалдықтары қолданылды. Техногенді қалдықтарды бастапқы шикізат ретінде алудың басты себебі, ол алынатын тыңайтқыштың өзіндік құнын төмендетеді және жинақталған қалдықтар үйіндісін азайтуға септігін тигізеді. Химиялық құрамы әртүрлі техногенді қалдықтарды, бірнеше хелат түзетін органикалық полимерлерді, микроэлементтер қоспасынан тұратын хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың зертханалық әдістері ұсынылды.

5.1 Фосфор-гуматқұрамдас қосылыштар негізінде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштар алудың әдістері

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу үрдісінде негізгі шикізаттар ретінде Ленгір көмір қалдығынан алынған калий гуматы және Жаңа-Жамбыл фосфор зауытының коттрельді шаңы негізінде алынған фосфорқұрамдас ерітінді, сонымен қатар органикалық хелат түзуші полимер ретінде полиакрилнитрил (ЭППАН) қолданылды.

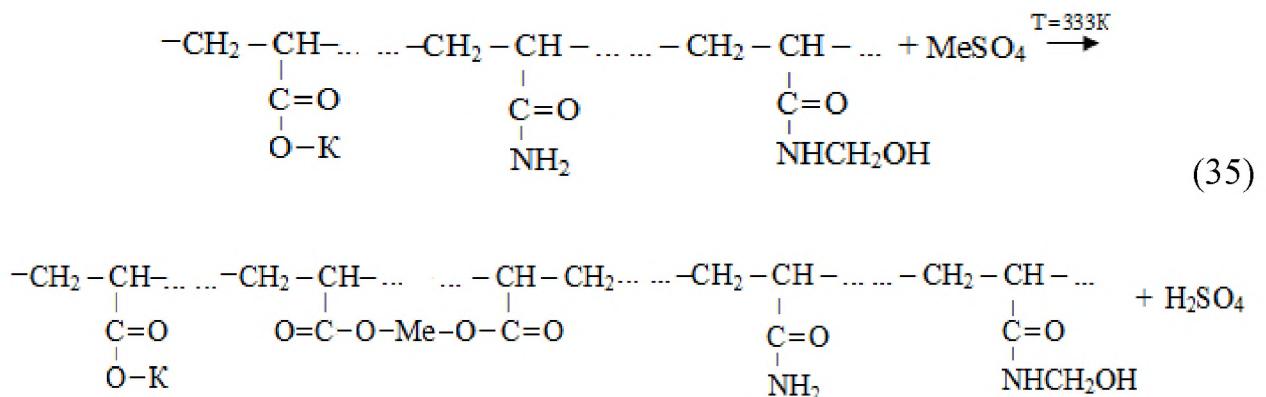
Калий гуматы-Ленгір көмір қалдығын 5%-тік калий гидроксидімен экстракциялау үрдісі нәтижесінде алынған гуматқұрамдас өнім. Калий гуматының элементтік құрамы (15-кесте), ал калий гуматының шығымы және алу үрдісінің көрсеткіштерінің мәндері (33-кесте) көрсетілген.

Фосфорқұрамдас қосылыш- Жаңа-Жамбыл фосфор зауытының өндірістік қалдығы болып табылатын коттрельді шаңды 10%-тік күкірт қышқылының ерітіндісімен еріту нәтижесінде алынған өнім. Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш үшін қажетті этерификацияланған полиакрилнитрил туындысын алу үшін гетерофазалық гидролиз әдісімен полиакрилнитрилге калий гидроксидін формалин қатысында қосылу реакциясының тендеуі:



Жоғарыда аталған реакция кезінде қыздыру температурасы 60⁰C, яғни 333K кезінде нитрилді функционалдық топтардың амидты топтарға ауысуы жүріп, карбоксилді топтардың және эфирлердің түзілуімен аяқталады. Ал

полиакрилнитрилдің модификацияланған туындысындағы металдардың хелатты қосылыс түзілу реакциясының тендеуі:



Хелат түзілу үрдісі кезінде металдар органикалық қабықшада болып, оның ішінде темір, магний және цинк ковалентті-координациялық байланыстар түзуге қабілетті болатын қасиеттері бар, хелат түзуші органикалық полимер өз кезегінде микроэлементтерді есімдіктің жасушасына тасымалдау арқылы енгізіп, сосын жай қосылысқа айналады [56]. Хелатты қосылыс түзілу үрдісінің механизмі 41-суретте көрсетілген.



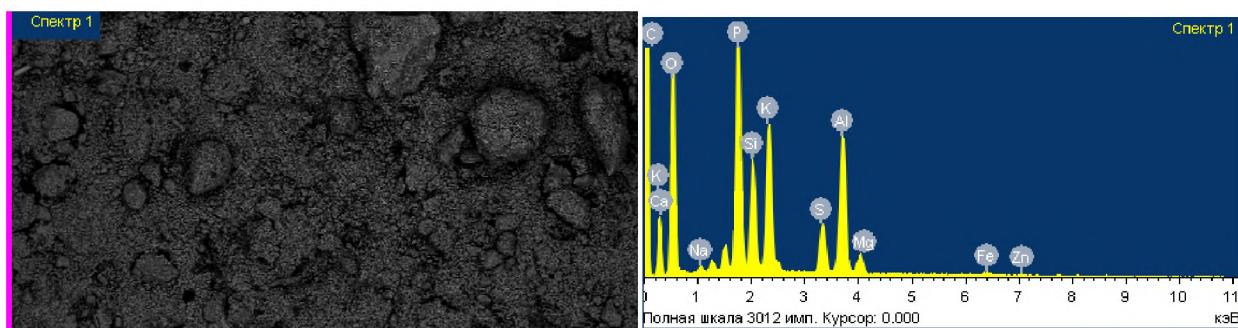
Сурет - 41 Хелатты қосылыстың түзілу үрдісінің механизмі

Хелатты қосылыстардың электронды-микроструктуралық кескіндерінен сұлы фазадағы полиакрилнитрилдің шоғыры 0,2-0,5% аралықта түзілетін қосылыстардың құрылымы түйіршікті бола бастайды. Ал 0,5% шоғыры жоғарылаған сайын жүйенің тұтқырлығы жоғарыладап, түзілетін хелатты қосылыстың қасиеті бұзылады. Ол өз кезегінде микроэлементтердің органикалық хелат қабықшасынан үзілуін баяулатады. Соңықтан алынатын хелат түзуші органикалық полимердің 0,2% шоғыры үрдіс үшін толық жеткілікті. Сонымен қатар хелат түзуші органикалық полимерлер үшін олардың алынатын 0,2-0,5% шоғыры хелатты қосылыс үшін жеткілікті болып табылады.

Коттрельді шаң және Ленгір көмір қалдығы негізінде алынатын хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу үрдісінде фосфорқұрамдас және гуматқұрамдас қосылыстар мен микроэлементтер ретінде темірдің, магнийдің және цинктің сульфатты ерітінділері қосылады. Алынған

тыңайтқыш құрамындағы макро және микроэлементтерді хелатты қүгे өткізу үшін ерітіндіге хелат түзуші органикалық полимер эттерификацияланған полиакрилнитрилдің гидролизденген туындысы (ЭППАН) қосылады.

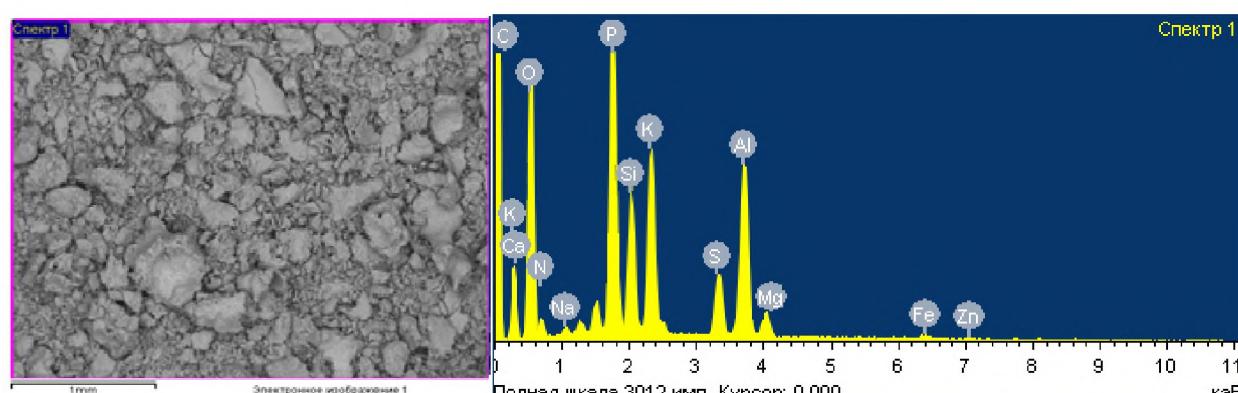
Коттрельді шаң құрамынан алынған фосфорқұрамдас қосылыс және Ленгір көмір қалдығынан алынған калий гуматын араластырып, сосын микроэлементтер қосылған кездегі қоспанының химиялық құрамына талдау жасалды. Алынған қоспаның микроструктуралық кескінін 42-суретте көрсетілген.



Сурет - 42 Фосфор-гуматқұрамдас қосылыстың хелат түзілу үрдісіне дейінгі микроструктуралық кескіні

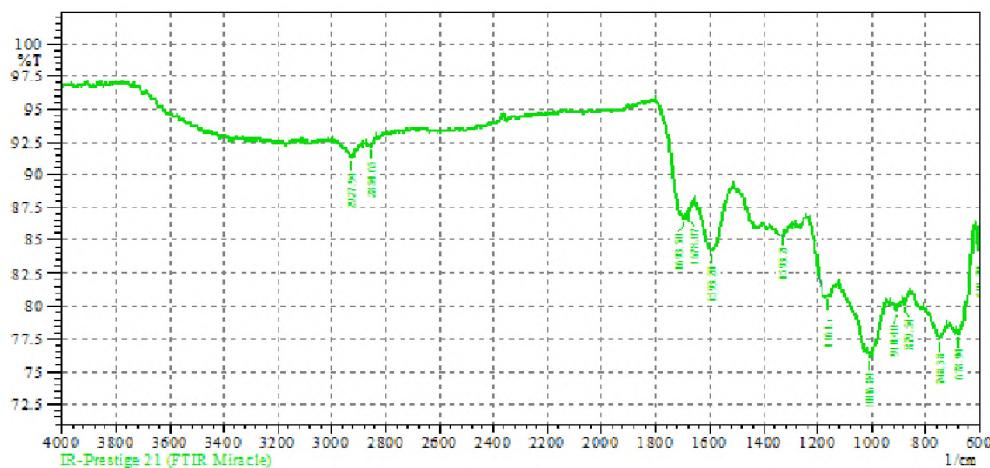
42-суретте келтірілген мәліметтер негізінде, алынған қоспаның құрамында фосфор – P, калий – K, көміртегі – C және микроэлементтер ретінде темір – Fe, магний – Mg, мырыш – Zn бар екендігі көрініп тұр.

Хелаттау үрдісі негізінен ерітіндінің сутектік көрсеткіші pH 7-7,2, яғни бейтарап ортада жақсы жүреді. Сондыктan фосфор-гуматқұрамдас ерітінділерді дайындау барысында ортаның сутектік көрсеткіші қатаң бақылауда болады. Алынған фосфор-гуматқұрамдас ерітіндіні хелаттау кезінде органикалық суда еритін полимер полиакрилнитрил (ПАН) 0,2% ерітіндісі қосылып, үрдістің оңтайлы температурасы және уақыты бекітіледі. Хелатау үрдісі акталғаннан кейін, алынған хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың микроструктуралық кескіні 43-суретте көрсетілген.



Сурет - 43 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың микроструктуралық кескіні

43-суретте көрсетілген хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың элементтік құрамын электронды микроскоппен (JSM-64901 V, Jeol) талдау барысында, хелат түзуші агент әсерінен тыңайтқыштың құрылымы түйіршікті болып келеді, ал тыңайтқыштың құрамының өзгеруі полимерге емес, бастапқы шикізаттың құрамына тікелей тәуелді болады. Демек, талдау жұмыстарының нәтижесінде хелатты қосылыстың түзілгенін тыңайтқыштың микроструктуралық кескінінен анықталды. Сонымен қатар алынған хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың ИК-Фурье спектрометрде талдау нәтижесі 44-суретте көрсетілген.



Сурет - 44 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың ИК-спектрлік қисығы

44-суреттегі хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың ИК-спектрлік толқын жолақтардың жұтылу графигін талдай отырып, спектрдің $1355,0\text{ cm}^{-1}$ мәніндегі тыңайтқыш құрамына кіретін макро және микроэлементтер қатарына кіретін элементтердің темір, магний, цинк сияқты металдардың органикалық хелат күйіндегі қабықшада болатыны анықталды. Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың ИК-спектрлік талдау нәтижесінен тәмендегідей органикалық функционалдық топтардың бар екені анықталды:

- интенсивті емес спектрлік жұтылудың $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ($2927,91-2854,65\text{ cm}^{-1}$) аралықтары карбон қышқылдарының – OH топтарымен және метил, метиленді топтар арасындағы қосылыстарды айқындайды;

- интенсивті жұтылудың $1700-1500\text{ cm}^{-1}$ ($1693,5-1678,07-1593,2\text{ cm}^{-1}$) мәні, карбонилді ароматты көмірсүтектердің қосылыстарын анықтайды;

- интенсивті жұтылудың $1355,0\text{ cm}^{-1}$ мәндері, карбонилді көмірсүтектердің қосылысының оттектік көпір арқылы хелатты R-C-O-K, (R-C-O)₂-Me, түзетін қосылыстарына тән;

- интенсивті емес жұтылудың $1161,15\text{ cm}^{-1}$ мәндері, ароматты альдегидті көмірсүтектердің қосылысының оттектік көпір C-O-C түзетін қосылыстарына тән;

- интенсивті спектрлік жұтылудың $910,40-879,54\text{ cm}^{-1}$ мәндері, органикалық тиофенді қосылыстарға сәйкес келеді және фосфорқұрамдас қосылыстармен фтор (P-O-C) арасындағы байланыстарды анықтайды.

- интенсивті спектрлік жұтылудың 748,38-678,94 см⁻¹ мәндері, органикалық метиленді қосылыстарға сәйкес келеді. Алынған тыңайтқыштың элементтік құрамы 38-кестеде көрсетілген.

Кесте - 38 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтер	Оксидке есептегендегі үлесі, %
C	43,63	-	-
O	22,71	-	-
P	11,45	P ₂ O ₅	26,21
K	13,32	K ₂ O	16,05
N	1,31	-	-
Mg	1,79	MgO	2,98
Fe	1,61	Fe ₂ O ₃	2,49
Zn	1,45	ZnO	2,17
Na	0,29	Na ₂ O	0,39
Al	0,62	Al ₂ O ₃	1,17
Si	0,94	SiO ₂	2,01
S	0,88	SO ₃	2,20

38-кесте мәліметтеріне сүйене отырып, хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш құрамында фосфор – 11,45%, калий – 13,32%, азот – 1,31% және микроэлементтер мен гуматқұрамдас қосылыстардың болуы – ауылшаруашылық өсімдіктерін өсіру және өнімділігін арттыру мақсатында қолдануға толық жарамды.

Хелатты қосылыстар өзінің құрылымы бойынша табиғи қосылыстарға жақын, сондықтан биологиялық белсенді және өсімдіктерге сінімді болып келеді. Хелат өсімдіктің жапырағы арқылы тез сінеді де, биохимиялық үрдіске қосылады. Ал минералды тыңайтқыштардың микроэлементтернің бос ионы жапырақтың бетінен сіңбейді, сол себепті хелатты микротыңайтқыштың басымдылығы ерекшеленеді.

Хелатты қосылыс түзілу кезінде хелат түзуші агентпен металл (микроэлемент) арасындағы химиялық байланыстарды анықтау үшін донорлы-акцепторлы байланыс теориясына сәйкес донорлы лиганда атомының метал ионы арасындағы байланыстармен түсіндіріледі. Сонымен сілтілік метал және сілтілік жер металдарының металды – хелат түзілу энергиясы кезінде ион – иондық, ион – дипольдық байланыстарды ескеруіміз қажет [56].

Табиғи күштердің әсерінен донорлы-акцепторлы байланыстарды молекулалық орбитальдардың теориясы негізінде карастырғанымыз дұрыс болады. Дегенмен хелатты қосылыстың молекулалық құрылымдарының қындығына байланысты қындық туғызады. Сондықтан көп хелатты метал қосылыстарын қыскыртылған формадағы құрылымның физикалық модельіне негізделе отырып, кристалдық өріс теориясы мен лигандалар өрісі арасындағы байланыстармен анықталынады.

Хелатты қосылыстардың түзілу кезінде бірнеше қасиеттерін анықтау үшін «Жұмсақ, қатты қышқылдар және негіздер» Пирсон ұсынған теориямен нақтыланды. Аталған теория негізінде металды – хелат түзілу үрдісінде органикалық полимер полиакрилнитрил ПАН тек хелатты қосылыс түзіп қана қоймай, сонымен қатар микроэлементтерді өсімдікке тасмалдаушы қызметін де атқаратындығы анықталды[56].

Техногенді қалдықтар негізінде алынған хелатты полимерқұрамдас микротыңайтқыш құрамындағы, фосфор – ферменттердің, дәрумендердің белсенділігін арттырып, хлорофиллдің түзілуін, жапырақтағы кара дактардың болдырмауын және өсімдіктің гүлденуі мен пісіп жетілуін реттейді, ал калий гуматы өсімдіктердегі маңызды, яғни реттеуіші, тасымалдаушы және физиологиялық функцияларды атқарып, өсімдіктің өсуі мен өнімділігін арттырады. Сонымен қатар калий өсімдіктердегі фотосинтез үрдісін жоғарылатып, өнімділікті арттырады. Хелат түзуші органикалық полимердің функционалдық топтары, өсімдікке берілетін микроэлементтердің алмасу реакциясын реттеп, маңызды қызмет атқаратындығы анықталды.

Хелатты полимерқұрамдас микротыңайтқыш құрамындағы хелатты құйдегі микроэлементтер ауыл шаруашылық өсімдіктерінің дұрыс өсіп жетілуіне, өнімділігіне және ауа райының күрт өзгеру жағдайына тәзімді болуына оңтайлы жағдай туғызады.

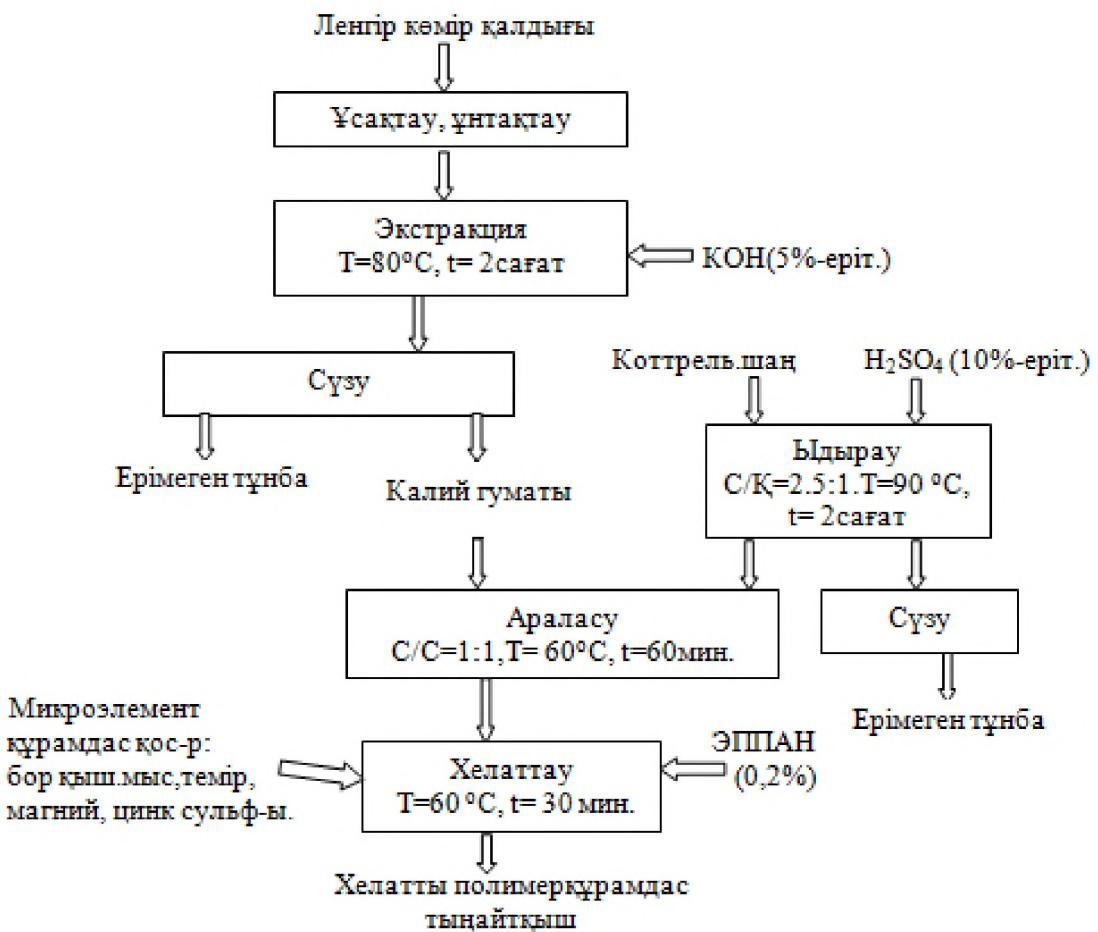
Коттрельді шаң және Ленгір көмір қалдығын шикізат ретінде пайдалана отырып, сонымен қатар Кентау барит қалдығын қолданып әртүрлі қатынаста шикізаттармен микроэлементқұрамдас қосылыстарды араластырып, хелат түзуші органикалық полимерлермен байланыстыру арқылы хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың әдістері әзірленді [57-65].

Алынған полимерқұрамдас тыңайтқыш құрамында гуминді заттардың мөлшері өте жоғары, ол өз кезегінде өсімдік тұқымының жанындағы топырақ құрамын микроэлементтермен байытып, сулы және топырақ экожүйедегі металдардың геохимиялық ағынын реттейді. Сонымен қатар хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш өсімдіктердің биохимиялық үрдістеріне белсенді қатысады, яғни ферментерді белсендіріп, хлорофиллдің биосинтезіне қатысады және азоттық, көмірсутектік алмасуда маңызды рөл атқарады.

Фосфор өндірісінің қалдығы болып табылатын фосфорлы шлам құрамындағы фосфорды өндеу әдістерін [66-67] пайдалана отырып, хелатты қосылыс түзуші органикалық полимерлермен хелаттау арқылы комплексті полимерқұрамдас суперфосфат тыңайтқыш алу әдістері қарастырылды[68]. Сонымен қатар, фосфорлы шламды Ленгір көмір қалдықтарынан алынатын гуматқұрамдас қосылыстармен қосып, хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың әдістері көрсетілді[69-71].

5.2 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алуудың принципиалды-технологиялық сұлбасы

Коттрельді шаң және көмір қалдықтары негізінде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу үрдісінің принципиалды-технологиялық сұлбасында негізгі химиялық үрдістердің сатылары 45-суретте көрсетілген.



Сурет - 45 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алуудың принципиалды-технологиялық сұлбасы

Ленгір көмір кен орнының қалдықтары арнайы механикалық өндөуден, яғни ұсақтау, ұнтақтау үрдістерінен өтіп, содан соң арнайы дайындалған сілтілік реагент калий гидросидінің 5%-тік ерітіндісімен химиялық реакцияға түседі. Экстракция үрдісі кезінде көмір қалдығының бойындағы гуматқұрамдас қосылыстар ерітіндіге өтеді. Алынған ерітінді сүзу арқылы калий гуматы және ерімеген тұнба бөлінеді. Ерімеген тұнба залалсыздандырылады, ал алынған калий гуматы фосфорқұрамдас ерітінділермен араласу үрдісіне беріледі.

Фосфорқұрамдас ерітіндіні алу үшін коттрельді шаңды күкірт қышқылының 10%-тік ерітіндісімен ыңырау үрдісін жүргізу арқылы іске

асырылады. Ыдырау үрдісінде еріген фосфорқұрамдас ерітіндіні сұзу арқылы бөліп, калий гуматымен араласу үрдісіне береді, ал ерімеген тұнба залалсыздандырылады.

Фосфорқұрамдас және калий гуматымен араласу үрдісінің нәтижесінде фосфор-гуматқұрамдас ерітінді түзіледі. Алынған фосфор-гуматқұрамдас ерітіндіні микроэлементтермен байыту үшін микроэлемент құрамдас қосылыстар: бор қышқылы, мыс, темір, магний және марганецтің тұзды ерітінділері қосылады. Микроэлементтермен байытылған фосфор-гуматқұрамдас ерітіндіге хелат түзуші органикалық полимер ЭППАН қосылып, нәтижесінде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алынады.

5.3 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу өндірісінің аппаратты-технологиялық сұлбасы

Коттрельді шаң және көмір қалдықтары негізінде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алушың өндірістік технологиясы үш сатыдан тұрады. Өндірістің аппаратты-технологиялық сұлбасы 46 суретте көрсетілген.

Өндірістің бірінші сатысы-көмір қалдығын экстракциялау. Ленгір көмір кен қалдықтары белгілі бір мөлшерде шарлы ұнтақтағышқа (1) тиеліп, ұсақталып сосын ұнтақталынады. Ұнтақтаудан кейін көмір қалдықтарының өлшемдері 0,5-1 мм құрайтын бөлігі доғалы елегіште (2) ажыратылады. Бөлінген көмір қалдықтары арнайы тасымалдағыш шнек қондырғысының (3) көмегімен көлемі $V-1\text{m}^3$ болатын көмір қалдығының (4) жинағышына беріледі. Көмір қалдығының шығынын реттеу құралының көмегімен арнайы электрлі араластырғышы мен бұлы шығатын бөлігі бар көлемі $V-3\text{m}^3$ (6) реакторға беріледі. Ал көмір қалдығын экстракциялау үшін көлемі $V-1\text{m}^3$ болатын сыйымдылықта (5) калий гидроксидінің 5% – тік ерітіндісі дайындалынады.

Ленгір көмір қалдығын экстракциялау үшін реакторға (6) белгілі мөлшерде көмір қалдығы және калий гидроксидінің 5%-тік ерітіндісі беріліп, үрдістің температурасын 80°C шамасында ұздіксіз 2 сағат араластыру арқылы жүргізіп, нәтижесінде калийдің гуматы түзіледі. Алынған калий гуматын $40-50^{\circ}\text{C}$ дейін суытылады, ал ерімеген көмір қалдығы сүзгіш (10) арқылы бөлініп, залалсыздандырылады. Сүзілген калий гуматы арнайы шығын реттегіш (11) арқылы хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш дайындастырылады (15) беріледі.

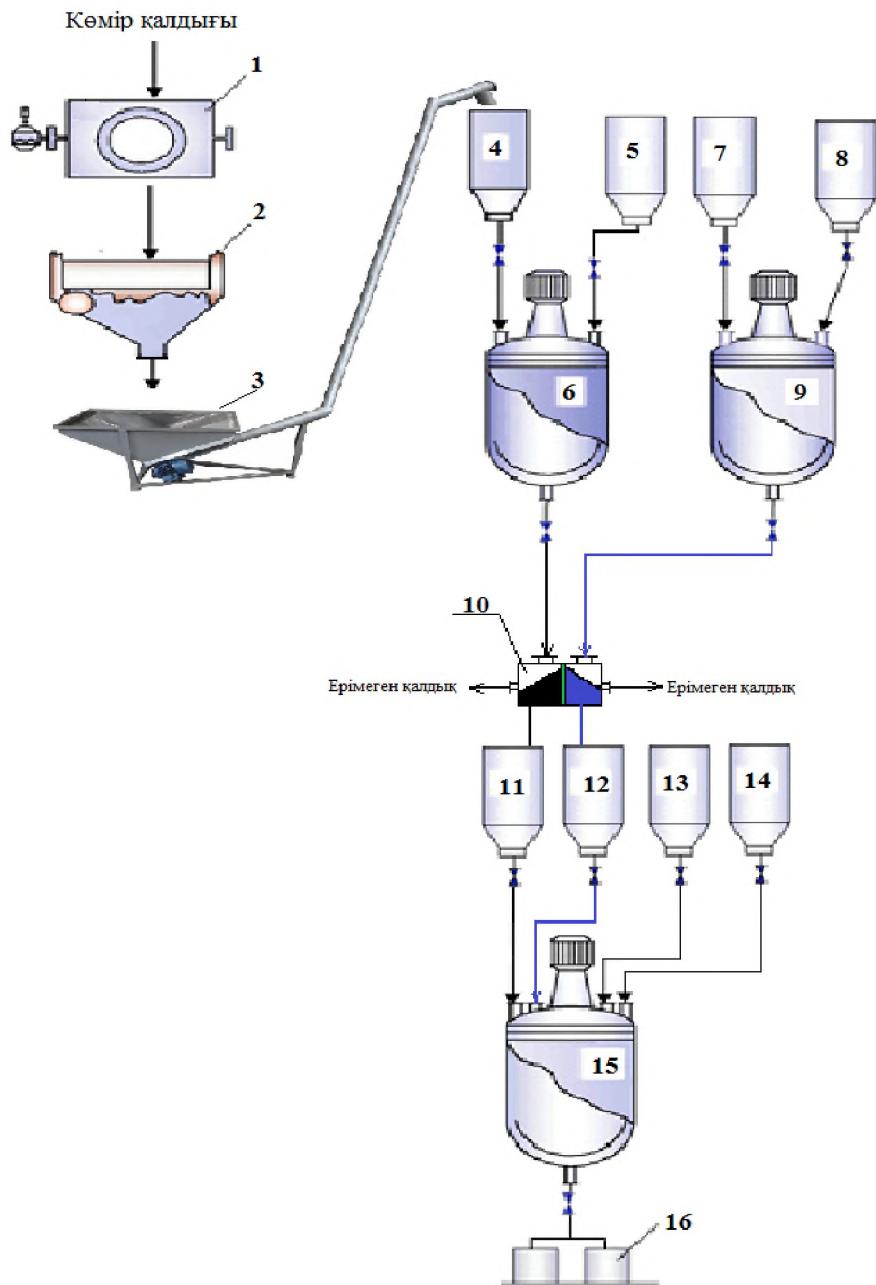
Өндірістің екінші сатысы-фосфорқұрамдас компоненттерді дайындау. Ол үшін фосфор өндірісінің қалдығы болып табылатын коттрельді шаңның сыйымдылығынан (7) арнайы шығын өлшегіш көмегімен белгілі мөлшерін арнайы электрлі араластырғышы мен бұлы шығатын бөлігі бар көлемі $V-3\text{m}^3$ (9) реакторға беріледі. Ал коттрельді шаңды еріту үшін көлемі $V-1\text{m}^3$ болатын сыйымдылықта (8) күкірт қышқылының 10%-тік ерітіндісі дайындалынады. Ол үшін сыйымдылықта белгілі мөлшерде күкірт қышқылы және дист.су беріледі. Дайындалған күкірт қышқылының ерітіндісі белгілі бір көлемі

реакторға (9) беріліп, коттрельді шанды ыдырату үрдісі жүреді. Үрдістің температурасын 90°C шамасында үздіксіз 2 сағат араластыру арқылы жүргізіп, нәтижесінде фосфорқұрамдас қосылыстың ерітіндісі түзіледі. Ал ерімей қалған коттрельді шаңның бөлігі сұзгіш арқылы (10) залалсыздандырылады. Сузілген фосфорқұрамдас қосылыс арнайы шығын реттегіш (12) арқылы хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш дайындастын реакторға (15) беріледі.

Микроэлементтеркұрамдас қоспаны дайындау мөлшері 1 тонна дайын өнімге есептелініп жасалынады, ол үшін көлемі 1 m^3 болатын арнайы жинағышқа (13) белгілі мөлшерде цинк сульфаты, мыс сульфаты, темір сульфаты және марганецтің сульфаты қосылады, қоспаны 60°C температурада 20-30 минут араластырып, дайындауды. Дайын болған микроэлементтер қоспасын арнайы шығын реттегіш арқылы хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш дайындастын реакторға (12) беріледі. Хелат түзуші органикалық полимер көлемі 1 m^3 болатын арнайы жинағышта (14) дайындалып, сосын хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш дайындастын реакторға (15) беріледі.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу үрдісі Ленгір көмір қалдығынан алынған калий гуматы және коттрельді шанды еріту кезінде алынған фосфорқұрамдас ерітінді негізінде дайындалып, микроэлементтермен байытылып, сосын полимер қосылады. Үрдісті 60°C температурада 30 минут жүргізіп, нәтижесінде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алынады.

Өндірістің төртінші сатысы-дайын өнімді арнайы ыдыстарға құю, сауда белгісімен таңбалау және орау. Дайын өнімді құю үшін реактордан (16) белгілі көлемде арнайы ыдыстарға құйылады және ары қарай сауда белгісімен таңбалап, орайды. Барлық реакторлардағы температуралық режимдерді сақтап, реттеп тұру үшін бу қазандықтарындағы бу немесе ыстық су қолданылып, судың айналымы ортадан тепкіш күш көмегімен жұмыс істейтін сораптармен іске асырылады.



Сурет - 46 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың аппаратты-технологиялық сұлбасы

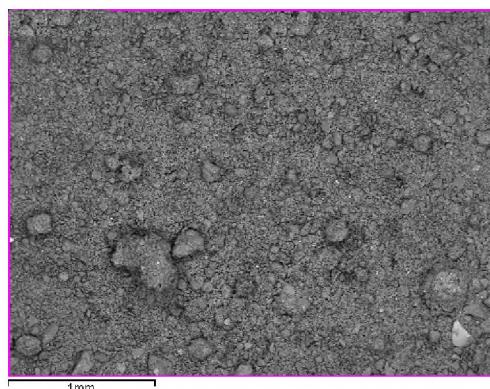
Аппаратты-технологиялық сұлбада көрсетілген шартты белгілер: 1 – шарлы ұнтақтағыш; 2 – елегіш; 3 – тасымалдағыш шнек қондырғысы; 4 – ұнтақталған көмір жинағышы; 5 – калий гидросидінің 5% - тік ерітіндісінің жинағышы; 6 – калий гуматын алғын реактор; 7 – коттрельді шаң жинағышы; 8 – күкірт қышқылының 10%- тік ерітіндісінің жинағышы; 9 – фосфорқұрамдас қосылыс алғын реактор; 10 – сұзгіш; 11 – калий гуматының шығынын өлшегіш; 12 – фосфорқұрамдас қосылыстың шығынын өлшегіш; 13 – микроэлементтерқұрамдас қосылыстың шығынын өлшегіш; 14 – полиакрилонитрилдің шығынын өлшегіш; 15 – хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш реакторы; 16 – дайын өнім.

5.4 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты бидай өсіру саласына қолдану

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштардың ауыл шаруашылық өнімдеріне тиімділігі Қазақстан Республикасының, Түркістан облысының, Қазығұрт ауданы «Айтубай» шаруа қожалығының (ШҚ) егістік алқабында бидай өсімдігіне 2019 жылдың наурыз және тамыз айларының аралығында тәжірибе жүргізу барысында анықталды.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш - фосфор өндірісінің қалдығы болып табылатын коттрельді шаң және Ленгір көмір қалдығынан алынған гумин қышқылына хелатқұраушы полимер полиакрилнитрил (ПАН) қоспасынан тұрады. Сонымен қатар сұйық тыңайтқыштың құрамы бор қышқылы, темірдің, марганецтің сульфаттары және аммоний молибдаты сияқты микроэлементтермен байытылған. Хелатты полимерқұрамас тыңайтқыштардың бидай өсімдігіне әсерін зерттеу және анықтау үшін егіс алқабының топырағынан бірнеше сынамалар алынып, талдау жұмыстары жасалынды [72-75].

Егіс алқабынан алынған топырактың сынамаларын физика-химиялық талдау жұмыстары кезінде, сынамалар жер бетінен 20 см терендікте, массасы 500-600г мөлшерінде қарама-қарсы конверттік әдіс негізінде алынды. Алынған сынамалар кептіріліп, бөлшектері біртекті 1-0,5мм, яғни 80-85% дейін ұсақталды. Сонымен қатар алынған сынамаларды ылғалдылыққа, сілтілікке, тотығу-тотықсыздану потенциалына, ортаның тұздылық минералдығы және гумустық негіздікке көппараметрлі портативті киберсканерлі (PCD 650 Eutech) қондырғысында (47-сурет) анықталды.



Сурет - 47 Қазығұрт ауданының «Айтубай» шаруа қожалығына тиесілі егістік алқаптағы топырактың микроструктуралық кескіні

Зерттеу жұмыстарының нәтижесінде орташа тез еритін тұздардың мөлшері сулы жүйедегі айыру мөлшерін негізге ала отырып, анықталынды: pH – 4,1-4,5, Температура – 25⁰C, тотығу-тотықсыздану потенциалы-292,5 mv, меншікті тұздқұрамдас ерітінді – 891,0 pps, NaCl – 898,0 pps, гумустық негіздік мөлшері-6,6-4,5 мг-ЭКВ/л. Қазығұрт ауданының топырактың элементткі және минералогиялық құрамы 39-кестеде көрсетілген.

Кесте - 39 Қазығұрт ауданының «Айтубай» шаруа қожалығына тиесілі егістік алқаптағы топырақтың химиялық құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтер	Оксидке есептегендегі үлесі, %
O	50,26	-	-
P	0,16	P ₂ O ₅	0,36
Na	0,81	Na ₂ O	1,09
Mg	1,43	MgO	2,38
Al	5,69	Al ₂ O ₃	10,7
Si	19,81	SiO ₂	42,4
S	0,09	SO ₃	0,33
K	2,29	K ₂ O	2,75
Ca	4,86	CaO	6,80
Ti	0,36	TiO ₂	0,60
Fe	4,40	Fe ₂ O ₃	6,28

39-кесте мәліметтеріне қарап, топырақ құрамындағы фосфор – P, калий-К және гумустық заттардың төменгі мөлшерде екені анықталынып тұр. Өсімдіктердің дұрыс өсіп, өнімді болуы үшін тыңайтқыштың қажеттілігі көрініп тұр. Бұл өз кезегінде макро, микро элементтері бар және гуматқұрамдас тыңайтқышты қолданудың керектігін айқындайды[76-78].

Егіс алқаптарынан алынған сынамалар нәтижесінен топырақты ортаның сутектік көрсеткіші pH-4,1-4,5 болуы қышқылдық ортанының басым екендігін көрсетеді және осы қышқылдық ортада Pb, Cr, Ni, V, As, Co сияқты микроэлементтердің активті еместігін көрсетеді, ал Cu, Zn, Cd, Hg, S сияқты микроэлементтердің активті қозғалмалы екендігі анықталды.

Хелатты полимерқұрамас тыңайтқыштардың бидай өсімдігіне әсерін зерттеу және анықтау үшін тәжірибелік жұмыстар реті бірнеше кезеңнен тұрады. Бірінші кезеңде бидай тұқымдары жерге егілмей тұрып, сұйық хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш ерітіндісінде бір сағат уақыттай ұсталынады. Бұл кезде бидай тұқымдары ісініп, тыңайтқыштың құрамындағы бірнеше микроэлементтерді бойына сініреді. Бұл үрдістің маңыздылығы - бидай тұқымдары жер қойнауына енгеннен кейінгі ары қарай өніп, өсіне және топырақ бойындағы ортаға сінісп кетуіне үлкен жағдай жасайды[79-80].

Екінші кезеңде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты бидай өсімдігінің фазалық құрылымдану кезінде жапырақтарымен сабактарына шашу әдісі арқылы береледі. Бидай өсімдігінің фазалық құрылымдану кезеңіне алғашқы сабактан бастап гулденіп шыққанға дейінгі аралықты қамтиды. Бұл кезеңде тыңайтқышты берудің маңыздылығы – көгеріп шыққан бидай өсімдігінің жер қойнауынан алатын дәрумендер тамшылығын толықтырып, топырақ пен өсімдік арасындағы азоттық, оттектік алмасу үрдістеріне жағдай жасап, өсімдік сабактарының кең әрі ауқымды жайылуына әсер етеді, сонымен қатар ауа райының қолайсыз жағдайларына төзімділігін арттырады[81-84].

Үшінші кезеңде сұйық хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш өсімдік дәндерінің қалыптасуы кезінде шашу әдісі беріледі. Бұл кезде бидай өсімдігінің сабактарындағы дәндердің пайда болуы мен қалыптасуы үрдісінде болады. Бұл кезеңде тыңайтқышты берудің маңыздылығы – бидай өсімдігінің сабактарындағы дәндердің толық әрі біркелкі қалыптасуына және жер қойнауынан алатын дәрумендер тамшылығын толықтырып, сондай – ак ауа райының күрт өзгеру жағдайларына төзімділігін арттырады [85-89].

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш нәтижесінде бидай өсімдігінің агротехникалық қасиетінің өзгергені байқалды, яғни бидайдың бойы қарапайым бидай бойынан 10-15 см биік екені анықталды. Бұл өз кезегінде бидайды ору және жинау кезінде онтайлы жағдай жасайтындығы сөзсіз.

Сонымен қатар хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш бидай өсімдігіне қолданудан кейін жылдық өнімділігі 12-14 ц/га-ден 16-18 ц/га дейін артқаны, яғни өнімділіктің 22-25 пайызға ұлғайғаны анықталынып, тыңайтқыштың тиімділігі нақтыланды.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш тиімділігі бидайдың химиялық құрамына да пайдалы әсерін тигізді. Бидайдың қолдануға жарамды 100 г бөлігіндегі пайдалы компонентердің, яғни қуаттылығы, май, ақуыз, дәрумендер, көмісүтектердің мөлшері 40-кестеде көрсетілген.

Кесте - 40 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты қолданудан кейінгі бидайдың химиялық құрамы

Бидайдың химиялық құрамы	Тыңайтқыш қолданылмаған жағдайдағы	Хелатты тыңайтқыштан қолданған жағдайдағы
Қуаттылығы, ккал	340	400
Ақуыз, г	13-15	20-25
Майлар, г	2,5-3,0	3,0-5,0
Көмісүтектер, г	65-70	70-75

40-кесте мәліметтерінен хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты қолданудан кейінгі бидай құрамындағы пайдалы компонентердің мөлшері қарапайым бидай мөлшерінен артқаны анықталды.

Құрамында микроэлементтері бар, көмір қалдығы мен коттрельді шаң негізінде дайындалған хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш – ауыл шаруашылық өсімдіктерінің өнімділігін арттыру бағытында жаңаша әдіс болып табылады.

Техногенді қалдықтар негізінде әзірленген хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш, бидай өсімдігіне қолданып, өсімдіктің өнімділігін арттыру барысында адам ағзасына ешқандай зиянды әсерін тигізбейтіндігі орнатылды. «Айтубай» шаруа қожалығының егіс алқабындағы бидай өсімдігіне қолдану және тәжірибелік-сынау жұмыстардың нәтижелерінің онтайлы болуына байланысты хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты егістікке қолдану және енгізу шаралары акт құжаттарымен бекітілді (Қосымша А-Б).

5.5 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты мақсары өсіру саласына қолдану

Ауыл шаруашылық өнімдерін өсіру және өнімділігін жоғарылату мақсатында коттрельді шаң және Ленгір кен орнының көмір қалдықтары негізінде жасалынған хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштарды егістік алқаптарда сынау және өсерін зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш – фосфор өндірісінің қалдығы болып табылатын коттрельді шаң және Ленгір көмір қалдығынан алынған гумин қышқылына хелатқұраушы полимер полиакрилнитрил (ПАН) немесе полиақриламид (ПАА) қоспасынан тұрады. Сонымен қатар сұйық тыңайтқыштың құрамы бор қышқылы, мыстың, темірдің, марганецтің сульфаттарымен және аммоний молибдаты сияқты микроэлементтермен байытылған.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштардың ауыл шаруашылық өнімдеріне тиімділігі Қазақстан Республикасының, Түркістан облысының «Z-Agro» жауапкершілігі шектеулі серіктестік (ЖШС) ұйымының егістік алқабында мақсары өсімдігіне 2019 жылдың наурыз және қазан айларының аралығында жүргізу барысында анықталды.

Хелатты полимерқұрамас тыңайтқыштардың мақсары өсімдігіне өсерін зерттеу және анықтау үшін тәжірибелі жұмыстар реті бірнеше кезеңнен тұрады. Бірінші кезеңде мақсары тұқымдары жерге егілмей тұрып, сұйық хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш ерітіндісінде бір сағат уақыттай ұсталынады. Бұл кезде мақсары тұқымдары ісініп, тыңайтқыштың құрамындағы бірнеше микроэлементтермен қанығады. Бұл үрдістің маңыздылығы – мақсары тұқымдары жер қойнауына енгеннен кейінгі ары қарай өніп, өсіне және топырақ бойындағы ортаға сіңісп кетуіне үлкен жағдай жасайды.

Екінші кезеңде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты мақсары өсімдігіне жер бетіннен көгеріп шықкан кейін жапырақтарымен сабактарына шашу әдісі арқылы беріледі. Бұл әдістің маңыздылығы – көгеріп шықкан мақсары өсімдігінің жер қойнауынан алатын дәрумендер тамшылығын толықтырып, өсімдік сабактарының кең әрі ауқымды жайылуына оңтайлы жағдай жасайды, сонымен қатар ая арайның қолайсыз жағдайларына төзімділігін арттырады.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты қолданғаннан кейін мақсары өсімдігінің өнімділігі 14-16 ц/га дең 22-23 ц/га дейін артқаны есептелініп, жалпы өнімділіктің 30%-ға жоғарлағаны анықталды. Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш тиімділігі мақсарының химиялық құрамына да пайдалы өсерін тигізді. Мақсарының 100 г қолдануға жарамды бөлігіндегі пайдалы компонентердің, яғни қуаттылығы, май, акуыз, дәрумендер, көмісүтектердің мөлшері 41-кестеде көрсетілген.

Кесте - 41 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты қолданудан кейінгі мақсарының химиялық құрамы

Мақсарының химиялық құрамы	Тыңайтқыш қолданылмаған жағдайдағы	Хелатты тыңайтқыштан қолданған жағдайдағы
Қуаттылығы, ккал	515	620
Ақуыз, г	16-18	22-24
Майлар, г	36-38	44-45
Көмісүтектер, г	34-35	42-43

41-кесте мәліметтерінен хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты қолданудан кейінгі мақсары құрамындағы пайдалы компоненттердің мөлшері кәдімгі мақсары мөлшерінен артқаны анықталды. Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты қолданудан кейінгі «Z-Agro» ЖШС ұйымының егіс алқабындағы мақсары өсімдігінің және мақсары тұқымдарының көрінісі 48-суретте көрсетілген.



Сурет - 48 «Z-Agro» ЖШС егіс алқабындағы мақсары және оның тұқымдарының көрінісі

Құрамында микроэлементтері бар, көмір қалдығы мен коттрельді шаң негізінде дайындалған хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш – ауыл шаруашылық өсімдіктерінің өнімділігін арттыру бағытында жаңаша әдіс болып табылады.

«Z-Agro» ЖШС егіс алқабындағы мақсары өсімдігіне қолдану және тәжірибелік-сынау жұмыстардың нәтижелерінің онтайлы болуына байланысты хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты егістікке қолдану және енгізу шаралары акт құжаттарымен бекітілді (Қосымша В-Г).

5.6 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты құріш өсіру саласына қолдану

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш – фосфор өндірісінің қалдығы болып табылатын коттрельді шаң және Ленгер көмір қалдығынан алынған гумин қышқылына хелатқұраушы полимер полиакрилнитрил (ПАН) тұрады. Сонымен қатар сұйық тыңайтқыштың құрамы, мыстың, темірдің, марганецтің сульфаттарымен сияқты микроэлементтермен байытылған.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты құріш өсіру саласына қолдану үшін «Ы.Жахаев атындағы құріш өсіру ҚазФЗИ» жауапкершілігі шектеулі серіктестік (ЖШС) егістік алқабында құрішті өсіру кезінде биофортификациялау үрдістері жүргізілді. Сонымен қатар құрішті егу, гулдену және өнімін алудың барлық сатысында зерттеу жұмыстары жүргізілді. Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышпен құрішті биофортификациялау алдында құрішке элементтік және микроскопиялық зерттеу жұмыстары жүргізілді. Зерттеу нәтижелері 42-кестеде көрсетілген.

Кесте - 42 Биофортификациялауға дейінгі құріштің элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтер	Оксидке есептегендегі үлесі, %
O	51,81	-	-
Na	0,62	Na ₂ O	0,83
Mg	1,56	MgO	2,59
Si	32,19	SiO ₂	68,85
P	6,00	P ₂ O ₅	13,75
S	0,44	SO ₃	0,48
K	6,18	K ₂ O	7,45
Ca	1,18	CaO	1,65

42-кесте мәліметтерінен биофортификациялауға дейінгі құріш құрамындағы макро және микрокомпоненттердің мөлшерінің төмен екендігі анықталынып тұр. Яғни құріштің дұрыс өсіп, өнімді бол беруі үшін қажетті дәруменмендерің жеткіліксіздігі көрініп тұр.

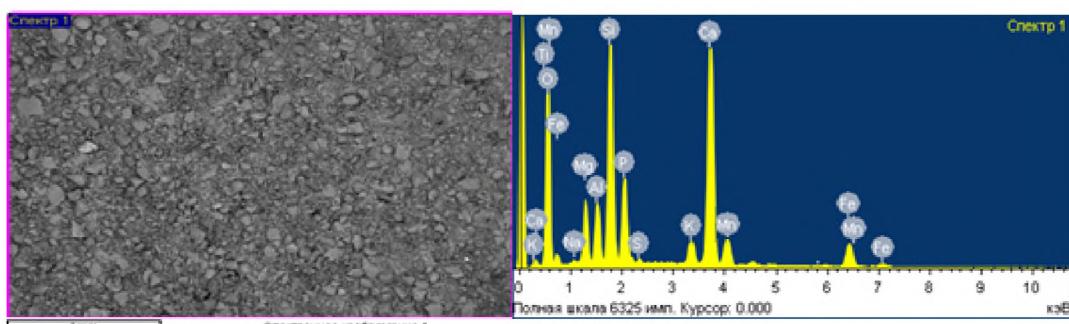
Бірінші кезеңде құріш тұқымдары жерге егілмей тұрып, сұйық хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш ерітіндісінде бір сағат уақыттай ұсталынады[92-95]. Бұл кезде құріш тұқымдары ісініп, тыңайтқыштың құрамындағы бірнеше микроэлементтерді бойына сініреді. Бірінші кезеңнен кейін құрішті егер алдын элементтік және микроскопиялық зерттеу жұмыстарының нәтижелері 43-кестеде және 49-суретте көрсетілген.

Кесте - 43 Биофортификацияланған құріштің егу алдындағы элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтер	Оксидке есептегендегі үлесі, %
O	54,98	-	-
Na	0,72	Na ₂ O	0,97

Mg	2,16	MgO	3,6
Al	1,31	Al ₂ O ₃	2,47
Si	11,57	SiO ₂	24,79
P	8,96	P ₂ O ₅	20,52
S	0,49	SO ₃	1,22
K	11,84	K ₂ O	14,26
Ca	1,18	CaO	1,65
N	1,11	-	-
Mn	3,24	MnO	4,18
Fe	2,44	Fe ₂ O ₃	3,20

43-кесте мәліметтерінен биофортификацияланған күріштің егу алдындағы элементтік құрамында фосфор, калий және микроэлементтерден темір, марганец және магний бар екендігі анықталды. Аталған макро және микроэлементтер күріштің дұрыс өсіп жетілуіне жақсы әсерін тигізеді.



Сурет - 49 Биофортификацияланған күріштің егу алдындағы микроскопиялық кескіні

49-сурет нәтижелерінен күрішті егу алдын хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышпен жасалынған биофортификация үрдісінің нәтижесінде күріш дәндері шашырап және аморфты бөлігінің өте ұсақ түйіршікті болатыны анықталды.

Екінші кезеңде хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты күріш өсімдігінің гүлдену және өсімдік сабактарының дәндердің пайда болуы мен қалыптасуы үрдісінде жапырақтарымен сабактарына шашу әдісі арқылы береледі. Бұл әдістің ерекшелігі-тыңайтқыш құрамындағы микроэлементтер өсімдікке 80-90% сінімді болып келеді. Өсімдіктің жапырағына енген микроэлементтер тез сіңіп, өсімдіктегі биохимиялық алмасу үрдістерін қарқындалады[97-99].

Бұл кезеңде тыңайтқышты берудің маңыздылығы – өсіп шыққан күріш өсімдігінің жер қойнауынан алатын дәрумендер тамшылығын толықтырып, фосфор, калий және азоттың сінімділігін арттырып, ауа райының қолайсыз жағдайларына тәзімділігін арттырады[100-101]. Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты күріш өсімдігіне қолдану технологиясын сәйкес, күрішті егу алдын биофортификациялау кезінде 1л тыңайтқышты 120-150л суда дайындалынады. Шашырату әдісі арқылы өсімдіктің жапырақтарымен

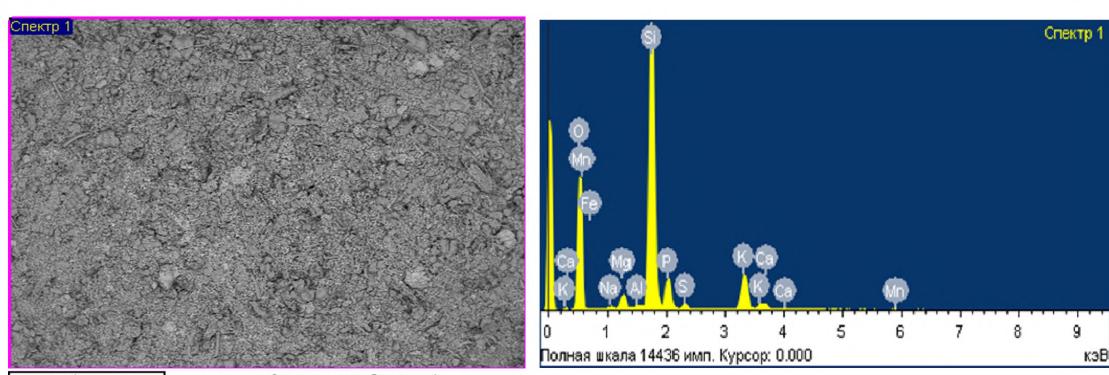
сабақтарына беру кезде тыңайтқыштың 1 литр қөлемі 120-140л суда дайындалынады. Биофортификация кезінде қолданылған ертіндін шашырату әдісі кезінде де қолдануға болады.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышты қүріш өсімдігіне қолданғаннан кейін алынған қүріштің құрамына элементтік және микроскопиялық зерттеу жұмыстары жүргізіледі. Зерттеу жұмыстарының нәтижелері 44-кестеде және 50-суретте көрсетілген.

Кесте - 44 Биофортификацияланған қүріштің жинаудан кейінгі элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық үлесі, %	Оксидтер	Оксидке есептегендегі үлесі, %
O	51,80	-	-
Na	0,40	Na ₂ O	0,54
Mg	1,76	MgO	2,92
Al	0,14	Al ₂ O ₃	0,26
Si	31,80	SiO ₂	68,02
P	5,29	P ₂ O ₅	12,12
S	0,84	SO ₃	2,11
K	6,77	K ₂ O	8,16
Ca	0,93	CaO	1,30
Mn	0,17	MnO	0,22
Fe	0,09	Fe ₂ O ₃	0,13

44-кесте және 50-сурет нәтижелерінен хелатты полимерқұрамдас тыңайтқышпен жасалынған биофортификация үрдісінен қүрішті жинаудан кейінгі микроскопиялық кескінінде аморфты бөліктері қысқарып, пішіндері кристалданып, қаттыланады. Бұл өзгеріс қүріш құрамындағы әртүрлі Na – 0,40, Mg – 1,76, Al – 0,14, Si – 31,80, P – 5,29, S – 0,84, K – 6,77, Ca – 0,93, Mn – 0,17, Fe – 0,09 сияқты микроэлементтердің болуымен түсіндіріледі. Сонымен қатар гумин қышқылының болуын берік кристалдық құрылымдардың қалыптасуымен дәлелденеді.



Сурет - 50 Биофортификацияланған қүрішті жинаудан кейінгі микроскопиялық кескіні

Хелатты микротыңайтқыш құрамында натрий және калий гуматы бар, Fe, Mn, Si, Mg, K, Ca, Al, P сияқты элементтермен байытылғандығын дәлелдейді. Бұл микроэлементтер күріш өсімдігінің қалыптасуына және сапалық әрі сандық құрамын анықтауға, сонымен қатар құрамындағы микроэлементтер ферменттермен дәрумендерді белсенеді. «Ы.Жахаев атындағы күріш есіру ҚазҒЗИ» жауапкершілігі шектеулі серіктестік (ЖШС) егістік алқабында, хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштарды қолданудан кейін күріштің «Маржан» сорты бойынша өнімділігі 31-40 г/сабак 65-74 г/сабак дейін артқандығы анықталды [62].

5.7 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алуудың тиімділігі

Техногенді қалдықтар негізінде алынған хелатты полимерқұрамдас микротыңайтқыш өзіндік құны төмен болады. Себебі, негізгі шикізаттар техногенді қалдықтардан тұрғандықтан, олардың нақты белгіленген құны белгісіз.

Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу өндірісінде алынатын өнімнің өзіндік құнының төмен болуына әсер ететін бірнеше факторлар бар[90-91]. Оларға: 1.Бастапқы шикізаттарды техногенді қалдық болып табылуы; 2. Шикізаттардың қолжетімді болуы; 3. Әдіс технологиясының қарапайымдылығы; 4. Қымбат қондырғыларды алууды талап етпейді және т.б. Коттрельді шаң және көмір қалдықтарын қолдану арқылы хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың 1 литр өнімін алу үшін қажетті шикізаттардың мөлшері 45-кестеде көрсетілген.

Кесте - 45 Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш 1 литрін алуудың калькуляциясы

№	Шығындар атавы	1кг заттың бағасы, тенге	Өлшем бірлік	1 литр дайын өнімге қажетті шикізаттар мөлшері, г	1 литр дайын өнімнің қаржылық шығыны, тг
1	Негізгі материалдар				
	Ленгір көмір қалдығыны	100	г	20	8
	Калий гидроксиді	450	г	25	10
	Коттрельді шаң	100	г	20	8
	Күкірт қышқылы-92,5%	1025	г	100	206
2	Қосымша материалдар, микроэлементтер:				
	Мыс сульфаты	800	г	4	3,6
	Темір сульфаты	1350	г	4	7,0
	Цинк сульфаты	620	г	3	1,86
	Бор қышқылы	400	г	1,5	2
	Магний сульфаты	550	г	2	1,15
	Аммоний молибдаты	520	г	3	1,56
	Полиакрилнитрил	8500	г	2	18

3	Энергетикалық шығындар	19,64	кВт/сағ	8	157,1
4	Су	87,47	куб	0,001	8,7
5	Коммерциялық және басқада шығындар		тг		1068
	Барлығы				1500
1 литр хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың өзіндік құны – 1500 теңгені құрайды.					

45-кестеде келтірілген мәліметтер негізінде 1 литр хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыштың құны 1500 теңгені құрайды. Алынған хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш құрамында фосфор, калий және микроэлементтермен байытылған. Отандық және шетелдік хелатты тыңайтқыштардың нарықтағы сатылым бағасының салыстырмалы көрсеткіштері 46-кестеде көрсетілген.

Кесте - 46 Отандық және шетелдік хелатты тыңайтқыштардың бағасы

№	Тыңайтқыш аталуы	Өндіруші	Бағасы, тг
1	Органомикс	Ресей Федерациясы	3500
2	Феровит	Ресей Федерациясы	2800-3000
3	Folicare	Ресей Федерациясы	3200-3000
4	Ярило	Украин Республикасы	3200-3000
5	Мэрс	Қазақстан Республикасы	4500
6	Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш	Қазақстан Республикасы	1500

46-кесте мәліметтері негізінде шетелдік және отандық хелатты микротыңайтқыштарды салыстыру барысында, техногенді қалдықтардан алынған хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш сатылым бағасы жағынан 2-3 есеге дейін арзанырақ түсетіндігі анықталды.

Бесінші бөлім қорытындысы

1. Фосфор-гуматқұрамдас қосылыска микроэлемент ретінде 1,5-2,5% аралығында дайындалған темір, мырыш, мыс және аммоний сульфаты ерітінділері және хелат түзуші органикалық полимер 0,2% ЭППАН қосу арқылы хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың әдісі мен хелатты қосылыстың түзілу механизмі келтірілді.

2. Коттрельді шаң және гумин қышқылы және фосфорлы шлам негізінде әртүрлі макро және микроэлемент құрамдас қосылыстармен хелат түзуші қосылыс түзетін органикалық полимерді қолдана отырып, хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың бірнеше әдістері көрсетілді.

3. Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың принципиалды, аппаратты-технологиялық схемасы әзірленді және алынған тыңайтқыштың химиялық құрамдары анықталды. Алынған хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш құрамындағы калий, фосфор, микроэлементтердің және гуминді

қосылыстардың болуы – өсімдіктің тез өсіп, өнуіне және өнімділігінің көбейуіне, жер қойнауынан алатын дәрумендер тамшылығын толықтырып, өсімдік сабактарының кең әрі ауқымды жайылуына онтайлы жағдай жасайды, сонымен қатар ауа райының қолайсыз жағдайларына төзімділігін арттырады.

4. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты бидай өсіру кезінде сынайтын егістік алқаптағы топырақтың құнарлығы және химиялық құрамы зерттелініп, керекті компоненттердің қажеттілігі нақтыланды. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты бидай өндірісіне қолданудан кейін өсімдіктің өнімділігі 12-14 ц/га дең 16-18 ц/га дейін артып, яғни өнімділіктің 22-25% үлгайғаны және агротехникалық қасиеттерінің өзгергені анықталды.

5. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты мақсары өндірісіне қолданудан кейін, өсімдіктің өнімділігі 14-16 ц/га дең 22-23 ц/га дейін артқаны есептелініп, яғни өнімділіктің 30% жоғарлағаны анықталды. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты мақсарыға қолданудан кейін өнімнің қуаттылығы жоғарыладап, құрамындағы пайдалы компоненттер үлесінің артқаны анықталды.

6. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты қолданудан кейін күріштің «Маржан» сорты бойынша өнімділігі 31- 40 г/сабактан 65-74 г/сабак дейін артқандығы анықталды. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты қолданудан кейінгі күріштің микроскопиялық кескінінде аморфты бөліктердің қысқарып, пішіндері кристалданғаны анықталды. Бұл өзгеріс күріш құрамындағы әртүрлі микроэлементтердің болуымен түсіндіріледі және гуминді заттардың болуын берік кристалдық құрылымдардың қалыптасуымен дәлелденеді.

7. Хелатты полимерқұрамdas микротыңайтқышты шет елдерде өндіру ісіне және нарықтағы бағасына талдау жасалынды. Техногенді қалдықтар негізінде жасалынған хелатты полимерқұрамdas тыңайтқыштың 1 литр дайын өнімін алуға қажетті шығындар мөлшері есептелініп, калькуляциясы жасалынды. Сонымен қатар отандық және шетелдік хелатты тыңайтқыштардың нарықтағы сатылым бағаларымен салыстырмалы талдау жасалып, экономикалық жағынан тиімдігі екені анықталды.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Диссертациялық жұмыстың әдеби шолу бөлімінде ауыл шаруалық саласындағы өсімдіктерге тыңайтқыштарды қолданудың қажеттілігі мен маңыздылығы жайында ақпараттар келтірілді. Минералды тыңайтқыштардың негізгі түрлерін құрайтын азотты, фосфорлы және калийқұрамас тыңайтқыштардың қолдану саласына және көлеміне сипаттама берілді.

2. Еліміздегі фосфор өндірісінен шығатын қалдықтардың шамамен 30 млн. тоннасы Жамбыл облысында, ал 500 мың.тонна фосфорлы шламның Шымкент қаласында орналасқан бұрынғы фосфор зауытының аумағында жатқаны белгілі. Осы жинақталған өндірістік қалдықтарды өндеудің әдістеріне және алынатын тыңайтқыштардың түрлеріне сипаттама берілді. Сонымен қатар жинақталған техногенді қалдықтарды өндеудегі бірнеше авторлар еңбегіне қысқаша шолулар жасалынды.

3. Көмір өндірісінің нәтижесінде пайда болған Ленгір көмір қалдығының қоры 37200 мың.тоннаны құрайтындығы, оны қайта өндеудің қажеттілігі мен маңыздылығы жайында және өндеу әдістерінің технологиясы туралы авторлардың тың мәліметтері келтірілді.

4. Хелатты полимерқұрамас тыңайтқыштарды алудың әдістеріне шолу жасалынып, бірнеше авторлардың еңбегі қысқаша сипатталды. Ауылшаруашылық саласында биофортifikациялау әдісінің маңыздылығы жайында тың мәліметтер келтірілген. Хелатты қосылыс түзші органикалық полимерлердің физика–химиялық қасиеттеріне, алыну әдістеріне шолу жүргізілді.

5. Жасалынған зерттеу жұмыстарының нәтижелерін негізге ала отырып, фосфор өндірісінің қалдығы – коттрельді шаң бағалы техногенді қалдық болып табылатындығы айқындалды. Коттрельді шаңды күкірт қышқылының 10%-дық ерітіндісімен өндеу үрдісінің технологиялық көрсеткіштерінің онтайлы мәндері анықталып, нәтижесінде фосфор оксидінің жалпы үлесінің - 24,80% фосфорқұрамас қосылысқа өтіп, ыдырау дәрежесінің-80,4% құрайтыны анықталды.

6. Ленгір көмір кен орнының қалдықтары қайта өндеуді талап ететін, бағалы техногенді қалдық үйіндісі болып табылады. Көмір қалдығына жасалынған РЭМ, ДТА және ИК-спектрлік талдау жұмыстары негізінде көмір қалдығының химиялық құрамы және құрамындағы функционалдық топтардың байланысы және температура өзгерісіне сәйкес қосылыстардың өзгеріске ұшырау қасиеттері зерттелінді. Сонымен қатар химиялық талдау жұмыстарының нәтижесінен, көмір қалдығының ылғалдылығы-7,26%, құрамындағы бейорганикалық заттардың үлесі-41,51%, ал органикалық заттардың үлесі 51,23% құрайтындығы анықталды.

7. Ленгір көмір қалдығын МЕСТ 9517-76 және МЕСТ 9517-94 талаптарына сәйкес 5%-дық калий гидросидінің ерітіндісімен экстракциялау үрдісі жүргізіліп, нәтижесінде калий гуматының шығымы-96,67%

құрайтындығы белгілі болды. Сонымен қатар алынған гумин қышқылының шоғыры-44,4% болатыны анықталды.

8. Алынған фосфор-гуматқұрамдас қосылыс құрамында фосфордың – 11,45%, калийдің – 13,32%, ал көміртегінің – 47,21% құрайтындығы белгілі болды. Фосфор-гуматқұрамдас қосылыстың құрамында осындай мөлшерде пайдалы компоненттердің болуы – хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алу үшін кажетті шикізаттардың орнын толық алмастыра алады. Сонымен қатар темір және органикалық гуматқұрамдас заттардың болуы-алынатын қосылыстың тыңайтқыштық қасиеттінің жоғары болатындығын көрсетеді.

9. Коттрельді шанды күкірт қышқылының ерітіндісімен ыдырату үрдісі кезінде жүретін химиялық реакциялардың термодинамикалық заңдылықтары қарастырылып, температураның 333–363К аралығында фторапатит, калий-кальций фосфаты, натрийдің дигидрофосфаты және калийдің дигидрофосфатының күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісінің жүретіндігі зерттеліп, жүйедегі энталпия, энтропия мәндері және Гиббс энергиясы анықталды. Сонымен қатар коттрельді шанды ыдырату үрдісінде математикалық жоспарлау әдістері орнатылды.

10.Ленгір көмір қалдығын 5%-тік калий гидроксиді ерітіндісімен еріту үрдісі кезінде жүретін химиялық реакциялардың температура әсерінен жүру және жүрмеуінің мүмкіндігі зерттелінді. Зерттеу барысында температураның 313–353К аралығында көмір қалдығы құрамындағы органикалық қосылыстардың, алюминий оксидінің, темір оксидінің және кремний оксидінің калий гидроксидінің ерітіндісімен әрекеттесу үрдісінің термодинамикалық заңдылықтары қарастырылды. Гетерогенді жүйенің энталпия, энтропия және Гиббс энергиясы анықталды. Сонымен қатар Ленгір көмір қалдығының калий гидроксидінің ерітіндісінде ыдырау үрдісінің математикалық жоспарлау функциялары орнатылды.

11.Коттрельді шанды күкірт қышқылының ерітіндісінде ыдырау үрдісінің және көмір қалдығының калий гидроксидінің ерітіндісінде еру үрдісінің реакция жылдамдығының константалары Павлюченко теңдеуімен белсенділік энергияларының мәндері анықталып, химиялық реакциялардың диффузиялық аймақта жүретіні анықталды.

12.Фосфор-гуматқұрамдас қосылысқа микроэлемент ретінде 1,5-2,5% аралығында дайындалған темір, мырыш, мыс және аммоний сульфаты ерітінділері және хелат түзуші органикалық полимер 0,2% ЭППАН қосу арқылы хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың әдісі мен хелатты қосылыстың түзілу механизмі келтірілді.

13. Коттрельді шаң және гумин қышқылы және фосфорлы шлам негізінде әртүрлі макро және микроэлемент құрамдас қосылыстармен хелат түзуші қосылыс түзетін органикалық полимерді қолдана отырып, хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың бірнеше әдістері көрсетілді.

14. Хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш алудың принципиалды, аппаратты-технологиялық схемасы әзірленді және алынған тыңайтқыштың химиялық құрамдары анықталды. Алынған хелатты полимерқұрамдас тыңайтқыш құрамындағы калий, фосфор, микроэлементтердің және гуминді

қосылыстардың болуы – өсімдіктің тез өсіп, өнуіне және өнімділігінің көбейуіне, жер қойнауынан алатын дәрумендер тамшылығын толықтырып, өсімдік сабақтарының кең әрі ауқымды жайылуына оңтайлы жағдай жасайды, сонымен қатар ауа райының қолайсыз жағдайларына төзімділігін арттырады.

15. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқыш алудың принципиалды, аппаратты-технологиялық схемасы әзірленді және алынған тыңайтқыштың химиялық құрамдары анықталды. Сонымен қатар жоғарыда алдынған хелатты полимерқұрамdas тыңайтқыш құрамындағы калий, фосфор, микроэлементтердің және гуминді қосылыстардың болуы – өсімдіктің тез өсіп, өнуіне және өнімділігінің көбейуіне, тыңайтқыштың сапалық құрамының қуаттылығын айқындайды және жер қойнауынан алатын дәрумендер тамшылығын толықтырып, өсімдік сабақтарының кең әрі ауқымды жайылуына оңтайлы жағдай жасайды, сонымен қатар ауа райының қолайсыз жағдайларына төзімділігін арттырады.

16. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты бидай өсіру кезінде сынайтын егістік алқаптағы топырақтың құнарлығы және химиялық құрамы зерттелініп, керекті компоненттердің қажеттілігі нақтыланды. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты бидай өндірісіне қолданудан кейін өсімдіктің өнімділігі 12-14 ц/га дең 16-18 ц/га дейін артып, яғни өнімділіктің 22-25% үлгайғаны және агротехникалық қасиеттерінің өзгергені анықталды. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты мақсары өндірісіне қолданудан кейін, өсімдіктің өнімділігі 14-16 ц/га дең 22-23 ц/га дейін артқаны есептелініп, яғни өнімділіктің 30% жоғарлағаны анықталды. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты мақсарыға қолданудан кейін өнімнің қуаттылығы жоғарыладап, құрамындағы пайдалы компоненттер үлесінің артқаны анықталды. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты қолданудан кейін күріштің «Маржан» сорты бойынша өнімділігі 31- 40 г/сабақтан 65-74 г/сабаққа дейін артқандығы анықталды. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты қолданудан кейінгі күріштің микроскопиялық кескінінде аморфты беліктердің қысқарып, пішіндері кристалданғаны анықталды. Бұл өзгеріс күріш құрамындағы әртүрлі микроэлементтердің болуымен түсіндіріледі және гуминді заттардың болуын берік кристалдық құрылымдардың қалыптасуымен дәлелденеді.

17. Хелатты полимерқұрамdas тыңайтқышты ауылшаруашылық өнімдері: мақсары, бидай және күрішке қолданудың әдістері мен кезендері және тыңайтқышты өсімдікке берудің мөлшері нақтыланды. Техногенді қалдықтар негізінде жасалынған хелатты полимерқұрамdas тыңайтқыштың 1 литр дайын өнімін алуға қажетті шығындар мөлшері есептелініп, калькуляциясы жасалынды. Сонымен қатар отандық және шетелдік хелатты микротыңайтқыштардың нарықтағы сатылым бағаларына салыстырмалы талдаулар жүргізіліп, экономикалық жағынан тиімділігі екені анықталды.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Қазақстан Республикасының 2017-2021 жылдар аралығында агроОнеркәсіп кешенін дамыту бағдарламасы //<http://adilet.zan.kz>/

2 Хапова С.А. Система удобрения сельскохозяйственных культур: методическая разработка для проведения практических занятий студентам, обучающимся по направлению «Агрохимия и агропочвоведение», с квалификацией (степенью) выпускника «бакалавр сельского хозяйства», специалистам агропромышленного комплекса, фермерам и овощеводам – Ярославль : ИПК Индиго, 2014. – 198 с.

3 Минералды тынайтқыштардағы фосфор, калий және азоттың маңыздылығы.<https://stud.kz/referat/show/49882>.

4 Минералды тынайтқыш ретінде қолданылатын құс саңғырығының маңыздылығы.<https://bilim-all.kz/article/4888>.

5 Алдашов Б. А., Синяева В. Т. Разработка инновационного способа получения нового сложного высокоэффективного удобрения – мелиоранта аммофосогипса калийного//Химия и химические технологии. Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий. - Алматы, 2010. – Вып. 5. – С. 51-55.

6 Назарбек У.Б Разработка технологий переработки фосфорного шлама на целевые продукты удобрительного назначения: дис. докт. филос. PhD: 6D072000/ ЮКГУ им. М. Ауэзова. –Шымкент, 2017.

7 Арыстанова С.Д. Фосфорқұрамдас шламдарды тазалау үшін табиғи минералды шикізаттардан сорбенттерді алу технологиясын жасақтау: дис. докт. филос. PhD: 6D072000/ М.Әуезом атындағы ОҚМУ. –Шымкент, 2018.

8 Патент КZ №23156 Минералды тынайтқыш және сары фосфор өндірісінің қалдықтарын химиялық өндеудің әдісі/Лисица.В.И. 15.11.2010, бул. №11.

9 Б.К.Тлебаев Комплексная переработка бедных шламов и коттрельной пыли в агломерации на гранулированные удобрения.

10 Тлебаев М.Б., Шолахов А., Ахауова Г. Способ обезвреживания коттрельного молока техническим кислородом в гидроциклонном аппарате. //Республиканский научный журнал Наука и образование Южного Казахстана, №6(13), 1999. Труды межвузовской региональной научно-методической конференции “Проблемы науки и образования”. – с. 139-142.

11 Байгарин М. Нет отходов - есть незавершенное производство: необходимо прекратить накопление техногенных отходов в Казахстане // <http://www.inform.kz/rus/article/2620769>.

12 Адил Ж., Молдабеков Ш.М., Шолак. А., Нурлыбаева А. Переработка коттрельного молока на фосфорно-калийное удобрение. Jaqielonian University (Krakow) International Independent Scientific Journal №14-1, 2020.

13 Иннов. пат. №30648 Республика Казахстан. Способ получения органоминерального удобрения/Батькаев Р.И. и др.; опубл. 15.12.15, Бюл.№12.

14 Иннов. пат. №28124 Республика Казахстан. Способ получения комплексного удобрения/Батькаев Р.И. и др.; опубл. 17.02.14, Бюл. № 2.

15 Иннов. патент №30952 Республика Казахстан. Способ получения марганецсодержащего удобрения/Джусипбеков У. и др.; опубл. 15.03.16, Бюл. № 3.

16 Иннов. патент №25074 Республика Казахстан. Способ получения комплексных удобрений/ Батькаев Р.И. и др.; опубл. 15.12.11, Бюл. № 12.

17 Патент №24300 Республика Казахстан. Способ переработки фосфорсодержащих отходов фосфорного производства/ Менлибаев А. и др.; опубл. 15.07.11, Бюл. № 7.

18 Акбасова А.Ж., Сахы М., Уисимбаева, Ж.Т. Влияние гуминовых веществ на физико-химические и биологические свойства почвы // Научное пространство Европы-10: сб. тр. науч.-практ. конф. -Алматы, 2010. -С. 61-71.

19 Русьинова Н.Д. Углехимия. - М.: Изд- во Наука, 2000. – 316 с.

20 Патент №27551 Республика Казахстан. Способ получения сложно-смешанного минерального удобрения/Бишимбаев В.К. и др. ; опубл. 15.10.13, Бюл. № 10.

21 Иннов. патент №27474 Республика Казахстан. Способ получения комплексного органоминерального удобрения/Молдабеков Ш. и др.; опубл. 15.10.13, Бюл. № 10.

22 Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. - М.: Изд–во МГУ, 1990. – 325 с.

23 Акбасова А.Ж., Сахы М., Уйсимбаева, Ж.Т. Влияние гуминовых веществ на физико-химические и биологические свойства почвы // Научное пространство Европы-10: сб. тр. науч.-практ. конф.-Алматы, 2010. -С. 61-71.

24 Най П.Х. Движение растворов в системе почва-растение / П.Х. Най, П.Б. Тинкер перевод с англ. под ред. О.Г. Усьярова. - М.: Колос, 1986. -325 с.

25 Рудакова Э.В. Микроэлементы. Поступление, транспорт и физиологические функции в растениях / Э.В. Рудакова, К.Л. Каракис. - К.: Наук. думка, 1987. - 365 с.

26 Симахина Г.О., Миколив Т.І. Теоретичні та практичні аспекти збагачення зернових культур есенціальними мікроелементами //Товарознавство та іновації. – 2011. – Вип. 3. – С.272-281.

27 Справочник. Химический состав пищевых продуктов. – 2-е изд. пераб. и доп. – Под. ред. док. тех. наук. Скурихина И.М., - М , «Агропромиздат», 1987. – 360 с.

28 Бауэр К. Анализ органических соединений. – 2-е изд. пераб. и доп. пер. с немецкого Петровой Л.Н. – М.:Изд. Иностранной литературы, 1953. – 459 с.

29 Буланова А.В. Хроматография в медицине и биологии. Учебное пособие /А.В. Буланова, Ю.Л. Полякова; Федер. агенство по образованию.– 2-е изд. - Самара: Изд-во «Самарский университет», 2006. -116 с.

30 Волобуева В.Ф., Шатилова Т.И.Практикум по биохимии овощных, плодовых, ягодных,эфироносных и лекарственных культур. - М.: ФГОУ ВПОРГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2008. - 135 с.

- 31 Ковальчук В.П., Васильев В.Г., Бойко Л.В., Зосимов В.Д. Сборник методов исследования почв и растений. -К.;Труд-ГриПол-ХХІвік, 2010.-252с.
- 32 Кудрик М. А., Стебліна К. П., Дослідження соків із м'якоттю,содержаних із кісточкових фруктів// Вісник Полтавської державної аграрної академії. – 2011. - № 3. – С. 49-51.
- 33 Лебедев С.И. Физиология растений. – 2-е изд. пераб. и доп. – М.: Колос, 1982. – 463 с.
- 34 Метлицкий Л.В. Биохимия плодов и овощей. -М., 1970.- 271 с.
- 35 Патент РК №25414 24/06/2011. Усманов С., Махмудов Р.У. и др.
- 36 Справочник. Химический состав пищевых продуктов. – 2-е изд. пераб. и доп. под. ред. док. тех. наук. Скурихина И.М. – М: Агропромиздат, 1987. - 360 с.
- 37 Черных В. П., Зименковский Б. С., Гриценко И. С.Органическая химия: Учебник для студ. вузов / Под общ. ред. В. П. Ч ерных.— 2-е изд., испр. и доп.— Х : Изд-во НФ аУ; Оригинал, 2007.— 776 с.: ил.
- 38 Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. – М., 2007. – 203с.
- 39 David L. Jones Organic acids in the rhizosphere – a critical review // Plant and Soil.1998. 205: 25 – 44.
- 40 Бейсенбаев О.К., Батькаев Р.И., Дыгай Л.В. Производство органоминеральных удобрений//Труды международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения – 11:Казахстан на пути к обществу знаний: инновационные направления развития науки, образования и культуры». – МОН РК, ЮКГУ им. М.Ауэзова. – Шымкент. – 2012. – С. 123-126.
- 41 Хелатты тыңайтқыш «Органомикс» қолдану әдісі мен әсері.<https://tiu.ru/p425034550-zhidkoe-helatnoe-udobrenie.html>.
- 42 Хелатты тыңайтқыш «Феровит» қолдану технологиясы және пайдасы. <https://www.nest-m.ru/produktsiya/udobreniya-v-khelatnoj-forme.html>.
- 43 Хелатты тыңайтқыш «Folicare» қолдану әдстемесі және маңыздылығы. <https://www.yara.ru/crop-nutrition/products/other-products/>.
- 44 Хелатты тыңайтқыш «Ярило» қолдану әдісі және өсімдіктерге сінірімділігі. <https://zakupka.com/p/439673530-listovaya-obrabotka-helatnym-mikroudobreniem-proso-lna-aktivnyy>.
- 45 Хелатты тыңайтқыш «Мэрс» қолдану технологиясы және құрамдық сипаты. <https://satu.kz/p66892884-mikrobioudobrenie-mers.html>
- 46 Гуматқұрамдас минералды тыңайтқыш «Гумазот» қолдану әдісі және өсімдіктерге маңыздылығы.<https://agro-mart.kz/kk/gumazot-azotnyiy-rastvor-guminovyih-soley/>
- 47 Плюдек – Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ пер. с нем. – Л.: Химия, 1981. – 624 с., ил.
- 48 Смирнов В.А. Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная). М.: Легкая и пищ. пром-сть, 1983, - 264 с.
- 49 В.А.Ершов., С.Д.Пименов Электротермия фосфора. Издательство «Химия» 1996. 190-194с.

50 Ленгір көмір кенінің ашылу тарихы мен маңыздылығы. <https://old.qazaqtv.com/kz/programms/viewArchive?id=25362>

51 Мырзахметова Б.Б. Разработка технологии производства комплексного органо-минерального удобрения на основе гуматов местного происхождения: дис.. докт. филос. PhD: 6D072000/ ЮКГУ им. М. Ауэзова. – Шымкент, 2012. – 152 с.

52 Кухаренко Т.А. О методах выделения гуминовых кислот из торфов и углей // Химия твердого топлива – 1980. - № 5. - С. 87-94.

53 Назарбек У.Б Разработка технологий переработки фосфорного шлама на целевые продукты удобрительного назначения: дис. докт. филос. PhD: 6D072000/ ЮКГУ им. М. Ауэзова. –Шымкент, 2017. – с. 89-93.

54 Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Resaerch OY,2002.

55 Шевко М.В. Обработка результатов кинетических исследований. – Чимкент: Казахский химико-технологический институт, 1990г. 26с.

56 Помогайло А.В., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные металохелаты.- М.:Химия.1991.-304с.

57 Смайллов Б.М., Бейсенбаев О.К., Есиркерова М.М. Исследования по получению хелатных полимерсодержащих удобрений на основе гумата калия и баритовых отходов с добавлением органических полимеров.// Международной научно-практической online конференции «Интеграция науки, образования и производства - основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №12, часть 2, стр.881-884) Караганда, 2020г.

58 Бейсенбаев О.К. , Тлеуов А.С., Смайллов Б.М., Закиров Б.С. Физико-химическая исследования сырьевых материалов для получения фосфорсодержащих микроудобрения. // Вестник КБТУ. - Алматы, 2019. № 4. - С.32-40.

59 Beysenbayev O.K., Umirzakov S.I., Tleuov A.S., Smaylov B.M., Issa A.B., Dzhambantikov Kh., Zakirov B.S. Obtaining and research of physical and chemical properties of chelated polymer-containing microfertilizers on the basis of technogenic waste for rice seed biofortification. // News of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, series of Geology and technical sciences. №1(433), 2019, Almaty, p.80-89.

60 Smaylov B.M., Beysenbayev O.K., Tleuov A.S., Kadyrbaeva A.A., Zakirov B.S., Mirzoev B. Research of production of chelate polymer-containing microfertilizers on the basis of humic acid and ammophos. // Rasayan journal of chemistry, RJC-5726/2019. Vol.13, No.3, 2020, Jaipur. India. p.1372-1378.

61 Патент РК №4122 от 25.06.2019г. Бейсенбаев О.К., Тлеуов А.С., Смайллов Б.М., Сатаев М.И., Усербаева Б.А. Способ получения фосфорсодержащих микроудобрений.

62. Патент РК №4380 от 23.10.2019г. Бейсенбаев О.К., Тлеуов А.С., Смайллов Б.М. Способ получения фосфорсодержащих микроудобрений.

63 Патент РК №4353 от 09.10.2019г. Бейсенбаев О.К., Тлеуов А.С., Смайлов Б.М., Сатаев М.И. Способ получения фосфорсодержащих микроудобрений.

64 Закиров Б.С., Бейсенбаев О.К., Тлеуов А.С., Смайлов Б.М., Международный Узбекско-Казахского симпозиум «Актуальные проблемы развития химической науки и промышленности» // Ташкент, 2019г. Сборник трудов с. 186-192.

65 Smaylov B.M., Beysenbayev O.K., Tleuov A.S., Zakirov B.S., Technology of obtaining polymer-containing microfertilizers based on coal waste from the lenger deposit. Chemical journal of Kazakhstan. №1 (69), 2019, Almaty, p.48-52.

66 Умирбаева Р.С. «Разработка технологии извлечения фосфора из фосфорсодержащего шлама сорбентами на основе бентонитовых глин и вермикулитов» дисс-я на соискание ученой степени кандидата технических наук. Жамбыл, 1997г. 205с.

67 Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж. Физико-химические основы производства фосфора из низкосортных фосфоритов. - Алматы, -2005. -84 с.

68 Beysenbayev O.K., Ahmedov U.K., Issa A.B., Smaylov B.M., Esirkepova M. M., Artykova Zh. K. Receiving and research of the mechanism of capsulation of superphosphate and double superphosphate for giving of strength properties. // News of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, series of Geology and technical sciences. №6 (438), 2019, Almaty, p.36-45.

69 Закиров Б.С., Бейсенбаев О.К., Тлеуов А.С., Смайлов Б.М. Технология получения полимерсодержащих микроудобрений на основе фосфорного шлама и коттрельной пыли с применением гуминовой кислоты. Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов. III-международная научно-техническая конференция. Сборник докладов. Ташкент 2019. с 112-118.

70 Beysenbayev O.K., Tleuov A.S., Smaylov B.M., Zakirov B.S. Technology of obtaining chelate microfertilizer on the basis of technogenic wastes. International Scientific and Practical Conference. “Fundamental and applied scientific research”, Berlin, Germany. 2019, March, p. 45-51.

71 Назарбек. У.Б., Бестереков У., Райымбеков Е., Муратбеков Д. Фосфорный шлам – ценнное вторичное сырье // Вестник КазНТУ. - Алматы, 2016. - № 4. – С. 631-634.

72 Мудрых Н.М. Система применения в агрохимии. Пермь.2015г.

73 Иванов А.И. и др. О целесообразности использования нового органоминерального удобрения на основе птичьего помёта в полевом севообороте на дерново-подзолистой почве. Полеводство и луговодство.

74 Максаков В.И. О методике оценки эффективности удобрений. Агрохимический вестник. №6-2010г. –С. 54-59.

75 Михайлова Л.А. Научные основы применения удобрений под основные садовые культуры. Агрохимия. Часть 3. Пермь, 2015г. –С. 28-32.

76 Груздева Е. В. и др. Технология применения комплексонов в жидких удобрениях и их роль в воде и почве. Сборник трудов. «Украинский

государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина, 2006г. –С. 98-101.

77 Рябцева Т.В. Эффективность некорневого внесения хелатных удобрений в интенсивном плодоносящем саду груши. Сборник трудов. РУП «Институт плодоводства Национальной академии наук Беларусь», Самохваловичи, Беларусь. 2010г. –С. 45-47.

78 Гейгер Е.Ю. и др. Микроудобрения на хелатной основе: опыт и перспективы использования. Агрохимический вестник. №2. 2017г.

79 Вакуленко В.В. Регуляторы роста и микроудобрения-факторы повышения продуктивности культур // Защита и карантин растений. 2015г. №3. с. 43.

80 Сентемов В.В., Копысова Е.В. Микроудобрения: эффективность минеральных солей и координационных соединений при повышении урожайности и качества зерновых культур // Вестник Ижевской государственной сельскохозяйственной академии. 2012. №3 (32). С. 49–50.

81 Сырчина Н.В. и др. Сравнительная оценка различных хелатных цинковых микроудобрений методом биотестирования. Журнал «Современные научные исследования и разработки» №3. 2018г. –С. 28-29.

82 Альков Н.К. Дисс-я. «Эффективность применения хелатных форм микроудобрений (ЖУСС) при возделывании столовой свеклы на серой лесной почве» 2001г.197с.

83. Боровкова А.С. Канд. дисс-я «Эффективность разных форм азотных удобрений и хелатных микроэлементов при возделывании кукурузы на силос в лесостепи» 2003г. 199с.

84 Молявко А.А и др. «Влияние хелатных удобрений на урожайность мини-клубней картофеля в защищенном грунте» Аграрная наука. №3. 2018г.

85 Миллер А. Хелаты. Эффективная форма для применения микроэлементов. Агролидер. 2020г. <https://agld.ru/produktsiya-i-tseny>.

86 Кузнецов Д.А «Влияние хелатной формы микроудобрения (микровит) на фоне применения высоких доз минеральных удобрений на урожайность сортов картофеля ранней группы спелости» Аграрная наука. Евро-Северо-Востока, №1(56) 2017г. –С. 51-52.

87 Тагиров М.Ш «Хелаты перспективный вид удобрений в картофелеводстве» Достижения науки и техники АПК, №5, 2009г. –С. 75-79.

88 Дудка В. «Некорневые подкормки. Основные заблуждения и ошибки» г. Каховка, Украина. Газет «Поле Августа» №5 (93) 2011г. –С. 55.

89 Сурин А.И История экономики и экономических учений. Учебник. - М.: Финансы и статистика, 2005. – 200с.

90 О бухгалтерском учете и финансовой отчетности. Закон Республики Казахстан от 28 февраля 2007, №234-III (с изменениями и дополнениями по состоянию на 26.12.2012 года).

91 Скала В.И., Скала Н.В., Нам Г.М. Национальная система бухгалтерского учета в Республике Казахстан. – Алматы: ТОО Издательство LEM, 2007 – 420с.

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

93 Методика полевых и вегетационных опытов с удобрениями и гербицидами. - М.: Наука, 2000. - 184 с.

94 Система применения удобрений: учебник для студентов учреждений высшего образования по агрономическим специальностям / В.В. Лапа [и др.] под ред. В.В. Лапы. - Минск : ИВЦ Минфина, 2016. - 440 с.

95 Alloway, B. J. Micronutrient Deficiencies in Global Crop Production. Heidelberg, Germany: Springer Science + Business Media, B. V. Berlin. 2008. p.210–214.

96 Fullerton T. "Chelated Micronutrients" Agro Services International Inc.<http://www.agroservices.international.com/Articles/Chelates.pdf>. 2004.

97 Havlin J.L., J.D. Beaton, S.L. Tisdale, and W.L. Nelson. Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management (7th ed.). Upper Saddle River, NJ: Pearson Education. 2005. p.148-152.

98 Sekhon B.S. 2003. "Chelates for Micronutrient Nutrition among Crops." Resonance 8(7): p.46-53.

99 Schaffer B., J.H. Crane, C. Li, Y.C. Li and E.A. Evans. 2011. "Re-Greening of Lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) Leaves with Foliar Applications of Iron Sulfate and Weak Acids." Journal of Plant Nutrition 34(9): p.1341–1359.

100 Lindsay W.L. "Role of Chelation in Micronutrient Availability." In: The Plant Root and Its Environment, edited by E. E. Carson, Charlottesville: University Press of Virginia. 2011. p.507–524.

101 Poh B. L., Gevens A., Simonne E. and C. Snodgrass. 2009 Estimating Copper, Manganese and Zinc Micronutrients in Fungicide Applications. HS1159. Gainesville: University of Florida Institute of Food and Agricultural Sciences. <http://edis.ifas.ufl.edu/hs1159>.

Утверждаю
Проректор по НР и И
У.С.Сулейменов
2019г

Утверждаю
Руководитель КХ «АЙТУБАЙ»
М.К. Айтубаев
« 12 » 06.08.2019г

результатов научно-исследовательской работы по теме «Разработка технологии получения хелатных полимерсодержащих удобрений на основе коттрельной пыли и углеотходов», выполненной в Южно-Казахстанском государственном университете им. М.Ауэзова, под руководством д.т.н., профессора Тлеуова А.С. и д.т.н., профессора Бейсенбаева О.К.

Хелатное полимерсодержащие удобрение, полученные на основе коттрельной пыли – отход фосфорного производства и углеотходов Ленгерского месторождения прошли испытания на полевом участке крестьянского хозяйства «АЙТУБАЙ». Для проведения полевых испытаний и установления эффективности использования нового типа удобрения, предложен новый метод повышения урожайности пшеницы – продукта 2019 года, разработанный на РГП на ПВХ ЮКГУ им. М.Ауэзова МОН РК, г. Шымкент.

Технология получения хелатных полимерсодержащих удобрений основана на использовании коттрельной пыли - отхода фосфорного производства. В качестве растворителя используется гуминовая кислота, полученная при разложении угольного отхода из Ленгерского месторождения с применением полиакриламида (ПАА) или полиакрилнитрила (ПАН) в качестве хелатообразователя. Для обогащения микроэлементами в полученную смесь добавляют борную кислоту, сульфаты меди, железа, магния, марганца и молибдат аммония.

Применение хелатных полимерсодержащих удобрений проводилось поэтапно. На первом этапе перед внесением в пшеницу, семена пшеницы смачивались в жидким микроудобрении в течение 1 часа.

На втором этапе применение жидкого удобрения проводилось некорневой подкормки пшеницы во время фазового формирования. Фазовое формирование начинается с момента образования первого узла и продолжается до цветения. После применения хелатного удобрения темпы роста пшеницы увеличились существенно. Это объясняется тем, что в составе применяемого удобрения находятся микроэлементы, которые в свою очередь положительно влияют на рост растений.

На третьем этапе применение жидкого удобрения проводилась путем брызганий при фазовом образовании продукта. Фазовое образование пшеницы начинается сразу после цветения и продолжается до налива зерна и его созревания. После применения хелатного полимерсодержащего удобрения урожайность пшеницы повысилась от 12-14 до 16-18 ц/га, то есть

урожайность повысилась на 22-25%. Также рост пшеницы от обычного вида выше на 10-15 см, это положительно влияет для сбора урожая в полевом участке.

Применение хелатных полимерсодержащих удобрений в свою очередь повлияло на основные физические и химические составы пшеницы. В таблице 1 приведено основные характеристики пшеницы (калорийность, белков, жиров, углеводов) на 100 грамм съедобной части.

Таблица-1. Химический состав пшеницы после применения хелатных полимерсодержащих удобрений.

Название	Обычный	С применением хелатных удобрений
Калорийность, кКал	340	400
Белки, г	13-14	18-20
Жиры, г	2,5-3,0	3,0-5,0
Углеводы, г	65-70	70-75

Из таблицы 1 следует, что после применения хелатных полимерсодержащих микроудобрений содержание полезных компонентов пшеницы повысилось по сравнению с обычным составом.

Использование хелатного полимерсодержащего микроудобрения, полученного на основе коттрельной пыли и остатка бурого угля Ленгерского месторождения, в хелатной форме, включающих в составе микроэлементы на органической основе, является принципиально новым методом повышения урожайности сельскохозяйственных культур. При этом установлено, что разработанное хелатное полимерсодержащее микроудобрение обладает высокими агротехническими свойствами, позволяет рекомендовать его в качестве хелатных полимерсодержащих микроудобрений для других сельскохозяйственных культур, а также к промышленному выпуску и широкому внедрению в Южных регионах Республики Казахстан.

Д.т.н., профессор ЮКГУ им.
М. Аузова

Бейсенбаев О.К.

Д.т.н., профессор ЮКГУ им.
М. Аузова

Тлеуов А.С

PhD доктор, директор НИИ ХТиКПС,
ЮКГУ им. М. Аузова

Азимов А.М

PhD доктор, зав. лаб. «ХТНС», ЮКГУ
им. М. Аузова

Есиркерова М.М

Докторант кафедры «ХТНВ», ЮКГУ
им. М. Аузова

Смайлов Б.М

ҚОСЫМША Б

Утверждаю
Проректор по НР и И
У.С.Сулейменов
«_» 2019г



Утверждаю
Руководитель КХ «АЙТУБАЙ»
М.К. Айтубаев
«_» 2019г



Акт внедрения

результатов научно-исследовательской разработки по теме «Разработка технологии получения хелатных полимерсодержащих удобрений на основе коттрельной пыли и углеотходов», выполненной в Южно-Казахстанском государственном университете им. М.Аuezова, под руководством д.т.н., профессора Тлеуова А.С. и д.т.н., профессора Бейсенбаева О.К.

Настоящий акт внедрения составлен по итогам полевых испытаний, проведенных на базе крестьянского хозяйство «АЙТУБАЙ», с марта по сентябрь 2019 года с использованием хелатных полимерсодержащих удобрений при выращивании сельскохозяйственного продукта - пшеницы.

Применение хелатных полимерсодержащих удобрений проводилось поэтапно. На первом этапе перед внесением в пшеницу, семена пшеницы смачивались в жидким микроудобрении в течение 1 часа.

На втором этапе применение жидкого удобрения проводилось некорневой подкормки пшеницы во время фазового формирования. Фазовое формирование начинается с момента образования первого узла и продолжается до цветения. После применения хелатного удобрения темпы роста пшеницы увеличились существенно. Это объясняется тем, что в составе применяемого удобрения находятся микроэлементы, которые в свою очередь положительно влияют на рост растений.

На третьем этапе применение жидкого удобрения проводилась путем брызгания при фазовом образовании продукта. Фазовое образование пшеницы начинается сразу после цветения и продолжается до налива зерна и его созревания. После применения хелатного полимерсодержащего удобрения урожайность пшеницы повысилась от 12-14 до 16-18 ц/га, то есть урожайность повысилась на 22-25%.

При этом показано, что повышение урожайности пшеницы в пределах от 12-14 до 16-18 ц/га, свидетельствует о том, что в начальном этапе основную роль играют оксиды марганца и магния в составе хелатного полимерсодержащего микроудобрения, что обеспечивает высокую всхожесть и прорастание семян за счет биофортifikации зерна пшеницы. Содержание в составе микроудобрений железа регулирует дыхание растений, клеточный обмен, фотосинтез и стойкость к хлорозу при опрыскивании пестицидов.

С применением хелатных микроудобрений рост пшеницы от обычного вида выше на 10-15см, это положительно влияет для сбора урожая в полевом участке. Разработанное хелатное полимерсодержащее микроудобрение обладает высокими агротехническими свойствами.

Определено, что микроудобрение активно участвует в биохимических процессах, то есть активизирует ферменты, проявляет фотосинтетическую активность, участвует в биосинтезе хлорофилла, влияет на углеводный и азотистый обмен, повышает стойкость к болезням, ускоряет рост и развитие растений. Все эти процессы в конечном итоге, способствуют повышению урожайности и, особенно, качества зерна пшеницы.

По итогам полевых испытаний, можно сделать вывод о том, что полученные хелатное полимерсодержащее микроудобрение является принципиально новым фосфорсодержанием удобрением, позволяющим повысить урожайность сельскохозяйственных культур.

Д.т.н., профессор ЮКГУ им.
М. Ауэзова

Бейсенбаев О.К.

Д.т.н., профессор ЮКГУ им.
М. Ауэзова

Тлеуов А.С

PhD доктор, директор НИИ ХТиКПС,
ЮКГУ им. М. Ауэзова

Азимов А.М

PhD доктор, зав. лаб.«ХТНС», ЮКГУ
им. М. Ауэзова

Есиркерова М.М

Докторант кафедры «ХТНВ», ЮКГУ
им. М. Ауэзова

Смайллов Б.М

ҚОСЫМША В

Утверждаю
Проректор по НР и И
У.С Судейменов
« 2019г



Утверждаю
Руководитель ТОО «Z-Agro»
С.Е. Ортаев
« 2019г



Акт испытания

результатов научно-исследовательской работы по теме «Разработка технологии получения хелатных полимерсодержащих удобрений на основе коттрельной пыли и углеотходов», выполненной в Южно-Казахстанском государственном университете им. М.Ауэзова, под руководством д.т.н., профессора Тлеуова А.С. и д.т.н., профессора Бейсенбаева О.К.

Хелатное полимерсодержащие микроудобрение, полученные на основе коттрельной пыли и углеотходов Ленгерского месторождения прошли испытания на полевом участке ТОО «Z-Agro». Для проведения полевых испытаний и установления эффективности использования нового типа удобрения, предложен новый метод повышения урожайности сафлора – продукта 2019 года, разработанный на РГП на ПВХ ЮКГУ им. М.Ауэзова МОН РК, г. Шымкент.

Технология получения хелатных полимерсодержащих микроудобрений основана на использовании коттрельной пыли - отхода фосфорного производства. В качестве растворителя используется гуминовая кислота, полученная при разложении угольного отхода из Ленгерского месторождения с применением полиакриламида (ПАА) или полиакрилнитрила (ПАН) в качестве хелатообразователя. Для обогащения микроэлементами в полученную смесь добавляют борную кислоту, сульфаты меди, железа, марганца и молибдат аммония.

Эффективность действия удобрений впервые апробирована на посевах сафлора в почвенно-климатических условиях основного региона Республики Казахстан – в Туркестанской области.

Применение хелатных полимерсодержащих микроудобрений проводилось поэтапно. На первом этапе перед внесением в сафлор, семена сафлора смачивались в жидким микроудобрении в течение 1 час. На втором этапе применение жидкого микроудобрения проводилось для некорневой подкормки сафлора после роста растений. После применения хелатного полимерсодержащего микроудобрения урожайность сафлора повысилась от 14-16 до 22-23 ц/га, то есть урожайность повысилась на 30%. Эффективность хелатных полимерсодержащих микроудобрений в свою очередь повлияло на химический состав сафлора. В таблице 1 приведено содержание сафлора (калорийность, белков, жиров, углеводов, витаминов и минералов) на 100 грамм съедобной части.

Таблица-1. Химический состав сафлора после применения хелатных полимерсодержащих удобрений.

Название	Обычный	С применением хелатных удобрений
Калорийность, кКал	515	620
Белки, г	16-18	22-24
Жиры, г	36-38	44-45
Улгероды, г	34-35	42-43

Из таблицы 1 следует, что после применения хелатных полимерсодержащих микроудобрений содержание полезных компонентов сафлора повысилось по сравнению с обычным составом.

Использование хелатного полимерсодержащего микроудобрения, полученного на основе коттрельной пыли и остатка бурого угля Ленгерского месторождения, в хелатной форме, включающих в составе микроэлементы на органической основе, является принципиально новым методом повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Важно отметить экологический аспект использования такого типа микроудобрения: применение микроудобрения в рекомендуемых концентрациях при использовании на сафлоре не наносит вреда здоровью человека. При этом установлено, что разработанное хелатное полимерсодержащее микроудобрение обладает высокими агротехническими свойствами, позволяет рекомендовать его в качестве хелатных полимерсодержащих микроудобрений, а также к промышленному выпуску и широкому внедрению в Южных регионах Республики Казахстан.

Д.т.н., профессор ЮКГУ им.
М. Ауэзова

Бейсенбаев О.К.

Д.т.н., профессор ЮКГУ им.
М. Ауэзова

Тлеуов А.С

PhD доктор, директор НИИ ХТ и
КПС, ЮКГУ им. М. Ауэзова

Азимов А.М

PhD доктор, зав. лаб.«ХТНС», ЮКГУ
им. М. Ауэзова

Есиркерова М.М

Докторант кафедры «ХТНВ», ЮКГУ
им. М. Ауэзова

Смайлов Б.М

ҚОСЫМША Г

Утверждаю
Прректор по НР и И
У.С. Сулейменов
« 2019г

Утверждаю
Руководитель ТОО «Z-Agro»
С.Е. Ортаев
2019г

Акт внедрения

результатов научно-исследовательской разработки по теме «Разработка технологии получения хелатных полимерсодержащих удобрений на основе коттрельной пыли и углеотходов», выполненной в Южно-Казахстанском государственном университете им. М.Ауэзова, под руководством д.т.н., профессора Тлеуова А.С. и д.т.н., профессора Бейсенбаева О.К.

Настоящий акт внедрения составлен по итогам полевых испытаний, проведенных на базе ТОО «Z-Agro», с марта по октябрь 2019 года с использованием хелатных полимерсодержащих удобрений при выращивании сельскохозяйственного продукта - сафлора.

Применение хелатных полимерсодержащих микроудобрений проводилось поэтапно. На первом этапе перед внесением в сафлор, семена сафлора смачивались в жидким микроудобрении в течение 1 часа. На втором этапе применение жидкого микроудобрения проводилось для некорневой подкормки сафлора после роста растений. После применения хелатного полимерсодержащего микроудобрения урожайность сафлора повысилась от 14-16 до 22-23 ц/га, то есть урожайность повысилась на 30%.

По итогам полевых испытаний, можно сделать вывод о том, что полученные хелатное полимерсодержащее микроудобрение является принципиально новым фосфорсодержанием удобрением, позволяющим повысить урожайность сельскохозяйственных культур.

После положительных результатов полевых испытаний, предложенные хелатные полимерсодержащие удобрения будут использованы для внедрения по выращиванию сафлора на базе ТОО «Z-Agro».

Д.т.н., профессор ЮКГУ
им. М.Ауэзова


Бейсенбаев О.К.

Д.т.н., профессор ЮКГУ
им. М.Ауэзова


Тлеуов А.С.

PhD доктор, директор НИИ ХТ и
КПС, ЮКГУ им. М.Ауэзова


Азимов А.М

Докторант кафедры «ХТНВ»,
ЮКГУ им. М.Ауэзова


Смайлов Б.М



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ PATENT

№ 4122

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2018/0862.2

(22) 30.11.2018

Казакстан Республикасы Пайдалы модельдер мемлекеттік тізілімінде тіркеу күні /
 Дата регистрации в Государственном реестре полезных моделей Республики
 Казахстан / Date of the registration in the State Register of Utility Models of the
 Republic of Kazakhstan: 25.06.2019

(54) Фосфорқұрамдас микротыңайтқыш алу тәсілі
 Способ получения фосфорсодержащего микроудобрения
 Method of obtaining phosphorus containing microfertilizer

(73) Қазақстан Республикасы Білім жөне ғылым министрлігінің "М.Әuezов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
 Республиканское Государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
 "M.Auezov South Kazakhstan State University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Бейсенбаев Орал Курганбекович (KZ)
 Тлеуов Алибек Спабекович (KZ)
 Смайлұв Бакыт Матқаримұлы (KZ)
 Сатаев Марат Исакович (KZ)
 Усербаева Бану Абдраймовна (KZ)

Beisenbayev Oral Kurganbekovich (KZ)
 Tleuov Alibek Spabekovich (KZ)
 Smailov Bakyt Matkarimuly (KZ)
 Satayev Marat Isakovich (KZ)
 Userbayeva Banu Abdraimovna (KZ)



Е. Оспанов
 Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
 Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
 Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 4353

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2019/0127.2

(22) 05.02.2019

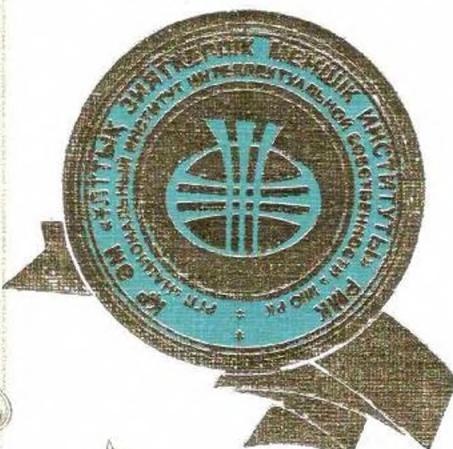
Қазақстан Республикасы Пайдалы модельдер мемлекеттік тіркелімінде тіркеу күні /
Дата регистрации в Государственном реестре полезных моделей Республики
Казахстан / Date of the registration in the State Register of Utility Models of the
Republic of Kazakhstan: 09.10.2019

(54) Фосфорқұрамдаш микротыңайтыш алу тәсілі
Способ получения фосфоросодержащего микроудобрения
Method of obtaining phosphorus microfertilizers

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы респубикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
"M.Auezov South Kazakhstan State University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Бейсенбаев Орал Курганбекович (KZ)
Тлеуов Алибек Спабекович (KZ)
Сmailов Бакыт Маткаримұлы (KZ)

Beisenbayev Oral Kurganbekovich (KZ)
Tleuov Alibek Spabekovich (KZ)
Smailov Bakyt Matkarimuly (KZ)



Е. Оспанов
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ PATENT

№ 4380

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2019/0031.2

(22) 15.01.2019

Қазақстан Республикасы Пайдалы моделидер мемлекеттік тізілімінде түркей күні / Дата регистрации в Государственном реестре полезных моделей Республики Казахстан / Date of the registration in the State Register of Utility Models of the Republic of Kazakhstan: 23.10.2019

(54) Фосфорқұрамдас микротыңайтыш алу тәсілі
 Способ получения фосфорсодержащего микроудобрения
 Method of obtaining phosphorus-containing microfertilizer

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
 Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
 "M.Auezov South Kazakhstan State University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Бейсенбаев Орал Курганбекович (KZ)
 Тлеуов Алибек Слабекович (KZ)
 Сатаев Марат Исакович (KZ)
 Сmailov Bakyt Matkarimuly (KZ)

Beisenbayev Oral Kurganbekovich (KZ)
 Tleuov Alibek Spabekovich (KZ)
 Satayev Marat Isakovich (KZ)
 Smailov Bakyt Matkarimuly (KZ)



ЭДП қол қойылды
 Подписано ЭДП
 Signed by EDS

Е. Оспанов
 Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
 Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
 Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE