

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті

ӘОЖ 661.152.3

Қолжазба құқығында

ҚОЖАХМЕТОВА АЙДАНА МАРАТҚЫЗЫ

Шартқа сәйкессіз фосфатты-кремнийлі шикізаттың және ЖЭО қалдықтарының негізінде микроэлементтері бар баяу әсерлі тукоқоспалар алу технологиясын әзірлеу

6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы
мамандығы бойынша

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесші
техника ғылымдарының докторы,
профессор
Жантасов Қ.Т.

Шетелдік ғылыми кеңесші
техника ғылымдарының докторы,
профессор
Дормешкин О.Б.

(Беларусь мемлекеттік
технологиялық университеті,
Минск)

Қазақстан Республикасы

Шымкент, 2025

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	3
АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	4
КІРІСПЕ	5
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	12
1.1 Тукоқоспаларының жалпы сипаттамасы және жіктелуі	12
1.2 Шартқа сәйкессіз фосфат-кремнийлі шикізатты кәдеге жарату мәселелері	17
1.3 ЖЭО қалдықтарын (күл, шлак) ауыл шаруашылығында пайдалану	21
1.4 Баяу әсерлі тыңайтқыштарды өндірудің қазіргі технологиялары	26
1.5 Шихталық компоненттерді таңдаудың ғылыми принциптері	29
2 ЗЕРТТЕУ НЫСАНДАРЫ МЕН ӘДІСТЕРІ	33
2.1 Зерттеу жұмысында қолданылатын әдістер, заманауи аспаптар	33
2.2 Фосфор өндірісінің техногендік ресурстары	35
2.3 Табиғи және табиғи-техногендік қоспалар мен құрылым түзушілер	44
2.4 Химиялық және агрохимиялық зерттеу әдістері	56
2-тарау бойынша қорытынды	60
3 БАЯУ ӘСЕР ЕТЕТІН ТУКОҚОСПАЛАРДЫ АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӘЗІРЛЕУ	61
3.1 Компоненттердің қатты фазалық өзара әрекеттесу параметрлерін зерттеу	61
3.2 Температура, өндеу уақыты және қоспалар әсерін зерттеу	64
3.3 Тукоқоспа үлгілерінің құрылымдық қасиеттерін зерттеу	72
3.4 Тукоқоспалар алу үрдістерінің кинетикалық заңдылықтары	87
3.5 Тукоқоспалар үлгілерін алу және олардың сипаттамасы	93
3.6 Технологиялық сызбаны әзірлеу	99
3-тарау бойынша қорытынды	102
4 ФОСФАТТЫ-КРЕМНИЙЛІ ШИКІЗАТТЫҢ ЖӘНЕ ЖЭО ҚАЛДЫҚТАРЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕ МИКРОЭЛЕМЕНТТЕРІ БАР БАЯУ ӘСЕРЛІ ТУКОҚОСПАЛАРДЫҢ ЭКОНОМИКАЛЫҚ ТИІМДІЛІГІ МЕН ТӘЖІРИБИЕЛІК СЫНАҚТАР	104
4.1 Қоректік заттардың босап шығу көрсеткіштерін зерттеу және математикалық моделін әзірлеу	104
4.2 Тыңайтқыш әсерінің өсімдіктердің өсуі мен өнімділігіне әсері, қолданудың экологиялық қауіпсіздігі	110
4.3 Техникалық-экономикалық негіздеме және өндірістік қолдану перспективалары	115
4-тарау бойынша қорытынды	118
ҚОРЫТЫНДЫ	120
ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	122
ҚОСЫМША А – Пайдалы модельге патент №6587	131
ҚОСЫМША Ә – Пайдалы модельге патент №7539	132
ҚОСЫМША Б – Сынақ актісі №10	133
ҚОСЫМША В – Сынақ актісі №11	136
ҚОСЫМША Г – Дозиметриялық бақылау хаттамасы	139

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесідей нормативтік құжаттарға сілтемелер жасалынды:

ҚР СТ 2.101-2003 «Тыңайтқыштар. Техникалық шарттар».

ҚР СТ ISO 6590-2002 «Минералды тыңайтқыштар. Фосфор құрамын анықтау әдістері».

ҚР СТ 2.104-2008 «Тыңайтқыштар. Экологиялық қауіпсіздік талаптары».

МЕСТ 12.1.007-76 «Зиянды заттар. Жіктелуі және жалпы қауіпсіздік талаптары».

МЕСТ 21560.0-82 «Минералды тыңайтқыштар. Сынамаларды іріктеу және сынамаларды дайындау әдістері».

МЕСТ 21560.2-82 «Минералды тыңайтқыштар. Фосфорды анықтау әдісі».

ҚР СТ ISO 14001-2016 «Экологиялық менеджмент жүйелері. Талаптар және қолдану жөніндегі нұсқаулық».

МЕСТ 17.4.1.02-83 «Табиғатты қорғау. Топырақтар. Ластануды бақылауға арналған химиялық заттардың классификациясы».

ҚР СТ 2.102-2007 «Тыңайтқыштар. Қаптау, таңбалау, тасымалдау және сақтау».

МЕСТ 30181.1-94 «Минералды тыңайтқыштар. Аммоний түріндегі азотты анықтау әдісі».

ҚР СТ 3.13-2008 «Топырақ сапасын бағалау. Химиялық талдау әдістері».

АНЫҚТАМАЛАР, БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі терминдерге сәйкес анықтамалар қолданылған:

Тукоқоспа – фосфор өндірісінің техногендік қалдықтары, табиғи кен-минералдық ресурстар және қосымша компоненттер негізінде алынған күрделі минералды тыңайтқыш.

Фосфор өндірісінің техногендік қалдықтары – фосфор өндіру процесі кезінде пайда болатын қайталама өнімдер,

Қатты фазалы өзара әрекеттесу – шикізат компоненттерінің жоғары температурада және белгілі уақыт аралығында химиялық реакцияға түсу процесі, нәтижесінде қоректік заттардың босап шығуына әкелетін нуклеация және өсу механизмдері жүреді.

Қоректік заттардың баяу әсері – тукоқоспалардан P_2O_5 , CaO , MgO сияқты элементтердің топырақта және өсімдіктер үшін биожетімді формада бөліну процесі.

Агрохимиялық тиімділік – тукоқоспалардың өсімдіктердің өсуіне (сабақ биіктігі, жапырақ ұзындығы) және өнімділігіне (кг/сабақ) оң әсер ету қабілеті.

ТДМ	– тұрақты даму мақсаттары
ЖЭО күлі	– жылу электр орталығының күлі
ШРЕК	– шекті рауалы концентрация
ЖЖФЗ	– Жаңа Жамбыл фосфор зауыты
ЖШС	– жауапкершілігі шектеулі серіктестік
XRD	– X-ray Diffraction – Рентгендік дифракция
FTIR	– Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Фурье түрлендіру инфрақызыл спектроскопиясы
ЕО	– Еуропалық Одақ
ТМД	– Тәуелсіз мемлекеттер достастығы

КІРІСПЕ

Мәселенің өзектілігі. Қазіргі ауыл шаруашылығы әлемдік ауқымдағы бірқатар сын-тегеуріндерге тап болып отыр. Олардың қатарында халық санының өсуі, табиғи ресурстардың сарқылуы, климаттың өзгеруі және азық-түлік қауіпсіздігін қамтамасыз ету мәселелері бар. Бұл жағдайларда ауыл шаруашылығы дақылдарының өнімділігін арттыруда фосфор тыңайтқыштарын тиімді пайдалану маңызды міндеттердің бірі болып саналады. Фосфор — фотосинтез, энергия алмасу және тамыр жүйесінің түзілуі сияқты өсімдіктердің негізгі физиологиялық процестеріне қатысатын алмастырылмайтын элемент. Алайда топырақтағы фосфордың биожетімділігі көбіне оның нашар еруімен шектеледі, әсіресе қышқыл немесе сілтілік топырақтарда бұл көрсеткіш төмен болады. Соның салдарынан минералдық тыңайтқыштарды қолдану қажеттілігі туындайды.

Қазақстанда фосфатты шикізаттың елеулі қорлары бар, атап айтқанда Қаратау және Шолақтау кен орындарындағы фосфорит кендері. ҚР Индустрия және инфрақұрылымдық даму министрлігінің деректеріне сәйкес, елімізде фосфорит қоры 2 миллиард тоннадан асады, бұл Қазақстанды Орталық Азиядағы жетекші өндірушілер қатарына қосады. Алайда бұл қорлардың айтарлықтай бөлігі құрамында көмірқышқыл тұздары мен силикаттар сияқты қоспалар мөлшері жоғары, төмен сортты және нашар еритін фосфат түрінде кездеседі. Мұндай шикізатты ауыл шаруашылығында тікелей қолдану шектеулі. Дәстүрлі өңдеу әдістері — күкірт немесе азот қышқылымен өңдеу арқылы суперфосфат тәрізді еритін формалар алуға мүмкіндік береді, алайда бұл әдістер жоғары энергия шығынды және агрессивті реагенттерді пайдалануды қажет етеді, ол өнімнің өзіндік құнын арттырады. Сонымен қатар, бұл әдістер нәтижесінде фосфогипс тәрізді қалдықтардың көп мөлшері пайда болып, олардың жиналуы топырақ пен су ресурстарының ластануына алып келетін экологиялық қатерлер туғызады. Бұдан бөлек, дәстүрлі әдістер төмен сортты шикізатты тиімді пайдалануға мүмкіндік бермейді.

Фосфор тыңайтқыштарын өндірудің экологиялық аспектілері БҰҰ-ның 2015 жылы қабылдаған Тұрақты даму мақсаттарымен (ТДМ) тығыз байланысты. Атап айтқанда, ТДМ 12 – “Жауапты тұтыну және өндіріс” және ТДМ 2 – “Аштықты жою” мақсаттарына сай экологиялық жүктемені азайту мен ауыл шаруашылығының өнімділігін арттыру мәселелері көтерілген. Қазақстанда бұл мақсаттар “Жасыл экономика” тұжырымдамасы мен 2021–2025 жылдарға арналған агроөнеркәсіптік кешенді дамыту мемлекеттік бағдарламасында көрініс тапқан. Бұл бағдарламалар қалдықтарды азайту, экологиялық таза технологияларды енгізу және табиғи ресурстарды тиімді пайдалану мәселелеріне басымдық береді. Алайда қазіргі фосфатты шикізатты өңдеу технологиялары бұл талаптарға толықтай сай келмейді.

Осындай жағдайда тукоқоспаларды өндіру әдісі перспективалық бағыт ретінде қарастырылады. Бұл әдісте фосфатты шикізатқа қоңыр көмір, жыныс қалдықтары және доломит сияқты қоспалар қосылады. Жылумен өңдеу кезінде қышқыл реагенттерді қолданбай-ақ фосфаттардың еру қабілеті физика-

химиялық өзгерістер есебінен артады. Бұл процесте қосылатын қоспалар маңызды рөл атқарады: қоңыр көмір — қалпына келтіруші ретінде апатитті ыдыратып, фосфордың қолжетімді түрлерін түзеді; доломит — сілтілік орта мен кальций көзі ретінде әсер етеді; ал ішкі жыныс қалдықтарындағы кремнезем белсенді фазалардың түзілуіне ықпал етуі мүмкін. Мұндай тәсіл фосфордың өсімдіктерге қолжетімділігін арттырумен қатар, тау-кен өндірісінің қалдықтарын кәдеге жаратуға мүмкіндік береді. Бұл Қазақстан үшін өзекті, себебі жыл сайын миллиондаған тонна жыныс қалдықтары мен төмен сортты қоңыр көмір өндіріледі. “Қазгеология” деректері бойынша Қаратау өңіріндегі жыныс қалдықтарының көлемі жылына 50–60 млн тоннаға дейін жетеді.

Тукоқоспа өндіру әдісінің экономикалық артықшылықтары да бар. Ол Қазақстанның импорттық тыңайтқыштарға — әсіресе Ресей мен Өзбекстаннан тасымалданатын суперфосфат пен аммофосқа — тәуелділігін азайта алады. Жергілікті шикізат негізінде тыңайтқыштар өндірісін жолға қою агроөнеркәсіптік кешеннің бәсекеге қабілеттілігін арттырады. Қышқылдық өңдеуді алып тастау және өндірістік қалдықтарды қоспа ретінде қолдану нәтижесінде фосфор тыңайтқыштарын өндіру шығыны 20–30%-ға азаюы мүмкін.

Осы бағыттағы тағы бір маңызды мәселе — тукоқоспа алу процесінің кинетикалық заңдылықтарын зерттеу. Апатиттің ыдырауы, жаңа фазалардың түзілуі және қоспалардың реакция жылдамдығына әсер етуі сияқты механизмдерді терең түсіну температура, уақыт және қоспа мөлшері сияқты технологиялық параметрлерді оптимизациялауға мүмкіндік береді. Дегенмен, күрделі тукоқоспаларды қолдану жағдайында мұндай процестердің кинетикасы әлі де жеткіліксіз зерттелген. Әсіресе, қоңыр көмір мен жыныс қалдықтарының қатысуымен жүретін қатты фазалық реакциялардың механизмдері мен P_2O_5 ерігіштігіне әсері жөнінде жүйелі деректер аз.

Қазақстандық фосфориттердің ерекшеліктері де бұл зерттеуді өзекті етеді. Көмірқышқылдар үлесі жоғары (20–30% CO_2 дейін) шикізаттардың еру қабілеті төмен, ал доломитті қосу арқылы карбонаттардың декомпозициясын қамтамасыз етіп, цитратта еритін қосылыстарды түзуге болады. Бұл өсімдіктер үшін фосфордың биожетімділігін арттыруға септігін тигізеді. Сонымен қатар, Майкүбе және Шұбаркөл сияқты кен орындарында өндірілетін қоңыр көмірді пайдалану шикізат құнын төмендетіп, технологияны жергілікті жағдайларға бейімдеуге жол ашады.

Зерттеудің өзектілігі жаһандық деңгейдегі тұйық ресурстық циклдерге көшу талаптарымен де расталады. Ішкі жыныстар мен қоңыр көмірді тукоқоспа алу үдерісінде пайдалану — қалдықсыз өндіріс пен ресурстарды қайталама қолдану ұстанымдарына негізделген циркулярлық экономиканың нақты болып табылады. Мұндай тәсіл экожүйеге қауіп төндіретін қалдық көлемін азайтуға мүмкіндік береді.

Соңында, термоактивтелген тукоқоспалардың экологиялық қауіпсіздігі қазіргі ауыл шаруашылығында, соның ішінде органикалық егіншілікте ерекше маңызға ие. Бұл өнімдерде қышқыл қалдықтар мен ауыр металдар жоқ,

сондықтан олар дәстүрлі тыңайтқыштарға балама бола алады және агрономиялық тиімділігі жоғары.

Зерттеудің өзектілігі экологиялық қауіпсіз, экономикалық тұрғыда тиімді және Қазақстан жағдайына бейімделген технологияны — қоңыр көмір, ішкі жыныс қалдықтары мен фосфорит негізіндегі тукоқоспаларды әзірлеу қажеттілігімен тікелей байланысты. Бұл тәсіл фосфордың өсімдіктерге биожетімділігін арттырып қана қоймай, өндірістік қалдықтарды кәдеге жарату мен тұрақты дамуға үлес қосуға мүмкіндік береді.

Зерттеудің мақсаты - шартқа сәйкессіз фосфатты-кремнийлі шикізаттың және ЖЭО қалдықтарының негізінде микроэлементтері бар баяу әсерлі тукоқоспалар алу технологиясын әзірлеу.

Зерттеудің міндеттері:

- Тукоқоспалардың бастапқы компоненттеріне физика-химиялық талдау жүргізіп, олардың құрамы мен қасиеттерін анықтау.

- Термоөңдеу температурасының (100 °C, 250 °C, 400 °C, 500 °C) және уақытының (1, 2, 3 сағат) P_2O_5 2%-дық лимон қышқылындағы ерігіштігіне әсерін зерттеу.

- Тукоқоспалардың ыдырау процестерін дифференциалды термиялық талдау (ДТА), термогравиметрия (ТГ) және дифференциалды термогравиметрия (ДТГ) әдістерімен зерттеу.

- Термоактивация процесінің кинетикалық моделін Аврами–Ерофеев әдісіне сүйене отырып құрастыру, реакция жылдамдығының константасы, Аврами көрсеткіші және белсендіру энергиясын анықтау.

- Шартқа сәйкессіз фосфорит-кремнийлі шикізат, ЖЭО күлі, қоңыр көмір, ішкі қазба жыныстары және вермикулит негізіндегі микроэлементтері бар тукоқоспаларды алудың технологиялық сызбасын әзірлеу.

- Ұсынылған термоактивация технологиясының экологиялық және экономикалық тиімділігін дәстүрлі фосфатты шикізатты өңдеу әдістерімен салыстыра отырып бағалау.

Зерттеу объектілері мен әдістері. Фосфор өндірісінің циклондық шандары (Жаңа Жамбыл фосфор зауыты), Ақсай кен орнының доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфат шикізаты, Екібастұз кен орынының ЖЭО күлі, байытылған вермикулит және Ленгер кен орнының қоңыр көмірі мен ішкі қазба жыныстары зерттеу объектілері болып табылады. Зерттеу әдістері: бастапқы материалдарды сипаттау үшін химиялық талдау әдістері қолданылды (P_2O_5 мазмұнын анықтау үшін спектрофотометрия), минералогиялық құрамды анықтау үшін рентгендік фазалық талдау (РФ), бөлшектердің морфологиясын зерттеу үшін сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ).

- Термиялық процестер *STA 449 F3 Jupiter* (Netzsch, Германия) аспабындағы дифференциалды термиялық талдау (ДТА), термогравиметрия (ТГ) және дифференциалды термогравиметрия (ДТГ) әдістерімен 10 °C/мин қыздыру жылдамдығымен 25-1000 °C температура диапазонында зерттелді.

- Ерігіштігі P_2O_5 лимон 2% лимон қышқылының ерітіндісімен экстракция әдісімен анықталды, содан кейін спектрофотометриялық әдіспен талданды.
- Термоактивация процесінің кинетикасын талдау үшін аврами–Ерофеев моделі қолданылды. Оның параметрлері (реакция жылдамдығының тұрақтысы k , Аврами көрсеткіші n , E_a активтендіру энергиясы) сызықтық регрессия әдісімен есептелді.
- Деректерді статистикалық өңдеу OriginPro 2021 бағдарламасын қолдана отырып жүргізілді; алынған нәтижелердің сенімділігі мен сенімділік аралықтары анықталды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:

- Қоңыр көмір, тау жыныстары мен доломит қоспалары бар тукоосместердің термоактивациясының әртүрлі температуралар мен өңдеу уақыттарындағы P_2O_5 ерігіштігіне әсері жүйелі түрде зерттеу.
 - Аврами-Ерофеев әдісіне негізделген термоактивация процесінің кинетикалық моделін жасау, бұл фосфаттардың түрлену механизмін сипаттауға және реакцияның негізгі параметрлерін анықтауға мүмкіндік берді (жылдамдық константасы, Аврами көрсеткіші, активтендіру энергиясы);
- Қатты фазалық реакциялар теориясының дамуына үлес қосатын тукооспалардың құрамына және термоөңдеу жағдайларына P_2O_5 ерігіштігінің тәуелділік заңдылықтары анықтау.
- Тау жыныстары қалдықтары мен қоңыр көмірді термобелсендіру процестерінде пайдаланудың жаңа тәсілін ұсыну, бұл оларды агрохимия өнеркәсібінде қолдану аясын кеңейтеді.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

- Қоңыр көмір, тау жыныстарының қалдықтары және доломит негізіндегі қоспалардың термоактивациясының әр түрлі температурада (100-500 °C) және өңдеу уақытында (1-3сағат) P_2O_5 ерігіштігіне (А үлгісінде 6% - дан 21% - ға дейін және В үлгісінде 23% - ға дейін фосфордың белсенді формаларға айналуымен түсіндіріледі, ал өңдеу уақыты 1-ден 3 сағатқа дейін) әсері жүйелі түрде зерттелді;
- Фосфатты түрлендіру механизмін сипаттайтын және реакцияның негізгі параметрлерін (жылдамдық константасы, Аврами көрсеткіші, активтендіру энергиясы көрсеткіштері А – 7.33 кДж/моль, Б – 7.59 кДж/моль, В – 9.01 кДж/моль, Г – 6.72 кДж/моль, Д – 6.72 кДж/моль) анықтауға мүмкіндік беретін Аврами–Ерофеев әдісімен термоактивация процесінің кинетикалық моделі әзірленді;
- Қатты фазалық реакциялар теориясының дамуына үлес қосатын тукоосместердің құрамына және термоөңдеу жағдайларына P_2O_5 ерігіштігінің (400-500°C температура аралығында органикалық компоненттердің пиролизі, доломиттің ыдырауы ($MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$) және қатты фазалық өзара әрекеттесу нәтижесінде P_2O_5 ерігіштігі айтарлықтай өсті) тәуелділік заңдылықтары анықталды;

– Тау жыныстары қалдықтары мен қоңыр көмірді термоактивация процестерінде пайдаланудың жаңа тәсілі ұсынылды, бұл оларды агрохимия өнеркәсібінде қолдану перспективаларын ашады;

– Алынған қоспалардың ауыл шаруашылығы дақылдарының өсуі мен өнімділігіне оң әсерін растайтын агрохимиялық сынақтар кешені жүргізілді;

- Өндірістің рентабельділігін 58,7% деңгейінде және өтелу мерзімін 6,5 ай көрсеткен техникалық-экономикалық негіздеме әзірленді, бұл технологияның практикалық маңыздылығын растайды.

Алынған нәтижелердің жаңашылдығы мен маңыздылығын негіздеу.

– Тукоқоспа құрамындағы циклон шаңы (65–71%), қоңыр көмір (6–8%), ішкі қазба жыныстары (5–8%), фосфатты-кремнийлі шикізат (5–8%) ЖЭО күлі (4–8%) және вермикулит (7–10%) шикізаттық құндылығы мен оларды қолданудың экологиялық маңыздылығын растайтын P_2O_5 (18,5–23%), CaO (24–24,8%), MgO (2,4–2,6%) және микроэлементтердің жоғары мөлшері (Fe, Mn, Mg, S – 0,72%) анықталды.

– Өңдеу температурасының жоғарылауы (100–500 °C) кальций фосфаттары мен силикаттардың түзілуіне ықпал етеді және P_2O_5 , шығарылуын 4-5 есе арттырады, бұл қоспалардың ұзақ әсер етуін қамтамасыз етеді.

– Аврами-Ерофеев моделін қолдана отырып кинетикалық талдау жүргізілді; коректік заттардың бөліну механизмі нуклеация және өсу процестеріне негізделгені анықталды. Тыңайтқыштардың құрамын оңтайландыруға мүмкіндік беретін математикалық модель жасалды.

– Далалық сынақтар қызанақ өнімділігінің 6-10% — ға, баклажан — 94–98% - ға, бұрыш- 74-95% - ға дейін өскенін көрсетті. Ең тиімдісі-жоғары P_2O_5 (22-23%) үлгілері.

– Ауыр металдардың құрамы ШРК-дан ($CD < 0,1$ мг/кг) төмен екенін анықтаған экологиялық бағалау жүргізілді, ал қоспаларды қолдану топырақ құрылымын жақсартады және эвтрофикация қаупін азайтады.

Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы. Жұмыс нәтижелері ауыл шаруашылығы мен өнеркәсіп үшін жоғары практикалық құндылыққа ие. Ұсынылған термоактивация технологиясы төмен сұрыпты фосфат кендерінде фосфордың қолжетімділігін арттырады, бұл оларды тыңайтқыш ретінде тиімді пайдалануға мүмкіндік береді. Тау-кен қалдықтары мен қоңыр көмірді қоспалар ретінде пайдалану өндіріс шығындарын азайтады және оң экологиялық әсерді қамтамасыз ете отырып, өнеркәсіптік қалдықтарды жоюға ықпал етеді. Термоактивация процесінің кинетикалық параметрлері бойынша алынған деректер өндірістік режимдерді оңтайландыруда қолданылуы мүмкін. Ұсынылған технологияны басқа фосфатты шикізат түрлерін өңдеу үшін бейімдеуге болады, бұл оның Қазақстанның әртүрлі аймақтарында және шетелде қолданылу аясын кеңейтеді. Жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша пайдалы модельге 2 патент алынды (Қосымша А, Қосымша Ә).

Этикалық мәселелер: Зерттеу барысында ғылыми жұмыстың этикалық қағидаттары толық сақталды. Барлық тәжірибелер халықаралық экологиялық қауіпсіздік стандарттарына сәйкес жүргізілді, қоршаған ортаға улы қалдықтардың таралуына жол берілген жоқ. Экстрагент ретінде лимон қышқылы

қолданылғандықтан, агрессивті реагенттерді пайдаланудың алдын алды. Зерттеу нәтижелері түпнұсқа болып табылады және бұрмаланусыз берілген. Қызығушылық қақтығыстары тіркелген жоқ, қолданылған барлық материалдар мен әдістер егжей-тегжейлі сипатталған, бұл зерттеудің қайталану мүмкіндігін қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, ұсынылған технология өндірістік қалдықтарды кәдеге жарату арқылы экологиялық жүктемені төмендетуге бағытталған, бұл тұрақты даму принциптері мен агрохимия саласындағы этикалық нормаларға сай келеді.

Сенімділік дәрежесі және нәтижелер апробациясы. SEM-EDX, рентгендік дифракция және ИК-спектрлік талдаулар тукоқоспалардың құрамы мен құрылымын дәл анықтады, қателік шегі $\pm 2-5\%$. Агрохимиялық деректер және өнімділік көрсеткіштері тәжірибелік нәтижелердің орташа мәндері бойынша есептелді, сенімділік интервалы 95% ($p < 0,05$). Зертханалық және далалық сынақтар 3 рет қайталанды, бұл кездейсоқ қателіктерді жоюға және нәтижелердің қайта өндірілуіне мүмкіндік берді. Аврами-Ерофеев моделінің корреляция коэффициенті $R^2 = 0,98$ болды, бұл модельдің қоректік заттардың босап шығу кинетикасын дәл сипаттайтынын растайды.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарымен байланыс. Диссертациялық зерттеу М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің *"Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы"* кафедрасының ғылыми-зерттеу жоспары аясында орындалды. Жұмыс жобалармен байланысты: 2016-2020 жылдарға-Б-16-02-03 *"Табиғи минералдық-шикізат ресурстарынан және өнеркәсіптің түрлі салаларындағы техногендік қалдықтардан бейорганикалық қосылыстар синтезінің өнімдерін алудың баламалы инновациялық технологияларын құру"*; 2021-2025 жылдарға арналған — ҒЗЖ-21-03-02 *"Минералды шикізат пен техногендік қалдықтар негізінде Бейорганикалық өнімдерді, экологиялық қауіпсіз тыңайтқыштар мен өсімдіктердің өсу стимуляторларын алудың жаңа перспективалық технологияларын әзірлеу және жетілдіру"*.

Бірінші кезеңде (2016-2020 жж.) фосфор өндірісінің техногендік қалдықтарын және табиғи минералды-шикізат ресурстарын қайта өңдеу әдістері зерттелді, шикізатты таңдауға және диссертация шеңберінде қатты фазалық өзара әрекеттесуді зерттеуге негіз болды. Екінші кезеңде (2021-2025) экологиялық таза тыңайтқыштарды әзірлеу және олардың өсімдіктердің өсуі мен өнімділігіне әсерін бағалау бойынша зерттеулер жүргізілді. Бұл нәтижелер диссертацияда тукоқоспалардың жаңа номенклатурасын әзірлеу, кинетикалық заңдылықтарды зерттеу, математикалық модель құру және технологиялық схеманы әзірлеу бөлігінде көрініс тапты. Осылайша, диссертациялық зерттеу кафедраның ғылыми-зерттеу жоспарының стратегиялық бағыттарын толықтыра отырып, оның нақты міндеттерін жүзеге асыруға айтарлықтай үлес қосты.

Жұмыс тақырыбы бойынша жарияланымдар және докторанттың үлесі:

1. Kozhakhmetova A.M., Zhantasov K.T., Dormeshkin O.B., Sarypbekova N.K., Zhantasov K.T., Baiysbay O.P. et al. Obtaining environmental safe mixed fertilizers containing trace elements on the basis of carbonate-siliceous dolomitized

phosphate raw materials and wastes CHP // RASĀYAN Journal of Chemistry. — 2021. — Vol. 14, No. 2. — P. 1208–1215. — <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2021.1426344>.

2. Kozhakhmetova A.M., Zhantasov K.T., Dzhanmuldaeva Zh.K., Sarkulakova R.A., Almenova F.B. About the production of fertilizer mixture with the use of technogenic waste // News of NAS RK. Chemical Sciences Series. — 2020. — № 4(442). — С. 58–63. — <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.65>.

3. Kozhakhmetova A.M., Zhantasov K.T., Dormeshkin O.B., Baiysbay O.P., Dosbayeva A.M. Research of the composition of low-rated phosphorites of the Aksay deposit as a component of fertilizer // News of NAS RK. Chemical Sciences Series. — 2021. — № 5-6(449). — С. 30–34. — <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.73>.

4. Kozhakhmetova A.M., Zhantasov K.T., Dormeshkin O.B., Asilbekova B.K., Zhamanbalaeva G.T. Production of fuel mixture based on breakeven silicon-phosphate raw material and CHPP waste // News of NAS RK. Chemical Sciences Series. — 2022. — № 2(451). — С. 103–111. — <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.106>.

5. Kozhakhmetova A.M., Zhantasov K.T., Torebay N.D., Baizhanova M.T., Seitkhanova A.B. Development of technology for obtaining integrated fertilizer from solid waste of production // Bulletin of NAS RK. — 2022. — № 2. — С. 40–47. — <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1483.146>.

6. Кожаметова А.М., Жантасов К.Т., Дормешкин О.Б., Сарыпбекова Н.К., Жантасов М.К. Исследование получения тукоқоспаи на основе отходов доломитизированного фосфатного сырья, золы ТЭЦ и угледобычи // Успехи современного естествознания. — 2022. — № 2. — С. 60–65.

Докторант диссертациялық зерттеуде және жарияланған мақалаларда маңызды үлес қосты. Ол фосфор өндірісінің қалдықтарынан тукоқоспалардың жаңа номенклатурасын әзірлеу кезінде шикізаттың химиялық құрамын (P_2O_5 , CaO , MgO) талдауды ұйымдастырды және олардың агрохимиялық қасиеттерін зерттеуге қатысты. Сонымен қатар, докторант Аврами-Ерофеев моделін қолданып, қоректік заттардың босап шығу кинетикасын зерттеуге бағытталған эксперименттік деректерді өңдеуге жетекшілік етті. Ол жылыжай және ашық дала жағдайларында өсімдіктердің өнімділігін бағалауға арналған далалық сынақтарды жоспарлау мен өткізуге белсенді қатысты. Докторант сонымен қатар техникалық-экономикалық негіздемені дайындауға үлес қосып, өндірістің рентабельділігін және өтелу мерзімін есептеуге қатысты, бұл зерттеудің практикалық маңыздылығын арттырды.

Диссертация құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыс 140 беттен, соның ішінде 4 бөлімнен, 62 сурет пен 26 кестеден, 133 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен, 5 қосымшадан тұрады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Тукоқоспаларының жалпы сипаттамасы және жіктелуі

Тукоқоспалар немесе аралас (комбинацияланған) тыңайтқыштар — бұл бір тауарлық формада екі немесе одан да көп қоректік компоненттерді біріктіретін тыңайтқыштар. Басқаша айтқанда, тыңайтқыш қоспасы — бұл бірнеше жай тыңайтқыштардың физикалық қоспасы, ол өсімдіктердің негізгі қоректік элементтерін бір мезетте енгізуге мүмкіндік береді [1]. Мұндай көп компонентті тыңайтқыштар көбінесе толық (немесе кешенді) тыңайтқыштар деп аталады, өйткені олардың құрамында бірден үш негізгі макроэлемент — азот, фосфор және калий (NPK) болуы мүмкін [2]. Тыңайтқыш қоспаларын қолданудың агрохимиялық маңызы зор: олар өсімдіктерді қажетті қоректік заттармен теңгерімді түрде қамтамасыз етіп, бірнеше элемент тапшылығын бірден жою арқылы өнімділік пен сапаны арттырады [3]. Сонымен қатар, бір мезгілде енгізу еңбек шығындарын азайтады және әртүрлі тыңайтқыштарды бөлек енгізуге кететін шығындарды төмендетеді, сондай-ақ қоректік элементтердің егістікке біркелкі таралуына ықпал етеді [4]. Осылайша, тыңайтқыш қоспалары ауыл шаруашылығы дақылдарын тыңайту жүйесінде маңызды рөл атқарып, қолдануға қолайлылық пен топырақ құнарлылығын сақтауды қамтамасыз етеді.

XIX ғасырдың соңында агрохимиктер (Гораций Стокбридж) азот, фосфор және калийді қамтитын "толық" аралас тыңайтқыштардың тиімділігін дәлелдеген зерттеулер жүргізді [5]. XX ғасырдың басында дайын коммерциялық "тыңайтқыш қоспалары" кең таралды: 1924 жылға қарай аралас тыңайтқыштар АҚШ ауыл шаруашылығында кеңінен қолданылды [6].

XX ғасырдың екінші жартысында тыңайтқыш өндіру технологиялары айтарлықтай жетілді. 1940–50-жылдары түйіршіктелген аралас тыңайтқыштар (нитрофосфатты, аммофосфатты) алынды. 1947 жылы Норвегияда Одд процесі енгізіліп, физикалық қасиеттері жақсартылған түйіршіктелген қоспалар өндірілді. 1970-жылдары құрғақ қысыммен пресстеу арқылы гранула алу сияқты жаңа әдістер пайда болып, NPK тыңайтқыштарын компактация әдісімен өнеркәсіптік өндіру жүзеге асты. Осылайша, тыңайтқыштар эволюциясы XIX ғасырдағы қарапайым араластырудан қазіргі жоғары концентрациялы гранулды NPK өнімдеріне дейін дамыды [7-8].

Қазіргі таңда тыңайтқыш қоспаларының түрлері алуан түрлі. Олар әртүрлі белгілер бойынша жіктеледі — физикалық формасы, агрохимиялық әсері (қоректік заттардың бөліну жылдамдығы), құрамы мен мақсатты қолдану саласы бойынша. Төменде негізгі жіктеу тәсілдері келтірілген.

Көптеген аралас тыңайтқыштар қатты күйде шығарылады. Олардың ішінде гранулды (немесе кешенді гранулды тыңайтқыштар) түрі жиі кездеседі — бұл әрбір түйіршікте қоректік заттардың қоспасы бар белгілі бір өлшемдегі гранулдар [5]. Гранулдардан бөлек, қатты тыңайтқыштар басқа формаларда да болады: прилированған (шар тәрізді) — прилированған карбамид, кристалл (калий нитраты), немесе ұнтақ (қарапайым суперфосфаттар) [6]. Сонымен

катар, брикеттелген тыңайтқыш қоспалары да бар – тығыздалған торф-минералды компост, олар сирек қолданылады.

Жылдам әсер ететін тыңайтқыштар — бұл тыңайтқыштар топыраққа енгізілгеннен кейін тез еритін тұздар түріндегі қоректік заттармен қамтамасыз етеді. Кемшілігі — қоректік заттардың жоғалуы (, нитраттардың шайылып кетуі немесе фосфаттардың топырақпен байланысып, фиксациялануы). Сол себепті, бұл тыңайтқыштарды агротехникалық қолдану бірнеше кезеңмен (негізгі енгізу және үстеме қоректендіру) жүзеге асырылады [9].

Баяу әсер ететін тыңайтқыш қоспалары (пролонгирленген) — бұл қоректік заттар топыраққа біртіндеп және ұзақ уақыт бойы босап шығатын тыңайтқыштар. Тыңайтқыштарда қоректік элементтер нашар еритін матрицада немесе арнайы қабықшамен қапталған және өсімдіктерге ұзақ уақыт бойы қорек беріп, қоректік заттардың жоғалуын азайтады және олардың тиімділігін арттырады [9].

Қоректік элементтердің қатынасы. Тыңайтқыштардың таңбалануында әдетте N, P₂O₅ және K₂O пайызбен беріледі (10-26-26). Қатынасты сипаттау үшін бұл мәндер кішірейтіліп беріледі: , 12-6-6 = 2:1:1. Қатынастар тыңайтқыштың фокусын көрсетеді: 1:1:1 – тең, 1:0:1 – азот-калийлі және т.б. Концентрациясына байланысты олар төмен концентрациялы (жалпы NPK < 30%) және жоғары концентрациялы (жоғарыанализді) (жалпы NPK > 40–50%) болып бөлінеді. 1950 жылдары АҚШ-тағы орташа NPK 27% болса, ХХІ ғасырда 50%+ өнімдер кең таралған [4].

NPK-дан басқа, тукоқоспаларда мезо- және микроэлементтер болуы мүмкін.

Басқа әдістер. Фосфор мен кремнийдің үйлесімі ерекше қызығушылық тудырады. Фосфор тыңайтқыштары маңызды рөл атқарады, бірақ фосфордың өсімдіктермен сіңірілу тиімділігі өте төмен: енгізілген P₂O₅ тек 10–30%-ы ғана өнімге өтеді, қалғаны топырақта ерімейтін қосылыстарға айналып қалады [14]. Сонымен бірге, артық фосфор экологиялық проблема туғызады – топырақтың фосфатпен қанығуы және су көздерінің ластануы [15].

Зерттеушілер бұл мәселені шешудің бір жолы ретінде фосфорды баяу босап шығатын формаларға айналдыруды ұсынды. Кремний қосылыстары фосфорды жылдам фиксациядан қорғай алады және өздері де өсімдіктер үшін пайдалы (әсіресе күріш пен дәнді дақылдар үшін) [16]. Сонымен қатар, кремний тыңайтқыштың және топырақтың физикалық қасиеттерін жақсартады. Зерттеулер кремний енгізу фосфор, азот және калий әсерін күшейтіп, өсімдіктердің күйзеліске төзімділігін арттыратынын көрсетті [16]. Жапония сияқты кейбір елдерде кремний тыңайтқыштарын күріш өсірілетін алқаптарда қолдану мемлекеттік деңгейде ұсынылған [17].

Фосфор мен кремний негізіндегі тыңайтқыш қоспаларын химиялық-технологиялық жолмен алудың әртүрлі тәсілдері бар. Олардың бірі — термофосфатты тыңайтқыштар: бұл фосфатты шикізатты кремнеземмен және содамен (немесе әкпен) шамамен 900–1000 °С температурада балқыту арқылы алынатын өнімдер [18]. Мұндай күйдіру кезінде кальций силикаты мен фосфаты түзіледі, олар топырақта біртіндеп ери отырып, фосфорды босатады.

Термофосфаттар КСРО-да ерітінділігі реттелетін тыңайтқыштар ретінде жасалған (калий термофосфатын және басқа да реттелетін фосфатты тыңайтқыштарды өндіру бойынша 1987–1989 жж. патенттер бар) [19]. Алайда бұл әдістің энергетикалық шығыны жоғары.

Альтернативті тәсіл – фосфорды кремний қосылыстарымен химиялық тұндыру. 1960 жылдары АҚШ-та дайын фосфор тыңайтқышын синтетикалық силикатпен араластырып, фосфор-кремний агломераттарын алу тәсілі патенттелген болатын [20]. Бірақ синтетикалық силикаттардың қымбаттылығына байланысты әдіс кеңінен таралған жоқ [21].

Қазіргі таңда ең практикалық әдіс – құрамында кремнийі бар табиғи минералдар мен қалдықтарды тыңайтқыш қоспасына қосу. Ресей зерттеушілері (В.В. Матыченков және т.б.) фосфорлы тыңайтқыштарға биогеохимиялық белсенді, ұсақдисперсті кремнийлі қалдықтар (күл, металлургиялық шлактар, кремнезем) қосу арқылы тиімді фосфор-кремний тыңайтқыштарын алуға болатынын көрсетті [22]. Маңызды шарт – кремний аморфты (кристалсыз) формада және жоғары меншікті бетімен болуы керек. Ондай жағдайда ол фосфат аниондарын сорбциялап, оларды біртіндеп өсімдіктерге береді.

Эксперименттік зерттеулер көрсеткендей, суперфосфатты күріш күлімен немесе кремнезем шаңымен 1:1 қатынасында араластырған жағдайда фосфор дозасын азайтып, өнімділік төмендемейді: бұл қоспалар фосфордың сіңірілуі жағынан тиімдірек болады [23]. Кремний фосфор үшін буфер рөлін атқарады: бастапқыда ол фосфордың алюминий және темірмен ерімейтін қосылыстар түзуіне жол бермейді, кейіннен оны өсімдікке біртіндеп береді. Сонымен қатар, еритін кремний қосылыстары (моносиликаттар, кремний қышқылы) өздері де тамыр жүйесінің дамуын жақсартады және өсімдіктің төзімділігін арттырады [17].

Технологиялық тұрғыдан, мұндай тыңайтқыштарды құрғақ араластыру арқылы (RU2130445C1 патентінде сипатталғандай: фосфорлы тыңайтқышты кремнезем немесе металлургиялық шлак ұнтағымен (≤ 1 мм) араластыру арқылы) [24], немесе ылғалды әдіспен – компоненттерді сумен немесе әлсіз қышқылмен өңдеу арқылы алады. Құрғақ әдіс қарапайым болғанымен, біртекті араластыру мен мұқият ұнтақтау қажет.

Қазіргі заманда тыңайтқыш қоспаларын өндіру мен қолдану экономикалық және экологиялық трендтерге сәйкес үнемі өсіп, жетілуде. 2020-жылдардың басында кешенді тыңайтқыштардың жаһандық нарығы шамамен жылына 100 млн тонна деп бағаланды [25]. 2007–2021 жылдары аралығында күрделі NPK тыңайтқыштарының әлемдік тұтыну көлемі жыл сайын орта есеппен 1.4%-ға артқан, әсіресе Азиядағы дамушы елдерде өсу жоғары. Ең ірі тұтынушылар – Қытай, Үндістан, АҚШ және Ресей, олардың үлесіне әлемдік тұтынудың шамамен 45%-ы тиесілі. , Үндістан соңғы жылдары күрделі тыңайтқыштарды тұтынуды айтарлықтай арттырды (жылына $>10\%$), бір элементті тыңайтқыштардан балансталған NPK-ға көшуде.

Өндірушілер дәл егіншілікке арналған "ақылды" тыңайтқыштар ұсынуда: ингибиторлар, биостимуляторлар, баяу немесе бақыланатын босап шығатын қоспалар. Баяу әсерлі тыңайтқыштар бұрын нишалық өнім болса, енді нарықта

елеулі үлеске ие. Бағалауға сәйкес, 2020-жылдары бақылаумен босап шығатын тыңайтқыштар нарығы жылына 5–6% өсуде [26] – бұл қарапайым тыңайтқыштардан әлдеқайда жоғары. Экологиялық саясат осы үрдісті күшейтуде: көптеген елдер азот шығынын азайтуға бағытталған шараларды қолға алуда, ал қадағалау барысында босап шығатын NPK бұл мәселені шешудің тиімді құралы ретінде қарастырылуда.

Сол сияқты, тұрақталынған тыңайтқыштар (уреаза немесе нитрификация ингибиторларымен байытылған) да 4R концепциясының (right product, right rate, right time, right place – дұрыс өнім, доза, уақыт және енгізу орны) құрамдас бөлігі ретінде кең танылуда.

Тыңайтқыштардың сапасы мен қауіпсіздігін арттыру – маңызды бағыттардың бірі. Қазіргі уақытта әлемде фосфорлы тыңайтқыштардағы зиянды қоспаларға (кадмий, қорғасын, мышьяк) қойылатын талаптар күшейтілуде. Осыған байланысты тыңайтқыш өндірушілері не тазартылған шикізатқа көшуге, не фосфаттарды тазартуға мәжбүр болып отыр. , Еуропалық Одақ (ЕО) 2019/1009 (EU) жаңа регламентіне сәйкес фосфор тыңайтқыштарындағы кадмий мөлшеріне шекті норма енгізді, бұл өз кезегінде NPK құрамына да әсер етеді (Cd мөлшері жоғары фосфаттарды азайту қажет) [26].

Өңірлік трендтер айырмашылығы да айқын байқалады. Ресей мен ТМД елдерінде 2010–2020 жылдары күрделі тыңайтқыштар өндірісі айтарлықтай өсті: ФосАгро, ЕвроХим, Акрон сияқты ірі компаниялар өндіріс қуаттарын жаңартып, ішкі және сыртқы нарыққа арналған NPK өнімдерін көбейтті [26]. Ресейлік өндірушілер микроэлементтермен байытылған жаңа маркаларды, күкірті бар комплекстерді (NPS 14:34:10) шығара бастады және жылыжай шаруашылығына арналған суда еритін NPK желісін кеңейтіп жатыр.

Қазақстан мен Өзбекстанда, ондаған жыл бойы жеке тыңайтқыштар (суперфосфат, нитраттар) қолданылған болса, соңғы жылдары комплекстік тыңайтқыштар өндірісі қолға алынды –Қазақстанда аммофос өндіретін зауыт іске қосылды, ал NPK түйіршіктерін шығару бойынша жаңа желілер ашу жоспарлануда.

Әлемдік тыңайтқыш нарығындағы трендтер тыңайтқыштардың икемділігі мен бағыттылығының артуы (белгілі бір топырақ пен дақылға бейімделген формулалар), эффективтілік пен экологиялық қауіпсіздікті арттыруға бағытталған инновациялар (баяу босап шығу, биоқоспалар), сапаны халықаралық деңгейде стандарттау және бақылау бойынша сипатталады. Агрономиялық тиімділікті арттырумен қатар, қоршаған ортаға зиянды әсерді азайтуға бағытталған.

Тыңайтқыштарды өндіру мен қолдану (оның ішінде тукоқоспалар да) ұлттық және халықаралық стандарттар жүйесімен реттеледі. Бұл жүйе терминологияны, классификацияны, өнімге қойылатын техникалық талаптарды, сапа мен қауіпсіздік сынақтарының әдістерін қамтиды.

Терминология және жіктеу. Бірыңғай ұғымдық база үшін Халықаралық стандарттау ұйымы (ISO) тыңайтқыштар мен топырақ жақсартқыштарға арналған негізгі терминдерді қамтитын ISO 8157:2022 «Fertilizers, soil conditioners and beneficial substances — Vocabulary» стандартын әзірледі. Бұл

құжатта compound fertilizer (кешенді тыңайтқыш), mixed fertilizer (аралас тыңайтқыш) және басқа да ұғымдар анықтама алған. Бұрын ISO 7851:1983 стандарты әрекет еткен, онда тыңайтқыштар құрамы бойынша (азотты, фосфорлы, кешенді және т.б.) жіктелген.

Кеңестік кезеңнен бастап Ресей мен ТМД елдерінде де осындай нормативтік база қалыптасқан: МЕСТ 21560.2-82 және МЕСТ 21560.1-82 минералдық тыңайтқыштарға қатысты терминдер мен анықтамаларды бекітті, оның ішінде “смесовые удобрения”, “комбинированные удобрения” сияқты ұғымдар анықталған. Бұл стандарттар химиялық жолмен алынатын кешенді тыңайтқыштар (, нитрофоска) мен механикалық араластыру арқылы алынған тыңайтқыш қоспаларын (тукоқоспалар) ажыратады.

Қазіргі Ресейде бұл стандарттардың орнына МЕСТ 30332-95 қолданылады, ол жоғарыда айтылған ұғымдарды сақтай отырып, терминдерді жүйелендіреді. Осылайша, тукоқоспаларға қатысты терминология халықаралық деңгейде біріздендірілген, бұл техникалық құжаттамалар мен өнім таңбалануын дұрыс түсінуге мүмкіндік береді.

Әр тыңайтқышқа сапа көрсеткіштері бекітіледі – : қоректік элементтердің пайыздық мөлшері, рұқсат етілген қоспалар, түйіршік мөлшері, тығыздығы, ағындылығы, ерігіштігі және т.б. Бұл талаптар стандарттарда немесе өндірушінің техникалық шарттарында (ТУ) көрсетіледі.

Органикалық-минералды аралас тыңайтқыштар үшін арнайы стандарт бар – МЕСТ Р 53117-2008 «Жануарлар қалдықтарына негізделген органикалық тыңайтқыштар. Техникалық шарттар». Бұл стандартта компосттар мен көң негізіндегі аралас тукоқоспаларға қойылатын талаптар көрсетілген. Жалпы азот, фосфор және калий мөлшерінің минимумы, патогенді микрофлораның болмауы, және сақтау нормалары сақталғанда сақтау мерзімі шектелмейді деп көрсетілген.

Тыңайтқыш қоспаларының құрамын талдау үшін стандартталған әдістемелер кешені қолданылады. Кеңестік стандарттау жүйесінде кешенді тыңайтқыштарға арналған МЕСТ 20851.* сериясы әзірленген. , МЕСТ 20851.2-75 тыңайтқыш үлгісін 1000–1050 °С температурада қыздыру арқылы бейорганикалық қоспаларды анықтау әдістемесін белгілейді; МЕСТ 26712-85 — гигроскопиялық ылғалдылықты анықтау әдісі (тұрақты массаға дейін кептіру арқылы); МЕСТ 26714-85 — күлділікті анықтау әдісі (органикалық заттарды жандыру); МЕСТ 27980-88 — органикалық заттардың және гумус қосылыстарының құрамын анықтауға арналған.

МЕСТ 26712-85 бойынша тыңайтқыштағы ылғалдылық белгілі бір шектен аспауы тиіс — бұл көрсеткіш әсіресе тукоқоспалар үшін маңызды, өйткені ылғалдылықтың жоғары болуы шоғырлануына әкеледі (қатқақтанып қалу). Тағы бір мысал: МЕСТ 20851.4-77 — фосфаттарды анықтаудың колориметриялық әдісін, ал МЕСТ 20851.3-76 — азотты анықтау үшін аммиакты айдау әдісін сипаттайды. Осындай стандартталған әдістемелерді сақтау тыңайтқыш сапасын әртүрлі зауыттарда объективті бақылауға мүмкіндік береді.

Халықаралық деңгейде, ISO терминологиялық стандарттарынан бөлек, OECD және FAO стандарттары бар. OECD Guidance for Industry on the Categorisation of Fertilizers құжаты тыңайтқыштарды сауда және статистика мақсатында бірізділендіруге көмектеседі. БҰҰ-ның Азық-түлік және ауыл шаруашылығы ұйымы (FAO) тыңайтқыштарға арналған кодекстер мен ережелерді жариялайды (, International Code of Conduct for the Sustainable Use of Fertilizers, 2019), онда тыңайтқыштардың сапасы мен қолданылуына қойылатын талаптар қамтылады.

Еуропалық Одақта 2022 жылдан бастап EU 2019/1009 регламенті күшіне енді, ол тыңайтқыш өнімдеріне, әктелген материалдарға, топырақ жақсартқыштарға, биостимуляторларға арналған бірегей талаптарды белгілейді. Осы регламентке сәйкес, EU Fertilising Product ретінде сатылатын кез келген өнімде СЕ таңбасы болуы тиіс және келесі талаптарға сай келуі қажет: белсенді заттардың мөлшері, ауыр металлдардың (Cd, Pb, As) шекті концентрациясы, гранула жабынының биодырағыштығы, экологиялық қауіпсіздік нормалары және т.б. [27–30].

Бұл регламенттің мақсаты – ЕС аумағында тыңайтқыштардың еркін айналымын қамтамасыз ету. Сонымен қатар, ұлттық стандарттар да сақталады: Ресейде МЕСТ-тармен қатар нақты кәсіпорындардың техникалық шарттары (ТУ) қолданылады, бірақ олардың әрекеті тек РФ аумағымен шектеледі.

Ақырында, тыңайтқыштар тікелей қамтылмаса да, МЕСТ 22648-77 стандартын атап өткен жөн. Бұл пластмассалардың санитарлық-гигиеналық көрсеткіштерін анықтау әдістеріне арналған, бірақ тыңайтқыш орамасы мен экологиялық бағалауда да жанама түрде қолданылады. Тыңайтқыштың су экстрактісіндегі зиянды заттарды зерттеу осы МЕСТ әдістемелеріне сілтеме жасай алады [31–32].

Жалпы алғанда, тукоқоспаларға қатысты нормативтік құжаттар жүйесі кең ауқымды – халықаралық терминдер мен классификациялардан бастап, сапаны бақылауға арналған мамандандырылған әдістемелерге дейін. Бұл стандарттарды сақтау тыңайтқыштардың қауіпсіздігін, өсімдіктердің қоректік қажеттіліктерін тиімді өтеуін, және нарықтағы сипаттамаларға сәйкестігін қамтамасыз ету үшін өте маңызды.

1.2 Шартқа сәйкессіз фосфат-кремнийлі шикізатты кәдеге жарату мәселелері

Табиғи фосфат-кремнийлі тақтатаc — тұнбалы тектегі төменсортты фосфатты кендер. Олар, әдетте, қара түсті қабатталған жыныстар ретінде кездеседі (қара фосфатты сланецтер) және фосфоритті шикізаттобының фосфатты минералдарына бай, кремнийлі (кварц, опал, халцедон) немесе карбонатты (кальцит, доломит) матрица аясында орналасады [33].

Мұндай кендердің минералдық құрамы криптокристалдық фторапатиттен (коллофаннан) тұрады, көбінесе құрамында карбонаттың изоморфты қоспасы болады (франколит түрінде), сонымен қатар көп мөлшерде кремнийлі заттар (кварц, опал), глина минералдары (иллит, смектит), кальций мен магний

карбонаттары (кальцит, доломит), органикалық заттар (сапропель тектес) кездеседі [34].

Фосфат дәндері микроскопиялық, жыныста жіңішке дисперсті түрде таралған, жиі оолиттер немесе балық сүйегі мен қабыршақтарының фрагменттері түрінде кездеседі, кремнеземмен немесе кальцитпен цементтелген. Құрамында бірнеше пайызға дейін органикалық көміртек болуы жыныстарға қара түс беріп, тотығысыз тұнбалы ортада түзілгенін көрсетеді.

Фосфат-кремнийлі сланецтер басқа төменсортты фосфориттермен бірге теңіздік генезиске ие тұнбалы фосфориттерге жатады және олар әлемдік фосфат ресурстарының ~75%-ын құрайды [35].

Қаратау фосфорит бассейнінде (Қазақстан) фосфорит қорлары ауқымды, бірақ ~90%-ы — фосфаттың төмен мөлшерімен сипатталатын кремнийлі, кремний-карбонатты және карбонатты некондициялық кендер, олар тыңайтқыш өндіруге тікелей жарамсыз [36].

Төменсортты фосфат-кремнийлі кендердің химиялық құрамы: P_2O_5 мөлшері төмен, SiO_2 , $CaCO_3$ секілді балластты компоненттер жоғары.

Жалпы фосфориттердегі P_2O_5 құрамы 5–10%-дан (өте нашар кендерде) 15–20%-ға дейін өзгереді. Ал саудаға жарамды концентратта кемінде 28–30% P_2O_5 болуы керек.

Фосфатты шикізаттың кондициялық емес (некондициялық) деп танылуы – оның көрсеткіштерінің өнеркәсіптік стандарттарға сәйкес келмеуін білдіреді. Фосфатты кендер жағдайында негізгі көрсеткіш – P_2O_5 (фосфор ангидриді) массалық үлесі болып табылады. Көптеген фосфатты тыңайтқыштар өндіретін зауыттарда экстракциялық фосфор қышқылын немесе концентрленген тыңайтқыштарды тиімді өндіру үшін $P_2O_5 \geq 24\text{--}25\%$ болуы қажет.

P_2O_5 мөлшері төмен болса, руда байытуды қажет етеді немесе баланстан тыс қор ретінде қарастырылады. Жалпы бай кендер $>30\%$ P_2O_5 орташа 20–30%, төменсортты: $<18\text{--}20\%$ P_2O_5

Фосфор құрамының төмен болуы дайын өнімнің шығымын азайтып, реагенттердің үлестік шығынын арттырады, сондықтан мұндай шикізатты тікелей пайдалану тиімсіз [41].

Шартқа сәйкессіз кендердің басқа сипаттамалары:

1. Кремнийлі фаза (SiO_2) – қышқылдармен реакцияға түспейді, ал өңдеу кезінде гель тәрізді қалдық (кремнезем) түзеді → фосфогипс көлемі артады [37].
2. Карбонатты фаза ($CaCO_3$, $MgCO_3$) – қышқылмен тым белсенді реакцияға түседі, бірақ фосфор қышқылы түзілмейді. 1 т доломитке $\approx 1,5$ т H_2SO_4 қажет → сульфаттар түзіледі → реагент артық жұмсалады [40].
3. Органикалық қоспалар – қышқылмен әрекеттескенде газ (H_2S , ұшпа органика) бөледі, өнімді бояйды, жағымсыз иіс тудырады.
4. MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 – Mg экстракциялық қышқылдың фильтрациясын нашарлатады, Fe , Al қышқыл сапасын төмендетеді, шөгіндіге айналады. Сондықтан концентратқа қойылатын негізгі талаптар: $CaO/P_2O_5 \leq 1.6$, $MgO < 1\%$, $Fe_2O_3 + Al_2O_3 \leq 5\%$ [38,39].

Кен осы талаптардың кемінде біріне сәйкес келмесе, некондициялық деп танылады.

Негізгі себептер. Фосфор концентрациясы төмен → қышқыл немесе тыңайтқыш алу тиімсіз. Балласт көп (SiO_2 , доломит, глина) → фосфордың алынуын төмендетеді. Байыту қиын – фосфат өте ұсақ бөлшектерде таралған → кварц, органикадан ажырату қиын. Фосфаттың ерігіштігі төмен → тіпті қышқылда нашар ериді → агрономиялық тиімділігі аз.

Салдарынан миллиондаған тонна төменсортты шикізат үйінділерде жиналып, пайдаланусыз қалып отыр, бұл шикізаттық әрі экологиялық мәселе.

Халықаралық тыңайтқыштар қауымдастығы (IFA) мен АҚШ Геологиялық қызметінің (USGS) дерегі бойынша фосфорит қоры $\approx 65\text{--}70$ млрд т., Солтүстік Африка үлесі: $>70\%$, Марокко: ≈ 50 млрд т қоры бар [42]. Бірақ оның көп бөлігі — төменсортты. Жоғары сапалы фосфориттер тек 10–15% шамасында.

Жекелеген елдер нда, Марокко жоғары сапалы қабаттармен қатар, $\text{P}_2\text{O}_5 < 20\%$ қабаттар көп → байытуды немесе үйіндіге жіберуді қажет етеді. Тунис, Алжир: 10–20% P_2O_5 ; органика мен уран көп. Сра Уэртан кен орны (Тунис) [43]. Қазақстан: Қаратау бассейні – ≈ 15 млрд т. Оның ішінде $\sim 13\text{--}14$ млрд т – субстандартты карбонат-кремнийлі кендер (P_2O_5 10–22%) [43]. Кеңес заманындағы бай кендер таусылған → енді қалдық және төменсортты кендерді игеру өзекті. Ұқсас жағдай – Өзбекстан, Ресей (Кингиссепт, Перевал).

Қытай: Қорлар: ≈ 3 млрд т, негізінен – коллофанды сланецтер. Орташа $\text{P}_2\text{O}_5 \sim 17\%$ [45], 80% – төменсортты, барлық рудалар байытуды қажет етеді. Юньнань, Хубэй провинцияларында флотациялық фабрикалар бар. Доломитті рудалар (MgO жоғары) – резервте тұр. Жаңа технологияларға инвестиция артып келеді.

АҚШ: Бай рудалар (25–33% P_2O_5) – Флорида, Солтүстік Каролина. Батыс аймақтар (Phosphoria): ресурстар: 1–2 трлн т, $\text{P}_2\text{O}_5 = 20\text{--}26\%$, көп органика, уран. Бұрын қолданылмаған Флорида қорлары азайған сайын қызығушылық артуда, жуып өндіру, күйдіру әдістері қарастырылуда [46].

Осылайша, төменсортты фосфат-кремнийлі кендер әлемдегі барлық дерлік фосфоритті провинцияларда кеңінен таралған. Сарапшылардың бағалауынша, олар Жер шарындағы жалпы фосфор ресурстарының көп бөлігін құрайды [47]. БҰҰ Азық-түлік және ауыл шаруашылығы ұйымының (FAO) болжамы бойынша, фосфор тыңайтқыштарына әлемдік сұраныс 2020 жылы 47 млн тонна P_2O_5 болған жағдайда, 2025 жылға қарай шамамен 50 млн тоннаға дейін өседі. Осы үрдіс аясында адамзат алдында өндеуге қиын, сапасы төмен қорларды шаруашылық айналымына тарту міндеті тұр. Егер бұл іске аспаса, жаһандық ауқымда "фосфор шыңы" деп аталатын құбылыс туындауы мүмкін – яғни, қолжетімді, бай фосфориттердің сарқылуы салдарынан тыңайтқыш өндіру үдерісі қиындайды [48].

Қазіргі таңда өндірілетін шикізаттың орташа сапасының төмендеуі байқалып отыр, ал өндіру ісі барған сайын кедей горизонттарды игеруге мәжбүр болуда. Төменсортты кендерде фосфатты компонент (апатит) кварцпен, кремнийлі және органикалық заттармен тығыз байланысқан күйде кездеседі.

Апатиттің бөлшектері микрондық өлшемде және көбінесе кремнезем түйірлерінің ішіне "еніп кеткен" немесе органикалық қабықпен қапталған. Бұл оларды қышқылмен ерітуді немесе термиялық әдістермен өңдеуді едәуір қиындатады [49].

Бельгия мен Францияда Esophos/Prayon компаниясы тұз қышқылды технология бойынша төменсортты фосфориттен кальций дигидрофосфатын (DCP) өндіру зауытын іске қосты [50]. Шикізат (P_2O_5 шамамен 15–20%) тұз қышқылымен толық ерітіліп, таза DCP тұнбаға түсірілді, ал қосымша өнім ретінде кальций хлоридінің ерітіндісі алынды. Дюнкерк қаласындағы қуаттылығы 70 мың тонна/жыл болатын зауыт схеманың тиімділігін дәлелдеді, дегенмен экономикалық қиындықтардан кейін Esophos 2019 жылы банкротқа ұшырап, 2020 жылы оның технологияларын Prayon компаниясы сатып алды. Жоба кондициялық емес шикізатты қалдықсыз өңдеу және 95%-дан астам P_2O_5 алу мүмкіндігін көрсетті. АҚШ-та Novaphos компаниясы жетілдірілген термиялық процесс (INP) бойынша Флоридада тәжірибелік қондырғыда сынақтар жүргізді [51]. Флотациялық қалдықтар, кокс және кремнезем қоспасын 1200 °C температурада өңдеу арқылы газ тәрізді P_4O_{10} түзіліп, одан фосфор қышқылы алынды, бұл әдіс энергияны үнемдеп, фосфор шығымын арттырды. Novaphos технологиясы OCP және Ma'aden компанияларының қолдауымен фосфат қалдықтары мен карбонатты фосфориттерді өңдеуге бейімделіп жатыр [52]. 2021 жылы компания гипс-аммоний нитратты процесс бойынша тәжірибелік қондырғыны іске қосты: фосфат шламдары азот қышқылында ерітіліп, аммиакпен бейтарапталып, нәтижесінде NP тыңайтқышы мен гипс алынды. Бұл процесс флотацияға келмейтін ұсақ дисперсті қалдықтарды пайдалануға мүмкіндік береді.

Қазақстандағы Тараз қаласындағы Жаңажамбыл фосфор зауытында фосфатты ұнтақтарды агломерациялау технологиясы енгізілді, мұнда фосфат-кремнийлі сланец пен мұнай шламы отын-флюс қоспасы ретінде қолданылады [53]. Осы арқылы Каратау кен орындарының қалдық сланецтері өңделіп, электротермиялық пештерге арналған агломерат алынады. Бұл технология ондаған жылдар бойы жиналған некондициялық рудаларды және байыту қалдықтарын тиімді пайдалануға, коксты үнемдеуге және шихтаның балқымалылығын арттыруға мүмкіндік береді. Жоба 2010-жылдардың ортасынан бері табысты жұмыс істеп келеді және өндірістегі қалдықтарды тиімді пайдалану болып табылады. Тунис мемлекетінің Groupe Chimique Tunisien компаниясы еуропалық серіктестерімен бірге (ECOFER жобасы) Сра Уэртан кен орнының төменсортты фосфориттерін күн энергиясы арқылы кальцинациялау схемасын сынақтан өткізуде [55].

Кондициялық емес фосфатты шикізатты өңдеу кезінде алынатын кремнийлі қалдықтар жоғары тазалықтағы SiO_2 түрінде болып, силикат өнеркәсібі мен сорбенттер өндірісінде қолданылуы мүмкін [57]. Төменсортты шикізаттан алынған термофосфаттар мен фосфатты шынылар (витрофосфаттар) топырақта баяу еритін, фосфор мен микроэлементтерді ұзақ мерзімде біркелкі босататын «ақылды» тыңайтқыштар ретінде тиімді [58, 59]. Сонымен қатар, заманауи технологиялар фосфат рудаларындағы сирекжер элементтерін тұз

қышқылды өңдеу арқылы 70–80% дейін ерітіндіге көшіруге мүмкіндік береді [60].

Төменсортты фосфориттерді кешенді пайдалану арқылы сирекжер элементтері мен уранды алу, сондай-ақ фторқұрамды газдардан фторсутек қышқылы немесе криолит алу мүмкіндігі бар, бұл өндірістің экономикалық тиімділігін арттырады [61]. Термикалық өңдеу кезінде түзілетін кальций силикатты шлактар цементтік клинкер немесе гидравликалық қоспа ретінде, ал фосфорқұрамды шынылар агрономияда және медицинада (биоактивті шынылар) қолданылуы мүмкін, сонымен бірге қалдықтарды қайта пайдалану айналымды экономиканы қолдайды [62–64]. Сонымен қатар, ағынды сулар мен тазартылған сулардан фосфорды бөліп алу қалдықтарды тиімді пайдалануға мүмкіндік беріп, кендік және қайтарылған фосфор ресурстарын интеграциялау арқылы болашақтағы фосформен тұрақты басқаруды қамтамасыз етеді [65, 66].

Біріншіден, төменсортты фосфориттерді қайта өңдеу шикізат базасын кеңейтіп, механикалық белсендірілген фосфат қоспалары мен термофосфаттар арқылы ауыл шаруашылығына фосфордың тұрақты көзін қамтамасыз етеді, сонымен қатар ілеспе өндірістерді дамытады, бұл агроөнеркәсіптік кешеннің инновациялық әлеуетін арттырады [67–69].

Екіншіден, қалдықтарды кәдеге жарату экологиялық тәуекелдерді азайтып, бос аумақтарды рекультивациялауға мүмкіндік береді, бұл «Zero Waste Mining» парадигмасына сәйкес келіп, жер қойнауын тиімді пайдалануды қамтамасыз етеді [70].

Үшіншіден, стандартталған қайта өңделген өнімдер халықаралық саудаға шығарылуға және ЕО қауіпсіздік регламенттеріне сай болуға мүмкіндік береді, бұл айналымды экономика мен тұрақты дамуға үлес қосып, азық-түлік қауіпсіздігін қамтамасыз етуге септігін тигізеді [71–74].

1.3 ЖЭО қалдықтарын (күл, шлак) ауыл шаруашылығында пайдалану

Жылу электр станцияларында отынды жағу барысында үлкен көлемде күл мен шлак түріндегі қалдықтар түзіледі. Мұндай қалдықтардың негізгі түрлері мыналарды қамтиды. Ұшпа күл (fly ash) – түтін газдарымен бірге әкетілетін және электрофилтрлермен немесе маталы сүзгілермен ұсталып қалатын майда дисперсті бөлшектер. Ұшпа күл көмірдің жануынан қалған қатты қалдықтардың ~70%-на дейінін құрайды [75]. Ұшпа күл бөлшектерінің өлшемі 1 микроннан аз мөлшерден жүздеген микронға дейін жетеді және көбінесе сфералық пішінді болады. Химиялық жағынан көмір күлдері негізінен кремнезем SiO_2 мен глинозем Al_2O_3 -ден тұрады, сондай-ақ темір, кальций, магний, калий, титан, күкірт және т.б. оксидтерін қамтиды. Көмір күлдерінде әдетте SiO_2 – 40–60%, Al_2O_3 – 15–30%, Fe_2O_3 – 5–25%, CaO – <1% (тас көмір күлі) бастап >20%-ға дейін (қоңыр көмір күлінде) болады. Күлде сондай-ақ толық жанбаған қалдық көміртек (1–8%) және қоректік (Fe, Mn, Zn, Cu, Co, B, Mo) элементтерден бастап әлеуетті уытты (As, Cd, Pb, Hg, Cr, V және т.б.) микроэлементтер кең ауқымда кездеседі. Бастапқы отын құрамына байланысты ұшпа күл қышқыл реакциялы (антрациттен) немесе сілтілі (кальций мөлшері

жоғары қоңыр көмірден) болуы мүмкін; әдетте рН деңгейі 4,5–12 аралығында [76].

Күлдің құрамы жағылатын отын түріне тікелей байланысты. Көмір күлінің құрамы жоғарыда сипатталған (Si, Al, Fe көп; қоңыр көмірде Ca көп). Мазут (ауыр мұнай отыны) жанған кезде түзілетін күл мөлшері аз (мазуттың күл мөлшері аз), бірақ ол мұнайда болатын ванадий мен никельдің жоғары концентрациясын қамтиды. Мазут күлі V_2O_5 – 5–10%-ға дейін және NiO – шамамен 1% дейін болуы мүмкін [77]. Бұл мазут күлін агросалада тікелей қолдануды қиындатады – оны тыңайтқыш емес, ванадий алу көзі ретінде қарастырады. Торф күлінде кремнезем мен кальций көмір күліне қарағанда көбірек болады: негізгі минерал – кварц, сондай-ақ кальцит ($CaCO_3$), ангидрит ($CaSO_4$), кальций мен алюминийдің кешенді силикаттық фазалары (геленит, браунмиллерит және т.б.) кездеседі [78]. Торф күлінің үлгілерінде шамамен 30% SiO_2 , 10–20% CaO (карбонаттар мен сульфаттар түрінде), 20% шамасында кальций-алюмосиликаттар кездеседі. Биомасса күлінде (ағаш, сабан және т.б.) негізгі қоректік элементтер – кальций, калий, магний, фосфор көп мөлшерде болады. Ағаш күлінде шамамен 25–50% CaO, 5–10% K_2O , және 2%-ға дейін P_2O_5 болады [79]. Айқын сілтілі (рН ~11–13) және ежелден бері калий мен әк көзі ретінде тыңайтқыш ретінде қолданылып келеді. Сабан мен ауылшаруашылық қалдықтарының күлінде калий мен кремний мол болады, реакциясы бейтарап-сілтілі. Алайда биомасса күлі құрамында хлоридтер мен сульфаттар болуы мүмкін, бұл өңделмей қолданған жағдайда тұздануға әкелуі ықтимал.

Кальций мен магнийдің бос оксидтерінің болуына байланысты ЖЭС күлдерінің көпшілігі сілтілік қасиетке ие (әсіресе қоңыр көмір мен ағаш күлдері). Күлдегі карбонаттар мен гидроксидтер оның әктік әсерін қамтамасыз етеді – топырақ қышқылдығын бейтараптандыру қабілеті. Дегенмен, күл мөлшері мен күкірттілігі жоғары көмірлер жанғанда «қышқыл» күл түзіледі, онда негіздер аз болады (мысал ретінде антрацит күлі, рН ~4–5). Күл мен шлак материалдары химиялық құрамы бойынша стандарттарға сәйкес жіктеледі. АҚШ-та ASTM C618 стандарты көмір күлін екі түрге бөледі: Class F – төмен кальцийлі (күлденген) күл (тас көмір мен антрациттен), негізгі оксидтер жиынтығы ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$) $\geq 70\%$ және әдетте CaO $<10\%$; Class C – жоғары кальцийлі күл (қоңыр және суббитуминозды көмірден), негізгі оксидтер жиынтығы $\geq 50\%$, көп мөлшерде CaO ($\geq 15\text{--}20\%$) қамтиды [80].

Жыл сайын әлемде шамамен 1 млрд тонна күл мен шлак түзіледі, оның тек 60–65% қолданылып, қалғаны қоймаларда жиналады. Үлкен күл үйінділері жерді алып, атмосфераға шаң-тозаң таратып, топырақ асты суларды ауыр металдар мен тұздармен ластайды, ал ұсақ бөлшектер тыныс жолына еніп, көз, тері, өкпе тітіркенуін және улануды тудыруы мүмкін. Күл ылғалданғанда немесе шайылғанда құрамындағы As, Se, Mo, Cr, Cd сияқты элементтер қоршаған ортаға миграция жасап, әсіресе ЖЭС маңындағы аумақтарды улы заттармен ластайды.

Күлді қайта пайдалану деңгейі елдер бойынша әртүрлі. Дамыған елдер ондаған жылдар бойы күл мен шлакты құрылыс, жол салу және басқа да

салаларда қолдануды жолға қойған. ЕО елдерінде қайта қолдану коэффициенті 100%-дан асып түседі – бұрынғы қалдықтарды да қайта өңдеу есебінен. Дания мен Еуропаның бірнеше елінде түзілетін күлдің бәрі қайталама қолданысқа енеді. Ал кейбір дамушы елдер мен ТМД елдерінде күлдің көп бөлігі әлі күнге дейін қоймаларға жіберіледі. Бағалаулар бойынша, Үндістанда 2023 жылы күлдің шамамен 50–60%-ы пайдаланылмай отыр, дегенмен мемлекеттік бағдарламалар бұл көрсеткішті жақсартуға бағытталған. Ресей Федерациясында және ТМД елдерінде қайта пайдалану үлесі тарихи тұрғыда төмен: РФ-да 2019 жылы ~30 млн тонна күл мен шлактан небәрі 3%-ға жуығы ғана пайдаланылған [75], қалғаны қоймаларға жіберілген. Бұл жыл сайын ондаған миллион тонна қалдықтың жиналуына әкеледі.

Күл – қалдық мәртебесіне ие болғанымен, агрономия үшін құнды қасиеттерге ие: ол макро- және микроэлементтерден тұрады, топырақтың физика-химиялық қасиеттерін жақсартып, қышқылдылықты бейтараптай алады. Ауыл шаруашылығында күлді пайдаланудың бірнеше негізгі бағыты бар.

Күл құрамындағы CaO , MgO және карбонаттар оны қышқыл топырақты бейтараптандыруға арналған әк мелиоранты ретінде қолдануға мүмкіндік береді; 5–20% күл қосу рН-ты 1–2 бірлікке көтеріп, өсімдіктер үшін қолайлы жағдай жасайды [81]. Сонымен қатар, күл калий, кальций, кремний, магний, күкірт және микроэлементтердің (B, Zn, Mn, Cu) көзі болып, оларды біртіндеп босатып, топырақ құнарлылығын арттырады; кремний сүйгіш дақылдарда (күріш, қант қамысы) сіңіріліп, күйзелістерге төзімділікті күшейтеді [82]. Алайда күлде азот жоқ, сондықтан оны азотты тыңайтқыштармен немесе азот көздерімен бірге қолдану қажет.

Өнеркәсіпте күлді фосфорит ұнтағы, аммоний тұздары және басқа компоненттермен араластырып, калий, кальций және микроэлементтерге байытылған теңдестірілген тыңайтқыштар жасау мүмкін, ал лабораториялық тәжірибелер күлдің азотты тиімді пайдалануды жақсартатынын көрсетті [83]. Күлді органикалық қалдықтармен компосттау «қаңқа» рөлін атқарып, рН-ты көтеріп, микроорганизмдердің белсенділігін арттырады, фосфор мен микроэлементтердің жинақталуына ықпал етеді және аммонийді ұстап тұрады; бірақ ауыр металдардың мөлшерін бақылау үшін күл құрамын шамамен 15%-дан аспау ұсынылады [84]. Жаңа бағыттың бірі биокөмірмен біріктірілген күл (biochar) субстраты қоректік заттарды баяу босатып, топырақ құрылымын жақсартады, металдардың уыттылығын төмендетеді және ұзақ мерзімді көміртек сақтауды қамтамасыз етеді, бұл орғано-минералды топырақ жақсартқыштарын алудың тиімді жолы болып табылады [85].

Күлді ауыл шаруашылығында тікелей қолдану оның химиялық ерекшеліктері мен әлеуетті қауіптерін ескеруді талап етеді. Көбіне алдын ала өңдеу (модификация) жүргізу орынды – бұл күл-шлак материалдарының агрохимиялық тиімділігін арттыру мен зиянды әсерін азайтуға бағытталады. Күлді модификациялаудың негізгі тәсілдері бар.

Күлді қышқылдармен немесе сілтілермен өңдеу көбіне ағынды суларды тазарту үшін пайдаланылады, бірақ күл материалдарын жетілдіру үшін де

қолданыла алады: күлдің бір бөлігінен цеолит синтезделіп, қалған массаға қосылады – нәтижесінде тыңайтқыш зиянды элементтерді сіңіріп, топырақта ұстау қасиетіне ие болады [86].

Көптеген далалық және вегетациялық тәжірибелер көрсеткендей, дұрыс қолданылған жағдайда күл-шлак материалдары ауылшаруашылық дақылдарының өнімділігін арттыра алады. Күлді енгізу өсімдіктерді калиймен, кальциймен, микроэлементтермен қамтамасыз етіп, топырақтың қышқыл стрессін жояды – бұл өнімділіктің артуына әкеледі. , үнді зерттеушілері күріштің өнімділігі 15–20%-ға, жүгері 20–30%-ға, картоп 30%-ға артқанын байқаған – күлді органикалық тыңайтқыштармен бірге қолданғанда. Көкөніс дақылдарына жүргізілген тәжірибелерде күлдің оңтайлы мөлшері ($\approx 30\text{--}50$ т/га) қызанақтың өнімін ондаған пайызға арттырған [87]. Күл көпэлементті тыңайтқыш ретінде жұмыс істейді: , калий және микроэлементтермен қамтамасыз ету дәнді және тамыржемісті дақылдардың өнімділігін арттырады, ал күлдегі кремний өсімдіктердің ауруларға және жатуға төзімділігін жақсартады – бұл да өнімге оң әсер етеді. Күлді азот-фосфор тыңайтқыштарымен бірге қолданғанда, тек минералдық тыңайтқыштарға қарағанда 5–15% артық өнім алынған – күл өсімдіктердің қоректік элементтерді сіңіруін жақсартады. Алайда нәтиже дозаға қатты байланысты: күлдің аз мөлшері (~ 5 т/га) әсер бермеуі мүмкін, ал артық мөлшері ($>> 50$ т/га) сілтілілік пен тұзданудың кесірінен өсімдіктерді күйзелтуі мүмкін. Оңтайлы стратегия – күлді орташа мөлшерде және органикалық тыңайтқыштармен немесе тыңайтқыштармен бірге енгізу – қоректенуді теңгеру үшін.

Күл өнім көлемімен қатар оның сапасына да әсер етеді. Картоп түйнектерінің сапасы (крахмал көп, нитрат аз), тамыржемістердегі қант мөлшері, көкөністердегі кальций концентрациясы артқаны байқалды. Күлдегі кремнезем күріштің саңырауқұлақ ауруларына шалдығуын азайтып, дән сапасын жақсартады. Кальцийге бай ағаш күлін жеміс дақылдарына қолдану жемістің тінін нығайтады (, қызанақтың жарылуын, алманың ащы дақтығын азайтады). Осылайша, күл тек өнімділікті ғана емес, сапаны да арттыра алады – бірақ бұл аспектілерді сауатты бақылау керек (, күлдегі бордың артықтығы борға сезімтал дақылдар үшін уытты болуы мүмкін – сондықтан күл құрамын білу қажет).

Күл-қош материалдары топырақтың физикалық және химиялық қасиеттерін кешенді түрде өзгертеді. Топырақ құрылымы мен ылғал режимі жақсарады: ұсақ күл бөлшектері (ил фракциясы) ауыр сазды топырақтарға түсіп, оларды «қопсытады», көлемдік массаны және тығыздықты төмендетеді [88]. Бұл топырақтың кеуектілігін, аэрациясын және тамырлар үшін өткізгіштігін арттырады. Ал жеңіл құмдақ топырақтарда күл жұқа дисперсті толтырғыш рөлін атқарып, ылғал сыйымдылығын арттыра алады – 10–30% күл енгізгенде су ұстау қабілетінің 20%-ға дейін артқаны байқалды. Мета-анализ деректері көрсеткендей, орта есеппен күл енгізу топырақтың су ұстау қабілетін $\sim 22\%$ -ға арттырып, bulk density $\sim 13\%$ -ға азайтады – яғни топырақ қопсығырақ және суды жақсы ұстайтын болады. Бұл әсіресе құрғақ аймақтар мен құмдақ топырақтар үшін маңызды. Күл агрегат түзуге қажет кремнезем көзі ретінде де

қызмет етеді – кремнезем топырақ бөлшектерін біріктіріп, суға төзімді құрылымдық агрегаттарды түзуге көмектеседі. Супес топырақтардың құрылымы жақсарғаны және қозғалмалы алюминий формаларының (қышқыл топырақтарда) фиксациясы байқалды – бұл тамырлар үшін қолайлы жағдай жасайды.

Негізгі әсер – топырақтың рН мәнін арттыру (қышқылдылықты бейтараптандыру), бұл күлдің сілтілі компоненттері есебінен жүреді [88]. Бұл қышқыл топырақтарда өнімділікті шектейтін факторды – Al және Mn иондарының уыттылығын, Ca мен Mo тапшылығын және т.б. жояды. Сонымен қатар, рН деңгейінің жоғарылауы топырақтағы фосфордың бір бөлігін өсімдікке қолжетімді формаға ауыстырып, азотфиксациялаушы бактериялардың белсенділігін арттырады. Метаанализ мәліметтеріне сәйкес, күл енгізу топырақтың рН-ын орта есеппен ~15%-ға арттырады. Күл енгізілген кезде топырақтың электропроводтығы (тұздылығы) еритін тұздардың болуына байланысты уақытша артуы мүмкін, бірақ бұл көбіне рұқсат етілген шектерде болады. Дозаны бақылау маңызды: күлдің көп мөлшері сульфаттар мен карбонаттардың шамадан тыс концентрациясына әкелуі мүмкін, әсіресе дренажи нашар жерлерде.

Көптеген елдер тәжірибесі көрсеткендей, ережелер мен енгізу технологияларын сақтай отырып, ЖЭО күлі экожүйеге зиян келтірмей, құнды агрохимиялық шикізатқа айналуы мүмкін. Кешенді бағалау қажет: агрохимиялық тиімділік (өнімнің артуы, топырақ қасиеттері) экологиялық мониторингпен (металдар, радионуклидтер, диоксиндер) теңгерілуі тиіс [91].

Үндістанда жыл сайын 200 млн тоннадан астам күл шығарылады. 1999 жылдан бері ЖЭО күлінің бір бөлігін міндетті түрде пайдалану директивалары бар; күл фермерлер мен жол құрылысына тегін таратылады. Далалық тәжірибелер күріш, шай, бидай алқаптарында жүргізіліп, өнімділікті арттыру және минералдық тыңайтқышты азайту нәтижелері алынған. Күлге ауыр металдардың шектеулері халықаралық стандарттарға сәйкес белгіленеді [89].

Қытайда жылына 500 млн тонна көмір күлі өндіріледі. Соңғы жылдары оны ауыл шаруашылығына енгізу, әсіресе төмен өнімді топырақтарда, ынталандырылуда. Азот пен фосформен байытылған түйіршіктелген күл бидай өнімділігін 10–15%-ға арттырады. Биоремедиацияда тұзға төзімді өсімдіктер арқылы «тазартылған» күл қайта қолданылады. Ұлттық стандарттар As, Pb, Cd және басқа элементтердің шекті деңгейлерін белгілейді [75].

АҚШ-та күлдің негізгі бөлігі цементке жіберіледі; аграрлық секторға тек 1–2% беріледі. Қышқыл топырақтарды бейтараптандыру үшін қолдану тәжірибесі бар (Illinois, Жаңа Англия). Орман шаруашылығында ағаш күлі жас өсімдіктерді қоректендіру үшін пайдаланылады. ЕРА күлді тыңайтқыш ретінде жеке рұқсат етпейді; зерттеулер жалғасуда [90].

ЕО елдерінде күл мен шлактар директивалар мен Regulation (EU) 2019/1009 арқылы реттеледі. Биомасса күлін орман топырағын жақсарту, батпақты жерлерді мелиорациялау үшін пайдаланады (Швеция, Финляндия). Сабан мен жем қалдықтарының күлін далаларға калийді толықтыру үшін енгізу тәжірибесі бар. ЕО стандарттары ауыр металдардың шекті мөлшерін белгілейді;

Regulation 2019/1009 күлді сертификатталған тыңайтқыштарға енгізуге рұқсат береді [91].

Латын Америкасы Бразилияда биомасса күлі қант қамысы мен эвкалипт фермаларында қолданылады; 1–2 т/га мөлшерінде эк пен калий тыңайтқыштарын ішінара алмастырады. Чили мен Мексикада деградацияланған жайылымдар мен қышқыл топырақтарда қолдану ФАО ережелеріне сәйкес реттеледі.

Ресей және ТМД елдерінде күл мен шлак негізінен құрылысқа арналған; тыңайтқыш ретінде арнайы МЕСТ жоқ. Топырақтағы ластаушы заттардың шекті концентрациялары санитарлық нормаларда белгіленген (Cd – 2 мг/кг, Pb – 32 мг/кг). ISO 17318:2015 стандарты күлдегі As, Cd, Cr, Pb, Hg анықтауды қамтамасыз етеді. ФАО және IAEA нұсқауларына сүйену ұсынылады. Күлді ауыл шаруашылығына енгізу үшін сертификаттау және стандарттау жүйесі қажет, ал ЕО “ashes” критерийлері бастапқы отын, жану шарттары, металлдар мен органикалық ластаушы заттардың шектері ескеріледі.

Жалпы, дұрыс өңделген және стандартталған күл топырақ құнарлылығын арттыруда, агросектор мен энергетикадағы тұйық циклдің элементі болуда перспективалы болып саналады [91]. ЖЭО күлдері мен шлактары энергетиканың жанама өнімдері бола отырып, дұрыс тәсілмен ауыл шаруашылығы кешені үшін құнды екінші шикізатқа айналады. Оларды пайдалану екі мәселені шешуге ықпал етеді: қалдықтарды кәдеге жарату және топырақ құнарлылығын арттыру [92]. Заманауи зерттеулер мен әлемдік тәжірибе күлдің қышқыл және кедей топырақтарды жақсартуға, күрделі тыңайтқыштар мен компост құрамына, жерлерді рекультивациялауға сәтті қолданылуы мүмкін екенін көрсетеді. Күлдің сапасын бақылауды және алдын ала дайындықты қамтамасыз ету өте маңызды – бұл экологиялық тәуекелдерді азайтады [93]. Ұлттық және халықаралық стандарттарды сақтау жағдайында ауыл шаруашылығында күл мен шлак материалдарын пайдалану ғылыми тұрғыдан негізделген және экономикалық жағынан тиімді бағыт болып табылады, әсіресе тұйық цикл (circular economy) және агросектордың тұрақты дамуы тұжырымдамасы тұрғысынан [94].

1.4 Баяу әсерлі тыңайтқыштарды өндірудің қазіргі технологиялары

Бұл топқа фосфордың ұзақ уақыт бойы өсімдікке түсуін қамтамасыз ететін тыңайтқыштар кіреді. Мысал ретінде табиғи фосфат (апатит, фосфорит ұны) – қышқыл топырақтарда фосфорды біртіндеп бөлетін, ерігіштігі төмен шикізат. Сондай-ақ, химиялық жолмен алынған нашар еритін фосфаттар қолданылады: магний-аммоний-фосфаты (струвит) – топырақта баяу еритін қос тұз [95]. Суда жақсы еритін дәстүрлі фосфор тыңайтқыштарына (суперфосфат, аммофос) әсерін ұзартатын әдістер – қабықша немесе фосфордың еру жылдамдығын төмендететін матрицалармен араластыру қолданылады. Сонымен қатар, фосфор полимерлі қабықпен қапталған күрделі түйіршіктер құрамына жиі енеді, мұнда бұл элементтің босатылуы азот пен калиймен бірге қабықша арқылы диффузия жылдамдығына байланысты бақыланады.

Калий (KCl немесе K_2SO_4 түрінде) әдетте жоғары еритін және өсімдікке жылдам қолжетімді. Дегенмен, топырақтағы жуылу жағдайында жоғалуды азайту үшін калий тыңайтқыштарының ұзартылған түрлері әзірленген. Әдетте калий баяу босатылатын көп компонентті түйіршіктелген тыңайтқыштар құрамында болады. Калий хлориді немесе сульфаты түйіршіктерінің бетіне жағылған полимерлі қабықтар олардың еруін азот тыңайтқыштарына ұқсас баяулатады. Кейбір жағдайларда калий цеолит сияқты матрицаларда бекітіледі, бұл оның тамыр аймағынан бірден шайылып кетуін азайтады [96].

Бұл – негізгі қоректік элементтерді (азот, фосфор, калий) және кейде микроэлементтерді де қамтитын түйіршіктелген тыңайтқыштар, әрбір түйіршік баяу босататын қабықпен қапталған. Osmocote, Multicote, Polyon және т.б. секілді коммерциялық өнімдер осындай капсулаланған NPK түйіршіктері болып табылады [97]. Бақыланатын босатудың арқасында барлық негізгі қоректік элементтер өсімдікке ұзақ уақыт бойы және теңдестірілген мөлшерде қолжетімді болады. Мұндай күрделі ұзартылған тыңайтқыштар әсіресе питомниктерде, көкөніс өсіруде және сәндік-гүл шаруашылығында кеңінен таралған, мұнда жиі қоректендірусіз ұзақ мерзімді қорек қажет.

Микроэлементті тыңайтқыштар (Fe, Zn, Cu, Mn және т.б.) да ұзартылған формада дайындалуы мүмкін. Хелаттау әдістері (EDTA, DTPA және т.б.) қолданылады, бұл микроэлементтердің топырақта тез фиксациялануынан қорғайтын тұрақты кешендер түзеді. Хелаттар, негізінен, микроэлементтердің топырақта бекітілуінің алдын алу үшін жасалғанымен, оларды өсімдікке біртіндеп жеткізетін бақыланатын қорек көзі ретінде де әрекет етеді. Басқа тәсіл – микроэлементтердің нашар еритін қосылыстары (оксидтер, негізгі тұздар), олар баяу сіңімді формаға өтеді. Пролонгация микроэлементтер полимерлі қапталған NPK грануларына енгізілгенде де байқалады: микродопингтер макроэлементтермен бірге синхронды түрде босатылады [98].

Тыңайтқыштарды кеуекті немесе қабатты материалдар құрамына енгізу – босатуды баяулатудың тағы бір әдісі. Цеолиттер (табиғи алюмосиликаттар) аммоний мен калийді адсорбциялық орындарда ұстап, топырақтағы алмасу реакциялары арқылы біртіндеп өсімдіктерге береді. Бентонит күкіртті тыңайтқыштар (SCU) грануларына біркелкі бөлу үшін де қолданылады. Жалпы алғанда, матрицалық тасымалдаушылар «ұстау және босату» принципі бойынша жұмыс істейді: алдымен олар ерігіш қосылыстарды адсорбциялайды, ал топыраққа енгізілгеннен кейін ылғал, тамырдан бөлінетін қосылыстар немесе микроорганизмдердің әсерінен оларды біртіндеп босатады. Қоректік элементтердің баяу босатылуы үшін оларды аз еритін немесе гидролизге тәуелді формаға (мысалы, мочевиноформ, IBDU, нашар еритін фосфаттар немесе гидрофобты қапталған түйіршіктер) түрлендіреді [99]. Жалпы, тыңайтқыштардың құрамын модификациялау – маңызды бағыт: тыңайтқыш құрамына магний немесе кальций енгізу арқылы аз еритін қос тұздар түзіліп, негізгі элементтің берілуін баяулатады.

Ұзақ әсер ететін формалардың агрохимиялық тиімділігі – сіңірілген элементтердің үлесін арттыруда және вегетация кезеңі бойы өсімдікті біркелкі қоректендіруде көрінеді. , егер азот тыңайтқышы бір рет себілгенде біртіндеп

босап отыратын болса, өсімдіктің қажеттілігін бірнеше ай бойы қамтамасыз ете алады, ал кәдімгі мочевианы 2–3 рет енгізу қажет [100]. Бұл тек агротехниканы жеңілдетіп қоймайды (аз қоректік енгізу жұмыстары), сонымен бірге тамырларды күйдіріп жіберуі мүмкін тұз концентрациясының «шыңдарын» болдырмайды.

АҚШ-та ұзақ әсер ететін және бақыланатын тыңайтқыштар әсіресе көгалдар, спорт алаңдары, питомниктер мен жылыжайларда қолданылады; AARFSCO ресми анықтамалар беріп, жапсырмаларда баяу босайтын азот үлесін көрсету талап етіледі, ал ауыл шаруашылығында қолдану шектеулі, бірақ EEF тыңайтқыштарына қызығушылық артты [101–102]. Қытай ұзақ әсер ететін тыңайтқыштардың ірі өндірушісі болып, күріш, жүгері, бидай алқаптарында полимермен қапталған мочевина қолдануды дамытты; үкімет субсидиялау арқылы фермерлерді ынталандырады, зерттеулер жабын материалдары мен босату кинетикасына бағытталған [103–104]. Үндістанда стабилизацияланған азот тыңайтқыштары (нім-котталған мочевина, UREA брикеттері) кеңінен енгізілген, бұл азот жоғалуын 10–15% азайтады, полимермен қапталған өнімдер кейбір бағалы дақылдарда қолданылады [105]. Бразилияда жоғары температура мен жауын-шашынға байланысты азот жоғалуы көп болғандықтан EEF тыңайтқыштарына қызығушылық артып, полимерлік жабынды мочевина кейбір дақылдарда өнімділікті арттырады; бұл нөлдік топырақ өңдеу жүйесі мен парниктік газ шығарындыларын азайтуда тиімді [106].

Баяу әсер ететін тыңайтқыштар тұрақты интенсивті егіншілікте өнімділікті арттырып, қоршаған ортаға кері әсерді төмендетеді; олар азоттың біркелкі түсуін қамтамасыз етіп, дақылдардың өсуін және түйірдің қалыптасуын жақсартады, NUE көрсеткішін 15–30% арттырады, әсіресе ұзақ вегетациялы дақылдар мен жеңіл топырақтарда, ал бірнеше рет қоректендірілетін жағдайларда артықшылықтары тұрақтылық пен болжамдылықта көрінеді [107].

Экологиялық тұрғыдан алғанда, баяу әсер ететін тыңайтқыштар айтарлықтай пайда көрсетуде. Нитраттардың пайылуын азайту: гранулардан азоттың баяу бөлінуі нәтижесінде топырақ ерітіндісіндегі нитрат концентрациясы әдеттегі тыңайтқыштарға қарағанда төмен болады, әсіресе енгізуден кейін бірден [108]. Бұл нитраттардың дренаж суларымен өсімдік тамыры жететін қабаттан тыс кетуін азайтады. Жинақталған зерттеу деректері бойынша, CRF қолдану топырақ ағындарымен нитрат шығынын шамамен 20–40% төмендетеді. Азоттың газ тәрізді шығынын азайту: топырақтан аммиактың булануы (NH_3) жабылған мочевина қолданылғанда айтарлықтай азаяды, себебі аммоний біртіндеп бөлініп, топырақ бетіндегі қабат аммониймен қанықпайды [109]. NO түріндегі буланулар да төмендейді. Азот тыңайтқыштарынан бөлінетін негізгі парниктік газ – N_2O – негізінен нитрификация және денитрификация кезінде артық азоттан түзіледі. Баяу әсер ететін тукоқоспалар нақты сәттерде топырақта минералды азоттың артық болуына жол бермегендіктен, олардың фонында N_2O эмиссиясы әдетте төмен болады. Метаанализдер мен далалық тәжірибелер көрсеткендей, N_2O шығарындылары тыңайтқыш түріне және жағдайларға байланысты 10–50% дейін төмендеуі

мүмкін [110]., бір зерттеуде капсулаланған мочеви́на жүгері өсіру маусымында кумулятивті N_2O эмиссиясын кәдімгі тыңайтқышпен салыстырғанда шамамен 35% төмендетті. Ингибиторларды қосу одан да үлкен әсер береді: DMPP N_2O түзілуін 40–60% төмендетуге қабілетті, ал капсулалаумен біріктіргенде ~70%-ға дейін азаяды. Бұл ауыл шаруашылығының көміртегі ізін азайтуда маңызды рөл атқарады: тыңайтқыштар парниктік газдардың жанама көзі болып табылады, ал олардың жетілдірілуі агросектордың климат өзгерісіне қосатын үлесін төмендетуге көмектеседі.

1.5 Шихталық компоненттерді таңдаудың ғылыми принциптері

Доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфатты шикізат — бұл апатитпен бірге кальций мен магнийдің карбонаттарын (доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) және кремнеземді қамтитын фосфориттік кен. Мұндағы негізгі қоректік элемент көзі — фосфоритті шикізаттүріндегі фосфор. Мұндай шикізаттағы P_2O_5 құрамы ~30% дейін жетуі мүмкін [115]. Карбонатты бөлігі топырақ құрылымына оң әсерін тигізеді (қайта қолданғанда топырақ қышқылдығын бейтараптандырушы ретінде әрекет етеді) және фосфордың баяу босатылуын қамтамасыз етеді. Ұсақталған түрде дайындалған шикізат суперфосфаттар немесе органоминаралдық аралас тыңайтқыштар өндіру үшін қолданылады. Доломитті белсендіру (ұнтақтау) және қышқылмен өңдеу нәтижесінде суда ерігіш фосфор қосылыстары — әсіресе монокальцийфосфат түзіледі. Мұндай фазаларға монокальцийфосфат, силико- және фторофосфаттар жатады, ал пайда болған аморфты фаза фосфордың біртіндеп босатылуын қамтамасыз ететін матрица ретінде қызмет етеді. Белсендірілген доломиттелген фосфорит (ұнтақталып, органикалық молекулалармен өңделген) бастапқы фосфоритпен салыстырғанда бірнеше есе артық суда еритін фосфор береді [116]. Тыңайтқыштар құрамында әртүрлі ерігіштікке ие фосфоритті шикізатжәне монокальцийфосфат фазалары түзіледі; топырақтағы рН деңгейі мен фазалық құрамға байланысты фосфордың босатылуы жүреді.

ЖЭО (жылу электр орталығы) ұшпа күлі — бұл көмірді жағу нәтижесінде пайда болған ұсақ дисперсті өнім. Ол кремний, алюминий, кальций оксидтеріне бай (кейде микроалюмосиликаттар, муллит болады), және жоғары сілтілікке ие. Күл органикалық көміртегі мен азотты дерлік құрамайды, бірақ калий, фосфор, кальций, магний, темір, марганец, мырыш, мыс сияқты көптеген макро- және микроэлементтерді қамтиды. Мысалы, 10 т/га мөлшерінде енгізілгенде: $\text{P} \approx 32$ кг, $\text{K} \approx 25$ кг, $\text{Ca} \approx 33$ кг, $\text{Mg} \approx 17$ кг, $\text{Fe} \approx 127$ кг, $\text{Mn} \approx 2.8$ кг, $\text{Zn} \approx 0.238$ кг, $\text{Cu} \approx 0.178$ кг [117]. Минералогиялық тұрғыдан күл "топыраққа ұқсас" — құрамында аморфты фаза және микрокристалды цирконийлі вулкандық түзілімдер бар. Ол топырақтың физикалық қасиеттерін жақсартады (кеуектілік, су және ауа өткізгіштік) және рН буферлеуін қамтамасыз етеді. Агрожүйеде күл "баяу әрекет ететін зертхана" ретінде қызмет етеді: оның кремний- және алюмосиликатты құрамы қоректік иондарды байланыстырады, метастабильді фазалар түзе отырып. Күлден алынған баяу босатылатын тыңайтқыштар синтезі кезінде (мысалы, K_2CO_3 -пен күйдіру) калий-алюмосиликат (KAlSiO_4) түзіледі, ол топырақта K^+ ионын өте баяу босатады. Мұндай фазадан шайылу механизмі

— ион алмасу: топырақ ерітіндісіндегі H^+ ионы $KAlSiO_4$ торындағы K^+ -ты алмастырады, құрылымды бұзып, K^+ босатады. Сонымен қатар, күл ауыр металдар мен қоректік иондарды сорбциялауға қабілетті, бұл тыңайтқыштардың шайылуын тежейді. Осылайша, ЖЭО күлі Ca, Mg, Si және микроэлементтердің көзі бола отырып, қоректік заттардың босатылуын ұзартатын матрица негізін құрайды.

Фосфориттерді күйдіру кезіндегі циклон шаңы (Kazphosphate өндірісінің қалдығы) — бұл фосфорит өндірісі кезінде түзілетін ұсақ дисперсті жанама өнім, құрамында фосфорға бай минералдар көп. Бұл шламды (Көкшетау/Жамбыл өңірі мысалында) талдау кезінде P_2O_5 ~30.7% (P ~13.4%) мөлшерінде, сондай-ақ SiO_2 (~15.6%), CaO (~8.9%), K_2O (~7.1%), MgO , Al_2O_3 және аз мөлшерде Zn, Fe және т.б. элементтер анықталған [115]. Фазалар негізінен силикофосфаттар мен силикофторофосфаттар, құрамында калий мен кальций фосфаттарының қосылыстары кездеседі. Жоғары фосфор құрамының арқасында (фиксацияланған және ішінара алынатын) циклон шаңы фосфорлы тыңайтқыштар үшін болашағы зор шикізат болып табылады. Одан суперфосфаттарды (моно- немесе аммофосфаттар) қышқылдық өңдеу арқылы алуға болады: H_2SO_4 -пен ыдыратқанда фосфориттік фаза суда еритін $Ca(H_2PO_4)_2$ түріне өтеді, ол өсімдіктер үшін қолжетімді болады. Алынған тыңайтқыштар фосфордың суда еру қабілеті мен өсімдіктерге сіңімділігі жоғары сипатталады. Шаң өте ұсақ құрылымды болғандықтан, оны агломерациядан кейін тыңайтқыш түйіршіктеріне немесе байланыстырушы матрицаға енгізуге болады.

Қоңыр көмір. Қоңыр көмірдің құндылығы — органикалық заттардың (гумус қышқылдарының) жоғары құрамында. Бұл заттар топырақтың саздылығын, құрылымын және биологиялық белсенділігін жақсартады. Құрамында макроэлементтер (аз мөлшердегі N, K, P-дан басқа) жоққа тән [118], алайда гумин қышқылдарының мөлшері 55–80%-ға дейін жетеді, сондай-ақ карбонаттар мен микроэлементтер (Fe, Mn, B және т.б.) кездеседі. Тыңайтқыш құрамында қоңыр көмір органикалық «матрица» рөлін атқарады: ол минералдық бөлшектер мен қоректік иондарды байланыстырып, топырақтың айырбастау сыйымдылығын арттырады. Сонымен қатар, азотты қосылыстармен бірге қолданғанда азоттың босап шығуын баяулатады және оның тиімділігін арттырады [119]. Зерттеулер көрсеткендей, қоңыр көмір мен мочевинадан тұратын түйіршіктелген қоспалар (BCU) азотты тиімдірек пайдаланып, қызылша өнімділігін шамамен 25%-ға арттырады және N_2O мен NH_3 жоғалтуын 29–36%-ға төмендетеді. Сондықтан қоңыр көмір тукқоспаларында тыңайтқыштың ұзақ әсер етуін және топырақ құнарлылығын арттыратын қаңқа компоненті ретінде қолданылады.

Қоңыр көмірді өндіру кезінде алынатын ішкі аршылған жыныстар. Бұл көбінесе көмір кабаттарымен бірге жүретін сазды және құмды шөгінділер (шымтезек, саздақ, құм). Олардың құрамында қоректік макроэлементтер (P, K) өте аз немесе мүлдем жоқ, тыңайтқыштық құндылығы төмен. Дегенмен олар физикалық каркас ретінде жақсы әсер етеді: беткі ауданы үлкен және ылғалды сіңіру қабілеті жоғары. Бұл жыныстарда органикалық заттар (мысалы,

шымтезек түрінде) мен минералдар бар болғандықтан, ылғал мен тұздардың сіңуін арттырады [118]. Талдаулар бұл материалдарда көміртек (жүздеген г/кг-ға дейін), кальций, магний және күкірт, сондай-ақ микроэлементтер – темір, марганец, бор бар екенін көрсетті. Мұндай материалдарды тыңайтқыш құрамына қосу ылғалды ұстап тұруға және Ca/Mg элементтерін біртіндеп босатуға ықпал етеді. Сонымен қатар, қоңыр көмірдің жыныс үсті қоспалары қосылған органоминаралды тыңайтқыштар NPK-нің шайылып кетуін төмендетеді, себебі олар иондарды сіңіріп, өткізгіштікті азайтады. Осылайша, жыныс үсті жыныстары тукқоспаларда ауыр фракция ретінде әрекет етіп, тыңайтқыштардың әсерін ұзартуға көмектеседі.

Вермикулит. Бұл – магний мен темірдің қабатты алюмосиликаты, әлсіз әктас құрамды (Mg-Fe-кремнезем). Басқа компоненттерден айырмашылығы, вермикулит қоректік заттарды (Mg, K-дан басқа) өте аз береді, алайда қоспаның физикалық қасиеттерін жақсартады: қыздыру кезінде (~600–900 °C) ішкі байланысқан су буланып, пластиналар кеңейіп, материал кеуекке айналады [120]. Бұл жеңіл, кедір-бұдырлы материал ылғалды және қоректік иондарды жақсы сіңіреді, себебі оның катиондық алмасу сыйымдылығы жоғары. Нейтралды рН мәнімен вермикулит магний мен калий иондарының қорын қалыптастырады, ал олар қышқылдық компоненттермен әрекеттескенде біртіндеп топыраққа өтеді. Осылайша, вермикулит тукқоспаларда «ылғал мен ионды ұстайтын губка» ретінде әрекет етіп, түйіршіктердің ылғалдылығын сақтайды және жинақталған элементтерді біртіндеп өсімдіктерге береді.

Аталған материалдарды біріктіру өзара күшейтетін әсер тудыруы мүмкін. Мысалы, органикалық заттар (көмір, шымтезек, гуматтар) мен минералдар (күл, фосфорит) бірін-бірі толықтырады: органика адсорбциялық қасиеттер мен биологиялық белсенділікті жақсартады, ал минералдар макро- және микроэлементтердің көзі болады. Белгілі болғандай, ЖЭО күліне гумин заттарын қосу оның сіңіру қабілетін арттырады және қоректік заттардың өсімдіктерге қолжетімділігін арттырады [121]. Сол сияқты, Ca және Mg бар компоненттерді (доломит, күл, ішкі аршылған жыныстары) фосфорлы шаңмен біріктіру кезінде ерімейтін фосфоритті шикізаттәрізді фосфат фазалары түзіледі, бұл P элементінің босауын баяулатады. Вермикулит кез келген компонентпен үйлесімді, себебі ол бейтарап толтырғыш және ылғалды ұстайтын агент ретінде түйіршіктердің тығыздалып кетуін болдырмайды. Күлдегі CaO/SiO₂ мен көмір/шымтезек органикасының әрекеттесуі нәтижесінде макроэлементтерді бекітетін силикоорганикалық полимерлік торлар түзілуі мүмкін. Маңызды әсерлердің бірі – доломит қышқылдық компоненттермен (мысалы, суперфосфат өндірісінде) араласқанда қышқылдықты бейтараптайды, ал күл мен вермикулит қоспаның соңғы рН мәнін буферлейді, оны өсімдіктер үшін неғұрлым «жұмсақ» етеді. Жалпы, компоненттер бір-бірін толықтырады: минералдар (P, K, Ca, Mg) қоректік құндылықты қамтамасыз етеді, ал органикалық матрица мен қабатты силикаттар бұл элементтердің босау жылдамдығын реттейді.

1-тарау бойынша қорытынды

Баяу әсерге ие тукоқоспалары — бұл өсімдіктерді ұзақ уақыт бойы қоректік элементтермен біртіндеп қамтамасыз етуге мүмкіндік беретін болашағы зор тыңайтқыштар класы. Олардың классификациясы құрамына қарай (азотты, фосфорлы, калийлі, кешенді, микроэлементті, органоминералды, биологиялық белсенді) және қолданылатын матрица немесе қаптама түріне қарай (полимерлі, күкіртті, минералды, биологиялық ыдырайтын) жүргізіледі. Тукоқоспалардың қоректік элементтердің сіңірілу коэффициентін (NUE, PUE) едәуір арттырып, жоғалтуды азайтады, бұл топырақ сапасын жақсартып, қоршаған ортаға түсетін жүктемені төмендетеді.

Шартқа сәйкессіз фосфат-кремнийлі шикізат (фосфат-кремнийлі сланецтер) төмен ерігіштігі мен қоспалардың болуына байланысты классикалық тыңайтқыш өндірісінде кеңінен қолданылмайды. Алайда, халықаралық тәжірибе көрсеткендей, белсендіру әдістерін (термиялық өңдеу, қышқылды сілтілеу, байланыстырушы заттармен модификация) қолдану арқылы мұндай шикізаттардан агротехникалық құндылығы жоғары компоненттер алуға болады. Бұл жергілікті өңдеу технологияларын дамытудың және тыңайтқыш өндірісін шикізатпен қамтамасыз етудің тиімді бағыты болып табылады.

ЖЭО қалдықтары (күл, шлак, күл-қож аралас қоспалары) құрамында жоғары мөлшерде кремнезем, алюмосиликаттар, сондай-ақ микроэлементтер бар, сондықтан оларды органоминералды тыңайтқыш негізі ретінде қолдануға болады. Әлемдік тәжірибеде ЖЭО қалдықтарын модификациялау (қышқылмен, сілтімен белсендіру), гуматтармен, цеолиттермен бірге гранулдау және фосфатты материалдармен біріктіріп өңдеу сияқты бағыттар кеңінен қолданылады. Ауыр металдардың мөлшері шектен аспайтын қалдықтар ISO және EN стандарттарына сәйкес келеді және олар ауыл шаруашылығында қауіпсіз түрде қолданылуы мүмкін.

Тукоқоспалар өндірісінің заманауи технологиялары физикалық, химиялық және биологиялық әдістерді қамтиды: полимерлік капсулалау, цеолит немесе био-көмір негізінде матрицалар жасау, нашар еритін қосылыстар арқылы элементтердің ерігіштігін шектеу, топырақ ферменттерін тежеуші ингибиторларды (уреаза, нитрификация ингибиторлары) қолдану, сондай-ақ микроағзалармен биоактивациялау. Бұл тәсілдер қоректік элементтердің топыраққа біртіндеп өту жылдамдығын бақылауға мүмкіндік береді, нәтижесінде олардың тиімділігі 20–40%-ға дейін артып, экожүйеге түсетін жүктеме төмендейді. Биыдырайтын капсулалар мен органоминералды түйіршіктердің қолданылуы — экологиялық және агротехникалық тиімділікті үйлестіретін заманауи бағыттардың бірі.

2 ЗЕРТТЕУ НЫСАНЫ МЕН ӘДІСТЕРІ

2.1 Зерттеу жұмысында қолданылатын әдістер, заманауи аспаптар мен шикізат

Минералды тыңайтқыш – тукоқоспаларды алудың инновациялық технологиясын әзірлеу және құру бойынша эксперименттік зерттеулерде келесі шикізат материалдары қолданылды: "Қазфосфат" ЖШС фосфор өндірісін агломерациялау процесінің қайтармалы ұсақ-қалдықтарын, қоңыр көмір, вермикулит, қоңыр көмірді өндіру кезінде түзілетін ішкі аршу жыныстары және Қаратау бассейнінің Ақсай кен орнының баланстан тыс доломиттелген фосфорит кендері, Екібастұз кен орнының ЖЭО-та көмірді жағу кезінде түзілетін қалдықтар.

Бастапқы шикізат материалдары мен түпкілікті өнімнің физико-химиялық және механикалық сипаттамалары компьютерлік қамтамасыз ету кешені бар заманауи аспаптар мен жабдықтарда, сондай-ақ соңғы жылдардағы нормативтік-техникалық құжаттамаларды қолданумен жүргізілді.

Минералды құрамды зерттеу баланстық сутектендірілген карбонатты-кремнийлі фосфатты шикізат Мин-8 және Мин-9 (Венгрия) микроскопында жүзеге асырылды.

Рентгендік фазалық талдауды D8 Advance (Bruker), CU-Ka аппаратында дифрактограммада алынған деректердің нәтижелерін өңдеумен және EVA бағдарламалық жасақтамасының көмегімен жазықтықаралық қашықтықтарды есептеумен түсірді. Фазаларды іздеумен сынамаларды декодтау PDF-2 (ICDD) ұнтақты дифрактометриялық мәліметтер базасын іздеу/сәйкестендіру бағдарламасы бойынша жүзеге асырылды. Жартылай сандық талдау қателігі шамамен 20% құрады.

Қоспа сынамаларының рентгендік фазалық талдауы Xpertpro-Panalitical дифрактометрі, үлгіге рентген сәулелерінің төмен түсу бұрыштарындағы рефлектометриялық қисықтарды жазу орындалды. Кристалдардағы рентген сәулелерінің сыну коэффициенті алтыншы ондық бөлшекте бірнеше бірлікке аз, сондықтан рентген сәулелерінің критикалық бұрыштың мәнінен төмен толық сыртқы шағылысуы байқалады ($q \cdot c = 0.22^\circ$ Si үшін және $q \cdot c = 0.31^\circ$ GaAs үшін). Бұрыштардың критикалық мәндерінен жоғары рефлектометриялық максимумдар жүйесі байқалады, оның көмегімен эпитаксиалды қабаттардың қалыңдығын да, өтпелі қабаттардың қалыңдығын да 0.1 нм дәлдікпен анықтауға болады.

Үлгілердің термиялық талдауы STA 449 F3 Jupiter синхронды термиялық талдау құралында жүргізілді. Қыздырар алдында пеш кеңістігі қол жеткізілген вакуум деңгейіне дейін $\sim 92\%$ сорылды, содан кейін инертті газбен үрленді. Жылыту 100с/мин жылдамдықпен жүргізілді, жоғары тазартылған аргон атмосферасында және 120с/мин салқындату жасалды. STA 449 F3 Jupiter көмегімен алынған нәтижелерді өңдеу «netzschproteus» бағдарламалық жасақтамасын қолдану арқылы жүзеге асырылды.

ИҚ-спектроскопия (x) әдісімен сынамаларды зерттеу "Avatar 370 CSI" ИҚ-Фурье спектрометрінде, 4000-300 см спектрлік диапазонында орындалды.

Үлгілерді петрографиялық зерттеу Мин-8 және Мин-9 оптикалық микроскопында өткізілген жарықта иммерсиялық препараттарды зерттеумен жүргізілді.

Мин-8 және Мин-9 фосфат-кремнийлі үлгілерінің микроморфологиясын, сондай-ақ элементтердің микрокеңістікте таралуын зерттеу сканирлеуші электрондық микроскопия (SEM) және онымен қатар жүретін энергия-дисперсиялық рентгендік талдау (EDS) әдісімен жүргізілді. Зерттеулер JEOL JSM-6490LV (Жапония) микроскопында, Oxford INCA Energy 350 спектроскопиялық жүйесімен жабдықталған құралда жүргізілді.

Анализ алдында үлгілерге стандартты металлизация жүргізілді — вакуумдық бұрку қондырғысында қалыңдығы шамамен 15 нм болатын электрөткізгіш көміртек қабаты бүркелді. Бұл шара диэлектриктердің зарядталу әсерін болдырмау үшін қажет болды және жоғары вакуум режимінде зерттеу жүргізуге мүмкіндік берді. Бейнелер 20 кВ үдеткіш кернеу мен 1 нА зонд тогында алынды. SEI (екіншілік электрондар) режимі үлгі бетіндегі микрорельефті көрсету үшін, ал BEI (қайтарылған электрондар) режимі атомдық номер бойынша фазалық контрастты көрсету үшін пайдаланылды. Мұндай жағдайда кеңістіктік ажырату қабілеті шамамен 3.0 нм құрады, бұл субмикрондық түйіршіктер мен беткі гетерогенділіктерді көруге мүмкіндік берді.

Элементтік құрамды сандық және жартылай сандық бағалау үшін 20 мкм апертурада нүктелік және картографиялық EDS-талдау режимі қолданылды. Детектирлеу бордан (B) уранға (U) дейінгі элементтерді қамтыды. Негізгі анықталған элементтер мыналар болды: Ca, P — фосфоритті шикізатфазасы, Si, Al — кремнеземдік және глинистік компоненттер, Mg, Fe — доломит және темірлі қоспалар, C, O — органикалық матрица, карбонаттар мен кремнийорганикалық қосылыстар.

Әр үлгі үшін элементтік таралу карталары (mapping) жасалды. Бұл фосфат пен кремнеземнің ассоциациялану аймақтарын анықтауға және P/Si қатынасын бағалауға мүмкіндік берді — бұл шикізатты өңдеу әдісін таңдауда аса маңызды. Сонымен қатар, бір үлгінің фазалық шекарасы бойымен сызықтық EDS-талдау жүргізіліп, силикаттық фазадан апатиттік фазаға біртіндеп өтетін градиентті көшу расталды, бұл минералданған сланецтер үшін тән сипат.

SEM–EDS нәтижелері оптикалық және рентгенофазалық диагностика мәліметтерін нақтылайды және үлгілердің жоғары дисперстілікпен және минералогиялық күрделілікпен сипатталатын гетерофазалық құрылымын айқын көрсетеді.

Тукоқоспа құрамына кіретін компоненттердің негізгі химиялық құрамын анықтау үшін заманауи аспаптық әдістер қолданылып, кешенді химиялық талдау жүргізілді.

Талдауға арналған үлгілер келесі реттілікпен дайындалды: 105 °C температурада тұрақты массаға дейін кептірілді, дірілмелі диірменде 0.063 мм-ден кіші бөлшекке дейін майдаланды, гомогенизация мен електен өткізу арқылы аналитикалық салмақ алынды.

Оксидтердің (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , SO_3 және т.б.) массалық үлесін анықтау Axios Advanced (PANalytical) рентгенфлуоресценттік спектрометрінде жүргізілді. Үлгілер (3–4 г) бор негізінде таблетка түрінде престелді. Калибрлеу үшін мемлекеттік сертификатталған стандартты үлгілер (ГСО) қолданылды. Концентрациялары 1–50% аралығында болатын элементтер үшін қателік $\pm 5\%$ -тен аспады.

Титриметриялық және гравиметриялық әдістер – P_2O_5 мөлшері молибден әдісімен анықталды: фосфомолибдатты кешенді тұнбаға түсіріп, оны көк түске дейін тотықсыздандыру арқылы. CaO және MgO мөлшері кешенонометриялық әдіспен, индикаторлар (мурексид, эрихром Т) арқылы анықталды. Көміртек мөлшері (органикалық және бейорганикалық) муфельді пеште 900°C -та күйдіріп, масса жоғалту (LOI – loss on ignition) әдісімен өлшенді.

Органикалық қосылыстардың элементтік құрамы қоңыр көмір мен аршынды жыныстардағы С, Н, N және S элементтері vario EL cube (Elementar, Германия) элементтік анализаторында анықталды. Үлгілер оттек ортасында жоғары температурада жандырылып, түзілген газдар (CO_2 , H_2O , NO_x , SO_2) тіркелді.

Атомдық-абсорбциялық спектрометрия (AAS) микроэлементтерді анықтау AA-7000 (Shimadzu, Жапония) атомдық-абсорбциялық спектрометрінде жүргізілді. Үлгілер алдын ала HCl-HNO_3 (3:1) қоспасында қышқылдық ерітіндіге өткізілді. Талдау ацетилен-ауа жалынында, қуыс катодты шаммен жүргізілді. Әдістің сезімталдығы – 0.01 мг/кг дейін.

Барлық өлшемдер үш рет қайталанып, нәтижелері арифметикалық орташа мән ретінде стандартты ауытқумен көрсетілді. Дәлдікті бақылау үшін сертификатталған стандартты үлгілер (СО-19, СО-50 және т.б.) тұрақты түрде тексерілді.

2.2 Фосфор өндірісінің техногендік ресурстары

Қаратау бассейнінің, атап айтқанда Ақсай кен орнының баланстан тыс карбонатты-кремнийлі фосфат шикізатының минералды және химиялық құрамын анықтау үшін жалпы салмағы 200 кг-ға жуық сынамалар алынды.

Ақсай фосфоритті кен орны - Жамбыл облысына қарасты Талас ауданында орналасқан. Кен орын Қаратау фосфоритті алабы құрамына кіреді. Кен орнының ұзындығы 8км, ені 100м. Ақсай кен орнына 1951-1956 жылдары барлау жұмыстары жүргізілген. Ал 1959-1987 жылдары ашық кеніш әдісімен игерілді. 1987 жылдан бастап кентас жер астындағы кеніштен өндіріледі.

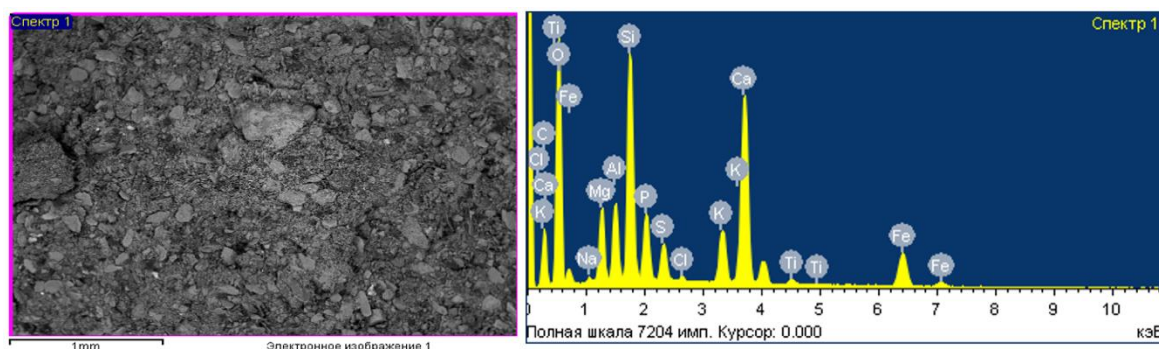
Оны 1938 жылы геологтар П.Л. Безруков пен Б.М. Гиммельфарб ашқан [32]. Геологиялық құрылымы, құрамы жағынан Ақсай фосфориттері кен орны төменгі кембрийге жататын Шолақтау шоғырларынан тұрады. Бұл шоғырдың төменгі кентассыз бөлігі шақпақтасты доломиттер мен доломитті әктастардан (қалыңдығы 3-15 м) және фосфоритті шақпақтастардан (қалыңдығы 3-10 м) құралған. Бұлардан жоғары әрқайсысының қалыңдығы 1,5-12 м, фосфор ангидридінің (P_2O_5) орта мөлшері 20-27% 4 кентас қабаты бар, олардың литологиялық құрамы негізінен фосфатты, шақпақтасты, карбонатты болып

келеді.

2.1-кестеде доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфат шикізаты қалдықтарының химиялық құрамы, 2.1-суретте СЭМ-ЭДС түсірілімі көрсетілген.

Кесте 2.1 - Доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфат шикізаты қалдықтарының химиялық құрамы (n=3)

Компонент	Құрамы (%)
P ₂ O ₅	15–20
CaO	30–40
MgO	5–10
SiO ₂	10–20
Al ₂ O ₃	2–5
Fe ₂ O ₃	1–3
CO ₂	15–25
Басқалары	<2



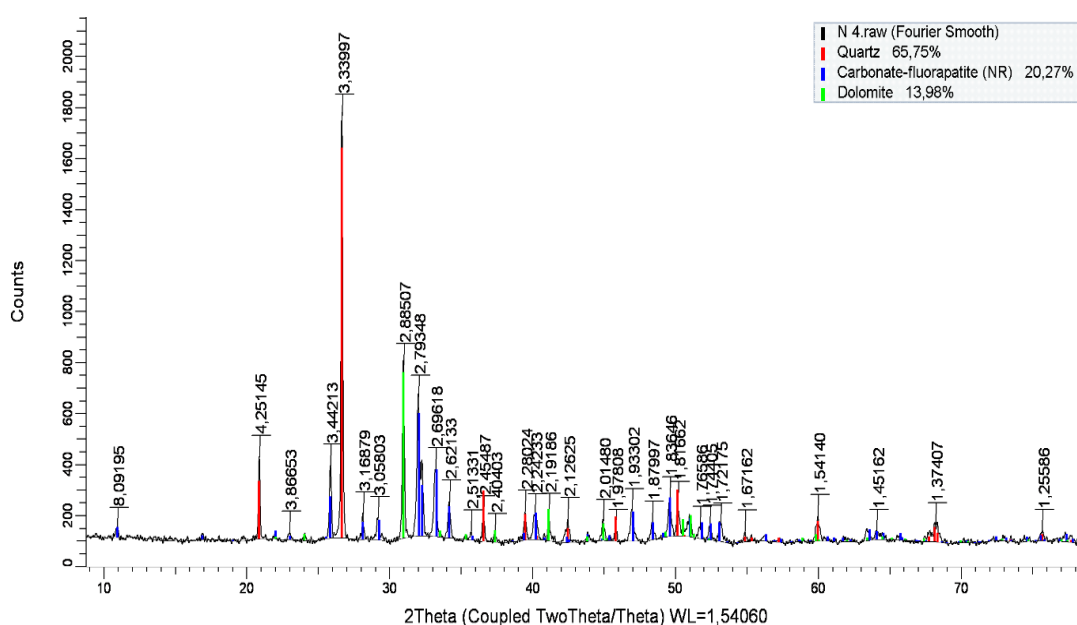
Сурет 2.1 - Доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфат шикізаты қалдықтарының СЭМ-ЭДС түсірілімі

Берілген СЭМ–ЭДС (сканерлейтін электрондық микроскопия мен энергия-дисперсиялық спектроскопия) нәтижелері доломиттелген карбонат-кремний-фосфатты шикізаттың күрделі минералдық және элементтік құрамын көрсетті. Электрондық кескіннен материалдың микроқұрылымы айқын көрінеді — бұл гетерогенді, дәнді құрылым, құрамында ұсақ кристалдық және аморфты фазалар бар екенін көрсетеді. Бұл — фосфаттық, карбонаттық және кремнеземді фазалардың араласуының дәлелі.

ЭДС спектрінде келесі негізгі элементтер анықталды: кальций (Ca), фосфор (P), магний (Mg), кремний (Si), алюминий (Al), темір (Fe), оттегі (O) және көміртек (C). Бұл элементтердің болуы материалдың фосфатты және карбонатты табиғатын растайды. Атап айтқанда, фосфор мен кальцийдің жоғары шоқтары апатиттің болуын растайды ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$), ал Mg және Ca пиктері доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) пен кальцит (CaCO_3) құрамын көрсетеді. Сонымен қатар Si және Al шоқтары кварц пен глинист минералдардың (мысалы, каолинит) болуын білдіреді.

Темірдің (Fe) және титанның (Ti) іздік мөлшерде болуы темірқұрамды қоспалардың (мысалы, сидерит, гематит) немесе титан қосылыстарының болуын көрсетеді. CO₂ жалпы құрамы спектрден тікелей анықталмайды, бірақ карбонаттық фазалар арқылы есептеліп, 15–25% деңгейінде бағаланады. ЭДС нәтижелері компоненттік құраммен сәйкес келеді. Рентгендік фазалық әдіспен зерттелетін сынамалардың минералды құрамын анықтау бойынша зерттеулер дифрактометрде жүргізілді D8 Advance (Bruker), α -Cu, түтіктегі кернеу 40 кв, ток 40 ма. Алынған дифрактограмма деректерін өңдеу және талданатын сынамалардың жазықтық аралықтарын есептеу EVA бағдарламалық жасақтамасының көмегімен жүргізілді. Талдаулармен зерттелетін карбонатты-кремнийлі фосфатты шикізаттың рентгенофазалық құрамы мынадай минералдардан тұратындығы анықталды (% %):

– карбонат фторапатит - 20,27, Ca -9,55; (PO₄)-4,96; F - 1,96; және (CO₃)-1,283;
- кварц, SiO₂ - 65,75; - доломит CaMg(CO₃)₂-13,98.



Сурет 2.2 Доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфат шикізаты қалдықтарының рентгендік фазалық талдау

МИН-8 және МИН-9 микроскопының үстіндегі Ақсай кенішінің зерттелетін баланстан тыс кен орындарын минералды-петрографиялық талдау барысында ұсақталған сынаманың ашық қоңыр түске ие екендігі және төменде көрсетілгендей доломиттен, мүмкін кальциттен, апатиттен, кварцтан, сондай-ақ дала шпатынан тұратыны анықталды.

Рентгендік фазалық талдау нәтижесінде алынған аталған минералдардың сандық арақатынасы 2.1-суретте көрсетілген.

Микроскоппен жүргізілген талдау Ақсай кен орнының баланстан тыс фосфоритінің зерттелетін үлгісі лас қоңыр түсті, мөлдір емес, изотропты түске жақын екенін көрсетті. Катод сәулелеріндегі үлгі карбонатты минералдарға тән сарғыш түспен жарқырайды.

Микроскоп астында фосфоритті шикізат (fluorapatite) анықталды- құрамында F, Cl және OH тұрақты емес алтыбұрышты сингонияның минералы. Апатиттің үлес салмағы 3,1-3,2 г / см³ құрайды. Фосфоритте OH тобында радиалды-сәулелі құрылымның қыртыстары мен сферолиттерді құрайтын, сыну көрсеткіштері $N_o = 1.632$, $N_e = 1.630$ болатын жұқа түйіршікті агрегат түрінде болады.

Кен массасының құрамына кіретін Доломит-ромбоэдрлік кристалдары бар тригональды сингония минералы және доломит минералының сыну көрсеткіштері $N_m = 1.681-1.695$, $N_p = 1.500-1.513$. Доломиттің меншікті салмағы 1,8-2,9 г / см³ аралығында. Катод сәулелерінде үлгі доломитке тән қызғылт сары түспен жарқырайды.

Жылтыратылған брикеттегі кен минералдары 2.3-суретте көрсетілгендей аз мөлшерде пирит, борнит, халькозин және темір гидроксидтерімен ұсынылған.



Сурет 2.3 - Кен минералдары: 1-борнит; 2-халкозин; 3-фосфориттегі пирит; 4-темір гидроксиді.

Ақсай кен орнының, Қаратау бассейнінің баланстан тыс фосфат шикізатының х талдауын зерттеу "Avatar 370 CSI" спектрометрі, ИҚ-Фурье, 4000-300 см⁻¹ спектрлік диапазонында 2 мг сынама және 200 мг KBr престеу арқылы дайындалған таблетка түрінде жүргізілді. Зерттеу барысында, transmission E.S. Р. эксперимент үшін префиксті қолдану Ақсай кен орнының баланстан тыс доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфат шикізаты мынадай минералдардан тұратыны анықталды:

- фторфосфоритті шикізат $Ca_5(PO_4)_3F$ – спектрлері 1094, 1044, 965, 604, 577, 569 см⁻¹

- кварц SiO_2 – спектрлері 798, 779, 694, 515, 465, 397, 370 см⁻¹

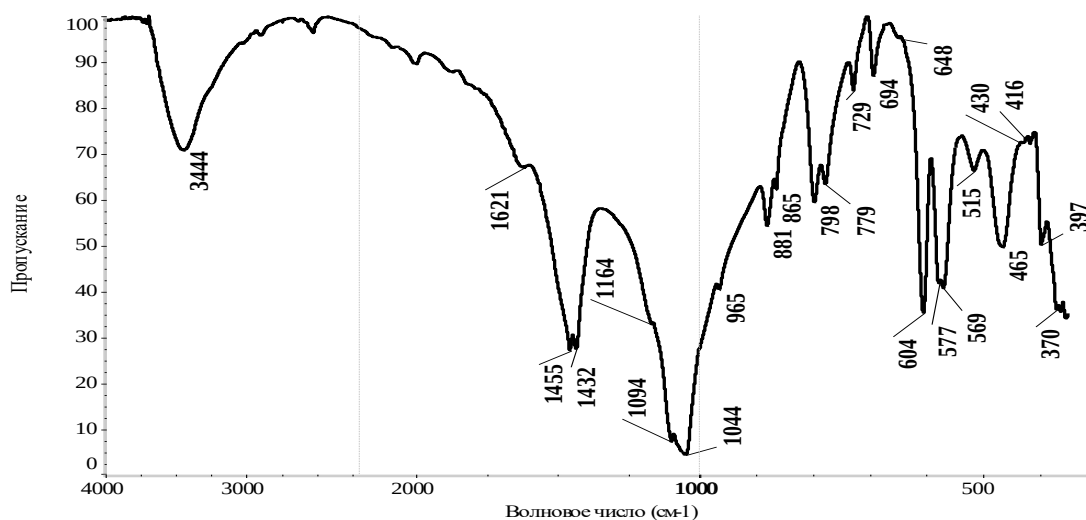
- доломит $CaMg[CO_3]_2$ – спектрлері 1455, 881, 729 см⁻¹

- доломит $CaMg[CO_3]_2$ – спектрлері 1432, 881, 729 см⁻¹

Сондай ақ:

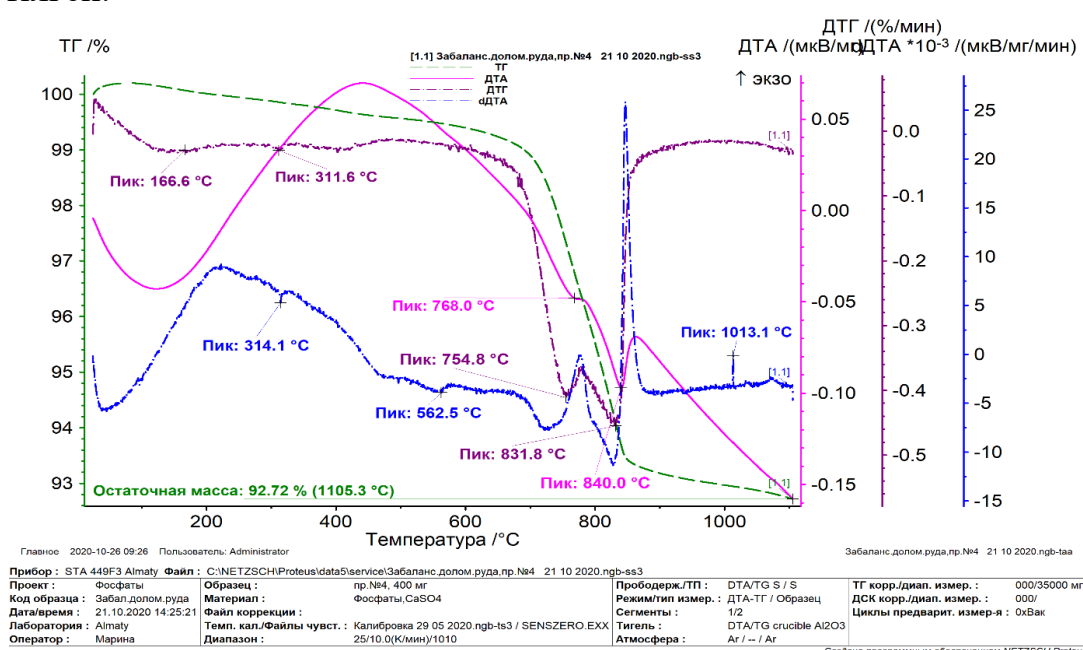
- сидерит $FeCO_3$ – 1432, 865 см⁻¹;

- альбит $Na[AlSi_3O_8]$ – 1164, 648, 465, 430 см⁻¹, 2.4-суретте көрсетілген.



Сурет 2.4 - Доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфат шикізаты қалдықтарының инфрақызыл спектрі

Жоғарыда айтылғандардан басқа, Paulik – Paulik, Erdey (МОН, Венгрия) дериватографында Ақсай кен орнының баланстан тыс доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфат шикізатына дифференциалды-термиялық талдау жүргізілді. Дифференциалды термиялық талдау нәтижелері 2.5-суретте көрсетілген.



Сурет 2.5- Доломиттелген карбонатты-кремнийлі фосфат шикізаты қалдықтарының шикізатының дифференциалды термиялық талдау нәтижелері

Талдау кезінде (2.5-сурет), ДТА қисығында көрсетілгендей, 768°C және 840°C максималды дамуы бар эндотермиялық әсерлер анықталды. ДТА, қисығында және олардың экстремумдарында тіркелген қосымша эндотермиялық әсерлер 314,1 және 562,5°C - та көрінеді. Сонымен қатар,

1013,1°C шыңы бар экзотермиялық әсер тіркелді, бұл қайта кристалданумен байланысты болуы мүмкін.

Осыған сүйене отырып, зерттелетін сынамада карбонатфосфоритті шикізат бар деп болжауға болады яғни даллит, химиялық формуласы бар минерал $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6\text{CO}_3$. Оның көрінісі белгілі бір дәрежеде 768°C экстремумы бар эндотермиялық әсерде байқалады. 768°C кезінде эндотермиялық әсердің және ДТА қисығында 840°C кезінде экстремуммен эндотермиялық әсердің тіркесімін доломиттің көрінісі ретінде сипаттауға болады. Сонымен қатар, ДТА қисығына 840°C әсер ету әдісімен көрсетілген кальциттің болуы жоққа шығарылмайды.

Айта кететін жағдай, ddta қисығында 314,1 °C-та әлсіз эндотермиялық әсер бар, ол DTH қисығында 311,6°C-та минимумға сәйкес келеді және темір гидроксиді қоспасының дегидратациясын сипаттайды. Ddta қисығындағы 562,5°C төмен эндотермиялық әсер кварц инверсиясының көрінісіне сәйкес келуі мүмкін.

Бұл мәліметтерге қоса AlPO_4 - Al_3PO_4 тридимитіне ауысуы мүмкін.

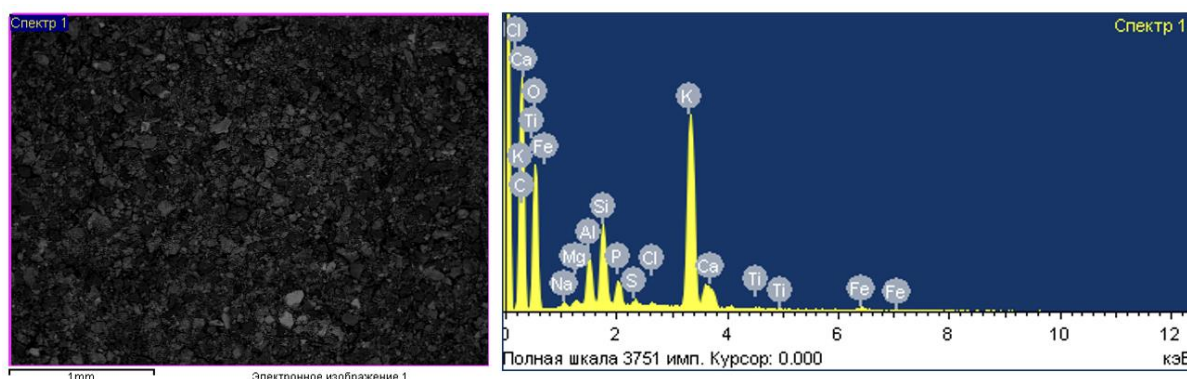
DTG қисығында 166,6°C минимум мен DDT қисығында 1013,1°C шыңы бар әлсіз экзотермиялық әсердің комбинациясын үлгіде $\text{Al}_3[\text{PO}_4](\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$ түрінде аз мөлшерде фосфаттардың болуымен түсіндіруге болады.

"Қазфосфат" ЖШС (ЖЖФЗ) фосфориттерінің ұсақ бөлшектерін агломерациялау процесінде түзілетін циклон шаңдары

2.2-кестеде фосфорит ұсақ бөлшектерін агломерациялау процесінде түзілетін циклон шаңдарының химиялық құрамы 2.6-суретте СЭМ-ЭДС түсірілімі көрсетілген.

Кесте 2.2 - Фосфорит ұсақ бөлшектерін агломерациялау процесінде түзілетін циклон шаңдарының химиялық құрамы

Компонент	Құрамы (%)
P_2O_5	25–35
CaO	20–30
SiO_2	10–20
MgO	2–5
Al_2O_3	1–4
Fe_2O_3	1–3
SO_3	0.5–2
Басқалары	<2



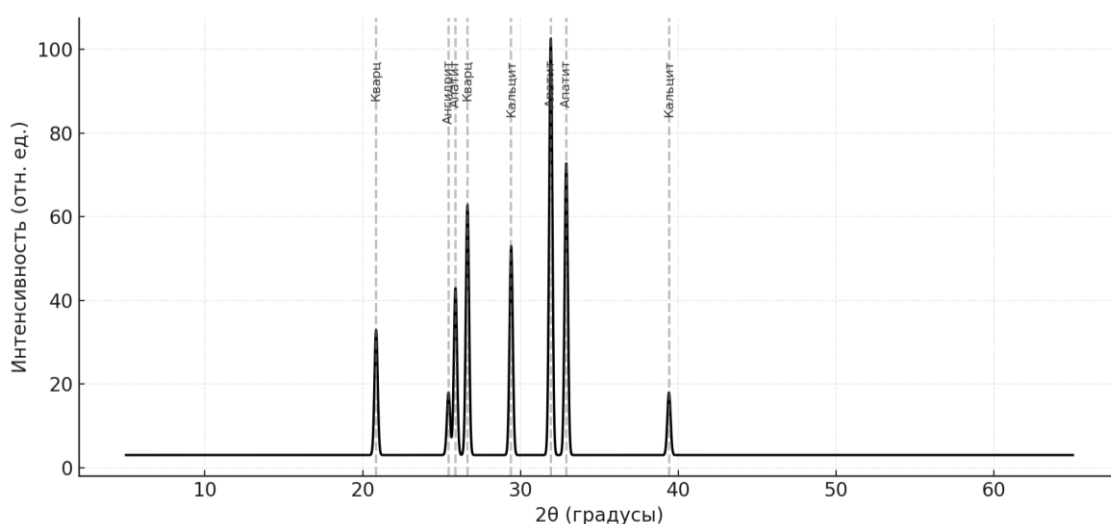
Сурет 2.6 - Фосфорит ұсақ бөлшектерін агломерациялау процесінде түзілетін циклон шандарының СЭМ-ЭДС түсірілімі

Циклондық шаңның химиялық құрамына жасалған СЭМ ЭДС (энергия-дисперсиялық спектрометрия) талдауы оның күрделі минералды құрылымын және фосфатқа бай табиғатын айқын көрсетеді. Электронды микроскопиялық кескінде бөлшектердің ұсақ және әртүрлі морфологиялы екендігі байқалады, бұл шаңның жоғары дисперсті және гетерогенді екенін білдіреді.

Спектрограммада тіркелген негізгі элементтер: фосфор (P), кальций (Ca), кремний (Si), магний (Mg), алюминий (Al), темір (Fe), күкірт (S) және аздаған титан (Ti), натрий (Na), калий (K), оттект (O) және хлор (Cl) элементтері. Бұл элементтер тиісті оксидтер түрінде фосфориттік шаңда кездеседі, мысалы, P_2O_5 – 25–35%, CaO – 20–30%, SiO_2 – 10–20%. Бұл көрсеткіштер шаңның негізгі құрамдас бөлігі фосфоритті шикізатекенін, сонымен қатар кальцит, доломит және кварцтың да бар екенін көрсетеді.

MgO (2–5%) және Al_2O_3 (1–4%) болуы доломит және глинист компоненттердің үлесін көрсетеді. Темірдің болуын Fe_2O_3 (1–3%) мазмұны дәлелдейді, ал SO_3 (0.5–2%) болуы күкіртті қосылыстардың, әсіресе ангидриттің ($CaSO_4$) немесе шала жанған сульфат қалдықтарының болуын көрсетуі мүмкін. Сонымен қатар, титаний, калий және натрий іздік мөлшерде кездеседі (<2%), бұл шаңның техногендік шығу тегін сипаттайды.

2.7-сурет және 2.3-кестеге сәйкес фосфорит ұсақ бөлшектерін агломерациялау процесінде түзілетін циклон шандарының XRD түсірілімі және шыңдары келтірілген.



Сурет 2.7 - Фосфорит ұсақ бөлшектерін агломерациялау процесінде түзілетін циклон шаңдарының XRD түсірілімі

Кесте 2.3 - Фосфорит ұсақ бөлшектерін агломерациялау процесінде түзілетін циклон шаңдарының XRD шыңдары

Минерал	d (Å)	2θ (°)	Қарқындылық (%)
Апатит	2.8	31.92	100
	2.72	32.9	70
	3.44	25.88	50
Кварц	3.34	26.64	80
	4.26	20.85	40
Кальцит	3.03	29.41	60
	2.28	39.41	20
Ангидрит	3.5	25.44	30

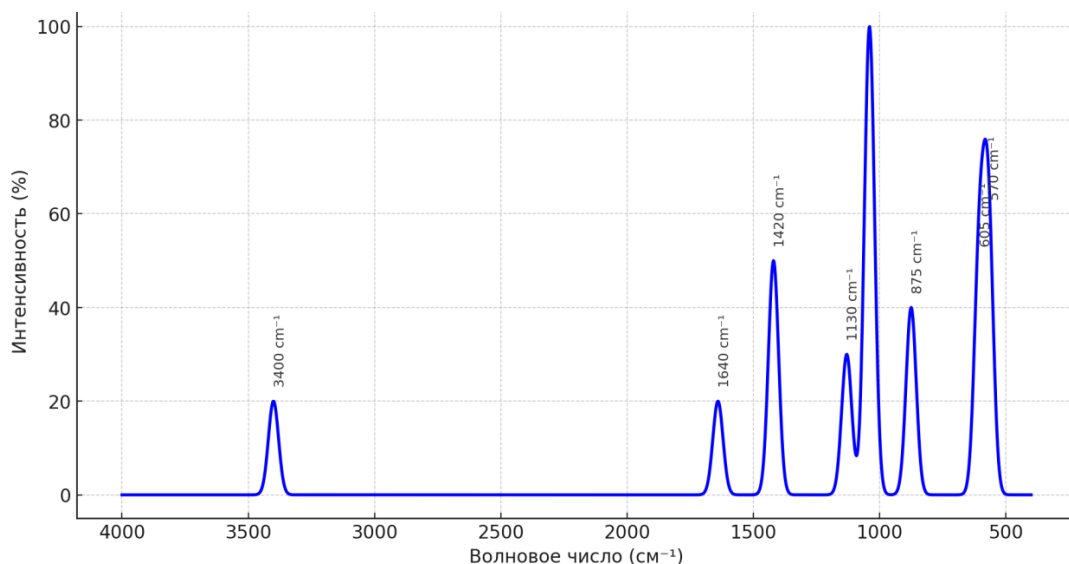
XRD (рентгендік дифракция) әдісі арқылы алынған фосфориттерді күйдіру нәтижесінде түзілген циклон шаңының рентгенограммасына жүргізілген интерпретацияда басты фазалардың бірі ретінде фосфоритті шикізат ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$) анық байқалады. Оның негізгі дифракциялық шыңдары $2\theta = 31.92^\circ$ шамасында, қарқындылығы 100% деңгейінде орналасқан. Бұл шың апатиттің құрылымында фосфат иондарының болуын және олардың жүйелі кристалдық тор құруын көрсетеді. Сонымен қатар, 32.9° және 25.88° аймақтарындағы шыңдар апатиттің қосымша рефлекстерін сипаттайды, бұл оның жоғары кристалдану деңгейін білдіреді.

Кварц (SiO_2) та минералдық құрамда елеулі орын алады. Оның негізгі шыңдары $2\theta = 26.64^\circ$ деңгейінде байқалады (80% қарқындылықпен), бұл Si–O байланыстарының тербелуін білдіреді. Қосымша шың 20.85° аймағында (40%) орналасқан, бұл кварцтың дисперстік күйін және аморфты қоспалармен бірігуін көрсетуі мүмкін.

Кальциттің (CaCO_3) болуын $2\theta = 29.41^\circ$ (60%) және 39.41° (20%) шыңдары растайды. Бұл фазаның болуы карбонатты ортадан шыққандығын

және кальцийдің көзі ретінде маңызды рөл атқаратынын көрсетеді. Сонымен қатар, 25.44° аймағында төмен қарқындылықтағы шың (30%) ангидрит (CaSO_4) фазасының болуы мүмкін екенін меңзейді. Бұл сульфаттардың термиялық немесе химиялық өндеу барысында пайда болуымен байланысты болуы ықтимал.

2.8-суретке сәйкес фосфорит ұсақ бөлшектерін агломерациялау процесінде түзілетін циклон шандарының FTIR түсірілімі келтірілген.



Сурет 2.8 - Фосфорит ұсақ бөлшектерін агломерациялау процесінде түзілетін циклон шандарының FTIR түсірілімі

Спектр материал құрамындағы негізгі функционалдық топтарды анықтауға мүмкіндік береді және фосфаттардың, карбонаттардың, сульфаттардың және гидроксил топтарының болуын растайды. 3400 cm^{-1} аймағындағы кең сигнал О–Н тербелуіне сәйкес келеді, құрылымдық немесе адсорбцияланған судың (гидроксил топтарының) болуын білдіреді. Ылғалдылықтың немесе байланысқан су молекулаларының қатысуымен түсіндіріледі. 1640 cm^{-1} және 1420 cm^{-1} шыңдары сәйкесінше су молекулаларындағы Н–О–Н иілу тербелісіне және CO_3^{2-} иондарының симметриялы иілу тербелістеріне сәйкес келеді. Фосфатты және карбонатты құрамдастардың (мысалы, фосфоритті шикізатпен кальцит) болуын айғақтайды. 1130 cm^{-1} және 1040 cm^{-1} шамасындағы айқын интенсивті шыңдар фосфат иондарының (P–O) тербелуіне тән, бұл апатиттің негізгі IR-сигналдары. Шыңдар апатиттің жоғары үлесін және оның спектрдің басым компоненті екенін көрсетеді. 875 cm^{-1} және $605\text{--}570 \text{ cm}^{-1}$ шыңдары — карбонат (CO_3^{2-}) және сульфат (SO_4^{2-}) иондарының иілу тербелістеріне тән. Бұл сульфаттардың (мысалы, ангидрит CaSO_4) және кальцит тәрізді карбонатты фазалардың болуын көрсетеді. Сонымен қатар, бұл аймақ фосфоритті шикізат құрамындағы күрделі байланыстардың ықпалымен де күшейтілуі мүмкін.

2.3 Табиғи және табиғи-техногендік қоспалар мен құрылым түзушілер

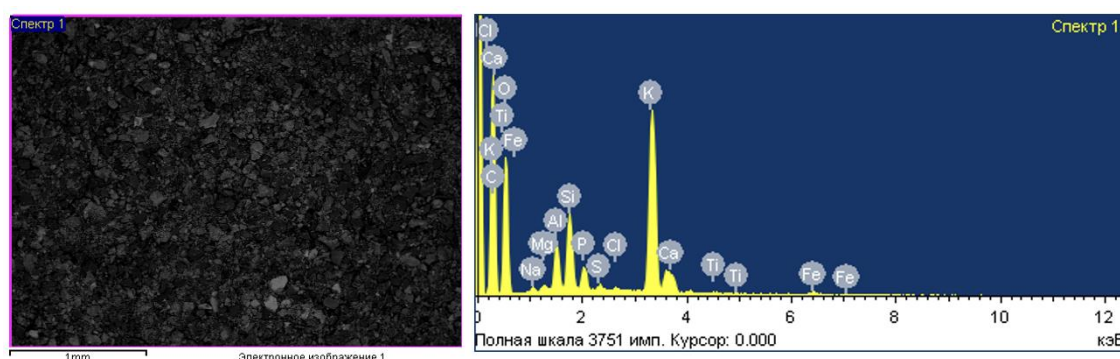
Қарағанды ЖЭО-3 күлі

Қарағанды ЖЭО-3 1980 жылдардың ортасында іске қосылған, Қарағанды облысының ең ірі жылу электр орталығы болып саналады. Орталықтың энергетикалық қуаты 670 МВт. ЖЭО-3-тің негізгі отыны ретінде жылына 3млн т Екібастұз көмірі пайдаланылады [125].

Қатты отын жанған кезде пайда болатын күл қалдықтарын пайдалану мүмкіндігін негіздеу үшін минералды тыңайтқыштар алудың инновациялық технологиясы процесінде әртүрлі қатты қалдықтарды құрғақ араластыру арқылы бірқатар зерттеулер жүргізілді. Екібастұз көмір бассейндерінің көмірін жағу кезінде пайда болатын күл-шаң қалдықтарының өкілдік сынамалары іріктеліп химиялық қасиеттері мен құрамдары негізгі компоненттер бойынша зерттелді, 2.4-кестеде көрсетілген.

Кесте 2.4 - Көмірді жағу кезінде пайда болатын қалдықтар түріндегі ЖЭО күлінің химиялық құрамы (n=3)

Компонент	Құрамы (%)
SiO ₂	50–60
Al ₂ O ₃	20–30
Fe ₂ O ₃	5–10
CaO	5–15
MgO	1–5
K ₂ O	1–3
Na ₂ O	0.5–2
SO ₃	0.5–2
LOI	2–10
Микроэлементтері	<1



Сурет 2.9 - Көмірді жағу кезінде пайда болатын қалдықтар түріндегі ЖЭО күлінің СЭМ-ЭДС түсірілімі

Спектрограммада ең жоғары шыңдар Si (кремний), Al (алюминий) және Fe (темір) элементтеріне сәйкес келеді, бұл аталмыш материалда алюмосиликатты және теміроксидті фазалардың басым екенін растайды. Күл құрамында кремнеземнің (SiO₂) 50–60% және алюминий оксидінің (Al₂O₃) 20–

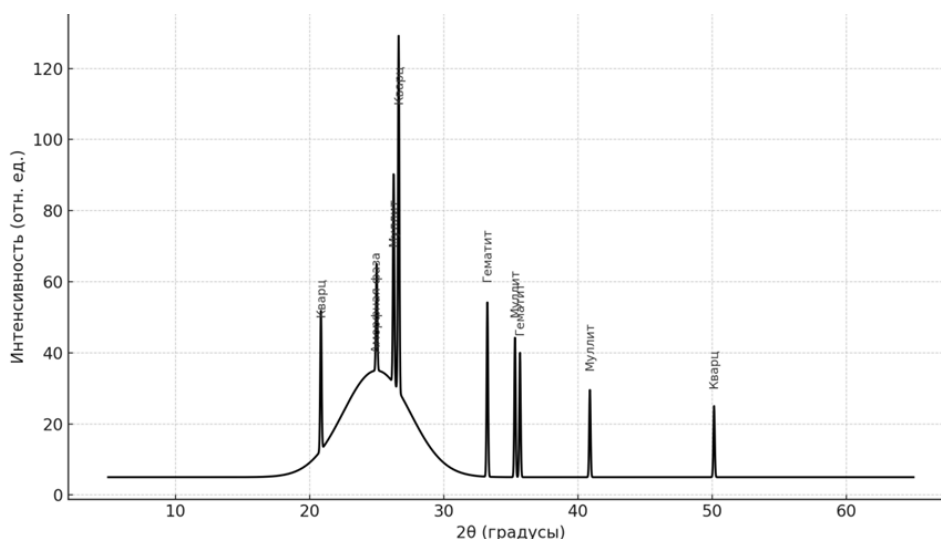
30% мөлшерінде болуын көрсетеді. Темір оксидтері (Fe_2O_3) 5–10% аралығында анықталады, бұл минералдық құрамда гематит немесе магнетит сияқты фазалардың болуын меңзейді.

CaO (5–15%) және MgO (1–5%) элементтерінің анықталуы үлестерімен түсіндіріледі. Карбонаттар мен сульфаттардың, әсіресе кальций және магний тұздарының болуының дәлелі болып табылады. Сонымен қатар, К (калий) және Na (натрий) элементтері де байқалады, сілтілік металдардың оксидтерінің (K_2O – 1–3%, Na_2O – 0.5–2%) болуын көрсетеді. Элементтер топырақ құнарлылығына оң әсер ететін маңызды қоректік компоненттер саналады.

Спектрде S (күкірт), Cl (хлор), Ti (титан) сияқты қосымша элементтердің шыңдары да көрінеді. SO_3 (0.5–2%) және басқа да ұшпа қосылыстардың болуы мүмкін екенін білдіреді. Сондай-ақ, күл құрамында жалпы 2–10% аралығында күйдірілген қалдықтар (LOI) бар, оның органикалық құрамын және ылғалдылығын көрсетеді. Және де анықталған микроэлементтер (Mn, Zn, Ti және т.б.) үлесі 1%-дан аспайды.

Осылайша, СЭМ ЭДС мәліметтері ЖЭО күлінің күрделі көпкомпонентті құрамын, әсіресе алюмосиликат, темір, кальций және магний фазаларының басым болуын айқын көрсетеді. Ақпарат мұндай техногендік қалдықтарды топыраққа арналған минералды қоспа немесе тыңайтқыш компоненті ретінде қайта өңдеу тұрғысынан маңызды.

2.10 -сурет және 2.5-кестеге сәйкес көмірді жағу кезінде пайда болатын қалдықтар түріндегі ЖЭО күлінің XRD түсірілімі және шыңдары келтірілген.



Сурет 2.10 - Көмірді жағу кезінде пайда болатын қалдықтар түріндегі ЖЭО күлінің XRD түсірілімі

Кесте 2.5 - Көмірді жағу кезінде пайда болатын қалдықтар түріндегі ЖЭО күлінің XRD шыңдары

Минерал	d (Å)	2θ (°)	Қарқындылық (%)
Кварц	3.34	26.64	100
	4.26	20.85	50
	1.82	50.14	30
Муллит	3.39	26.27	100
	2.54	35.31	60
	2.2	40.89	40
Гематит	2.69	33.25	100
	2.51	35.68	70
Аморфтық фаза	-	20–30	-

Күлдің жоғарыда көрсетілген рентгендік дифракциялық (XRD) спектрі оның минералдық құрамының күрделілігін көрсетеді. Графикте 20–30° диапазонында аморфты алюмосиликатты фазаға тән кең диффузды «горб» анық көрінеді. Фаза әдетте шынылы күйдегі Al-Si байланыстарымен байланысты және жылдам салқындаған жану өнімдеріне тән.

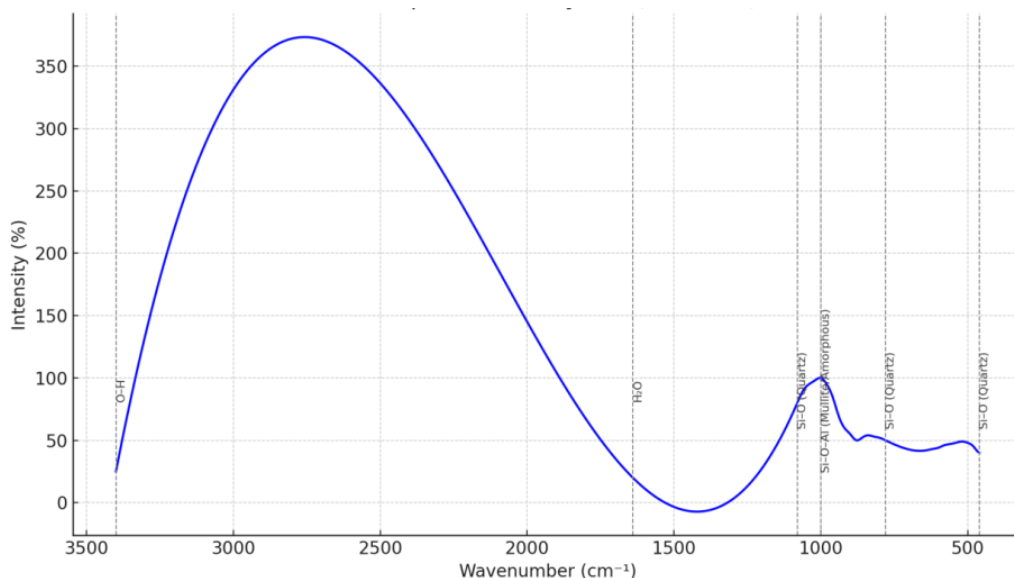
Спектрдің ең айқын шыңдары $2\theta = 26.64^\circ$ мәнінде орналасқан, бұл кварцтың (SiO_2) негізгі дифракциялық шыңдары. Қосымша кварцтық шыңдар $2\theta = 20.85^\circ$ және 50.14° мәндерінде де байқалады, оның айтарлықтай мөлшерде бар екенін дәлелдейді.

Муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) минералы да спектрде айқын көрінеді. Оның негізгі шыңдары $2\theta = 26.27^\circ$ мәнінде орналасқан, ал қосымша шыңдары 35.31° және 40.89° градус аралығында байқалады. Муллиттің түзілуі жану температурасының жоғары болғанын және алюмосиликаттардың қайта кристалдануын көрсетеді.

Гематиттің (Fe_2O_3) қатысуын $2\theta = 33.25^\circ$ және 35.68° аймағындағы айқын шыңдар растайды. Бұл темір оксидінің күйіп жатқан көмірден немесе аноорганикалық қоспалардан пайда болғанын көрсетеді.

Жалпы, спектрден көрініп тұрғандай, ЖЭО күлі — кристалдық және аморфты фазалардың күрделі қоспасы. Оның негізгі компоненттері кварц, муллит және гематит, ал 20–30° диапазонында аморфты алюмосиликатты шынылы фаза анық байқалады.

2.11-сурет сәйкес көмірді жағу кезінде пайда болатын қалдықтар түріндегі ЖЭО күлінің FTIR түсірілімі келтірілген.



Сурет 2.11 - Көмірді жағу кезінде пайда болатын қалдықтар түріндегі ЖЭО күлінің FTIR түсірілімі

Берілген FTIR спектрі ЖЭО күлінің инфрақызыл жұтылу сипаттамаларын көрсетеді және оның химиялық құрамындағы функционалдық топтар туралы ақпарат береді. Спектрдің әрбір жұтылу жолағы белгілі бір байланыс түрінің болуын сипаттайды, бұл күл құрамындағы бейорганикалық және ішінара органикалық фазаларды анықтауға мүмкіндік береді.

3500–3200 cm^{-1} аралығындағы кең сіңіру жолақтары гидроксил топтарына (–OH) тән, су молекулалары мен сілтілік гидроксидтердің болуын көрсетеді. Бұл су кристалдық немесе адсорбцияланған күйде болуы мүмкін және күл құрамындағы алюмосиликаттардың бетінен байқалады. 1640–1650 cm^{-1} маңындағы жолақтар –су буының немесе гидратталған алюмосиликаттардың молекулалық судың деформациялық тербелістерін білдіреді. Ылғалдың қалдығы немесе кристалдық торда ұсталған су болуын білдіреді. 1100–1000 cm^{-1} аралығындағы интенсивті жұтылу Si–O–Si және Si–O–Al байланыстарының тербелістеріне тән. Бұл кремний және алюминий негізіндегі тетраэдрлердің фрагменттері болып келетін мультит пен кварц сияқты фазаларға сәйкес келеді. Аймақ ЖЭО күліндегі негізгі аморфты алюмосиликатты фазаның бар екенін көрсетеді. 800–600 cm^{-1} аймағында Si–O және Al–O байланыстарына тән иіліс тербелістері байқалады, бұл мультиттің құрылымдық компоненттері болып табылады. Жолақтар мультиттің кристалдық күйінің дәлелі. 500–400 cm^{-1} диапазонында Fe–O немесе Ti–O байланыстарына тән әлсіз сигналдар болуы мүмкін, гематит немесе рутил сияқты темір және титан оксидтерінің болуын растайды.

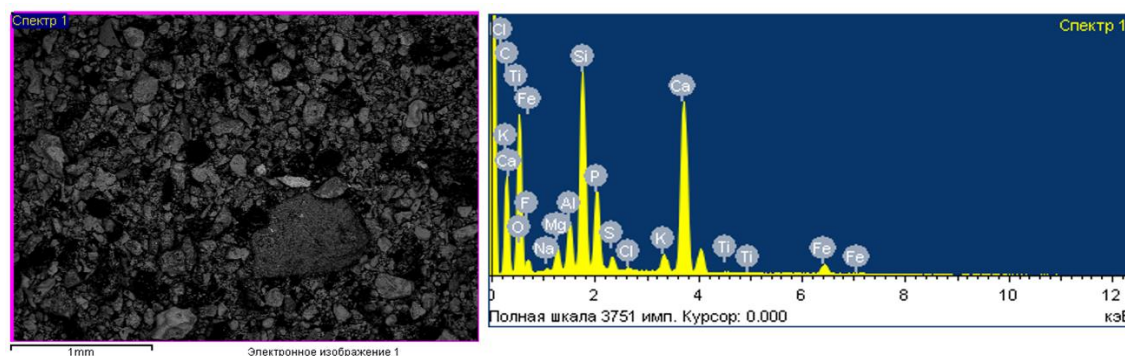
Жалпы алғанда, FTIR спектрі ЖЭО күлінде алюмосиликатты шыны тәрізді аморфты матрицаның, кварцтың және мультиттің, сондай-ақ байланысқан су мен OH-топтарының бар екенін дәлелдейді.

Қоңыр көмір

2.6-кестеде қоңыр көмір үлгілерінің химиялық құрамы, 2.12-суретте СЭМ-ЭДС түсірілімі көрсетілген.

Кесте 2.6 - Қоңыр көмір үлгілерінің химиялық құрамы

Компонент	Құрамы (%)
C	60–70
H	4–6
O	20–30
N	0.5–2
S	0.5–3
Күл	10–20
Ылғал	30–50
LOI	70–80



Сурет 2.12 - Қоңыр көмір үлгілерінің СЭМ-ЭДС түсірілімі

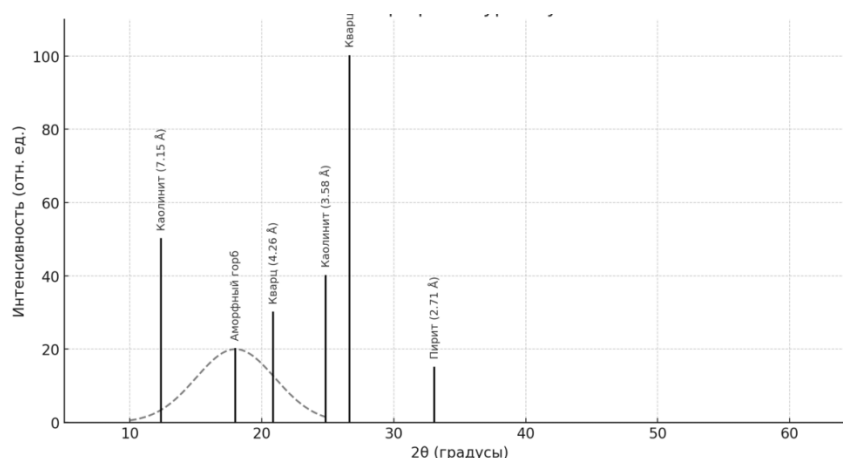
СЭМ ЭДС талдауы нәтижелері қоңыр көмірдің химиялық құрамын сапалы түрде сипаттайды. Суреттегі спектрде көміртек (C), оттегі (O), кремний (Si), кальций (Ca), алюминий (Al), темір (Fe), магний (Mg), күкірт (S), калий (K), натрий (Na), фосфор (P) және басқа микроэлементтердің айқын белгілері байқалады. Бұл элементтердің болуы қоңыр көмірдің күрделі органоминаралдық құрылымын көрсетеді.

Басты компонент ретінде көміртек (C) 60–70% мөлшерінде кездеседі, бұл көмірдің органикалық табиғатын айғақтайды. Сонымен қатар, 20–30% оттегі (O) және 4–6% сутек (H) бар болуы органикалық заттардың, атап айтқанда гумин қышқылдары мен лигниннің құрамын сипаттайды. Бұл заттар қоңыр көмірді топырақ құрылымын жақсартуға және гуматтық тыңайтқыштар ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Күл құрамы 10–20% аралығында болып, ол минералдық қоспаларға — кварц (SiO_2), каолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), кальцит (CaCO_3) және темір оксидтері сияқты қоспаларға байланысты. Күкірт (S) пен азот (N) сияқты элементтердің болуы да қоңыр көмірдің минералогиялық әртүрлілігі мен экологиялық әсер ету мүмкіндігін сипаттайды.

ЛОІ (отын қалдықтарының жоғалуы) шамамен 70–80% аралығында, бұл органикалық заттардың басымдылығын көрсетеді.

2.13-сурет және 2.7-кестеге сәйкес қоңыр көмір үлгілерінің XRD түсірілімі және шыңдары келтірілген.



Сурет 2.13 - Қоңыр көмір үлгілерінің XRD түсірілімі

Кесте 2.7 - Қоңыр көмір үлгілерінің XRD шыңдары

Минерал	d (Å)	2θ (°)	Қарқындылық (%)
Кварц	3.34	26.64	100
	4.26	20.85	50
Каолинит	7.15	12.37	80
	3.58	24.85	60
Пирит	2.71	33.05	30
Органика	-	10–25	-

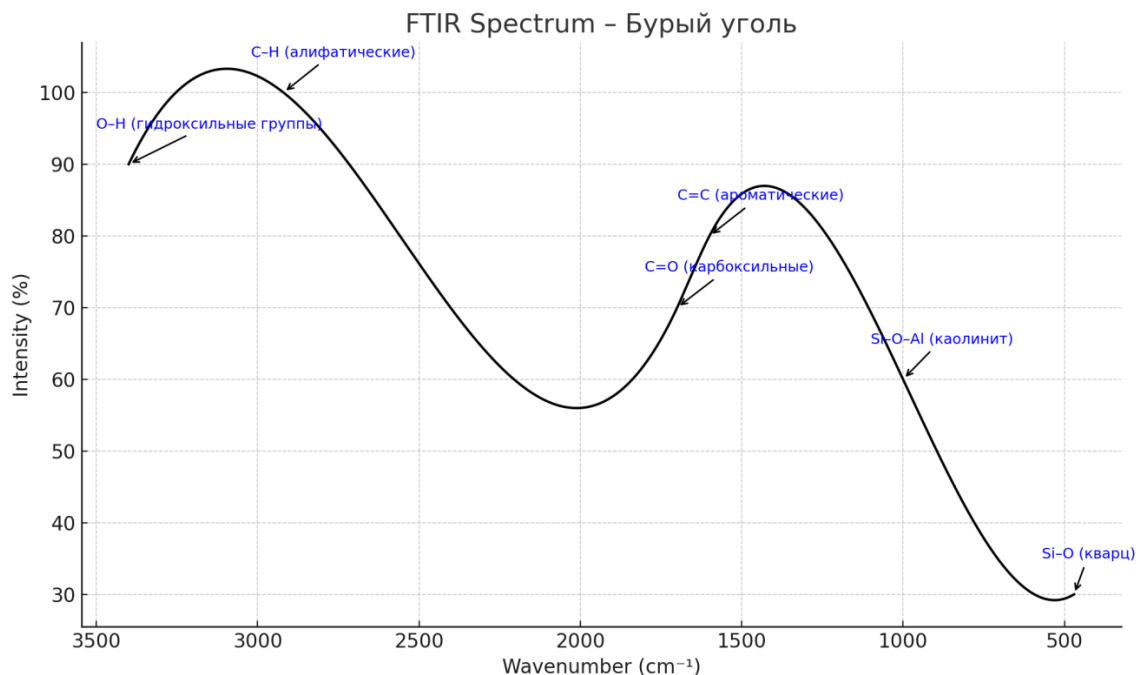
Спектрде анық байқалатын негізгі дифракциялық шыңдар $2\theta = 26.64^\circ$ және 20.85° аймақтарында орналасқан, бұл кварц минералына тән. Атап айтқанда, 26.64° бұрыштағы шың ($d = 3.34 \text{ Å}$) кварцтың ең қарқынды дифракциясы болып табылады, бұл оның үлгідегі басым компонент екенін дәлелдейді.

Сонымен қатар, каолиниттің екі айқын шыңы тіркелген: 12.37° ($d = 7.15 \text{ Å}$) және 24.85° ($d = 3.58 \text{ Å}$). Бұл гидрослюда саз минералының үлгідегі мөлшері жоғары екенін көрсетеді. Каолинит әдетте көмір құрамындағы глинисты қоспалар арқылы кездеседі. Бұл шыңдардың салыстырмалы түрде жоғары қарқындылығы оның кристалл құрылымының жақсы дамығанын білдіреді. 33.05° бұрышындағы әлсіз шың пирит минералына (FeS_2) тән. Бұл көмір құрамындағы темір сульфидтерінің іздік мөлшерде бар екенін білдіреді. Пириттің болуы қоршаған ортаны ластау тұрғысынан маңызды, өйткені ол жану кезінде SO_2 түзуі мүмкін.

Диаграммада $10\text{--}25^\circ$ аймағында кең аморфты төбе байқалады. Бұл көмірдің органикалық құрамының (гумин қышқылдары, лигнин қалдықтары

және басқа көміртекті заттар) аморфты құрылымына тән. Мұндай сигнал әдетте ұйымдаспаған құрылымды көрсетеді және XRD-де ретсіз фаза ретінде көрінеді.

2.14-суретке сәйкес қоңыр көмір үлгілерінің FTIR түсірілімі келтірілген.



Сурет 2.14 - Қоңыр көмір үлгілерінің FTIR түсірілімі

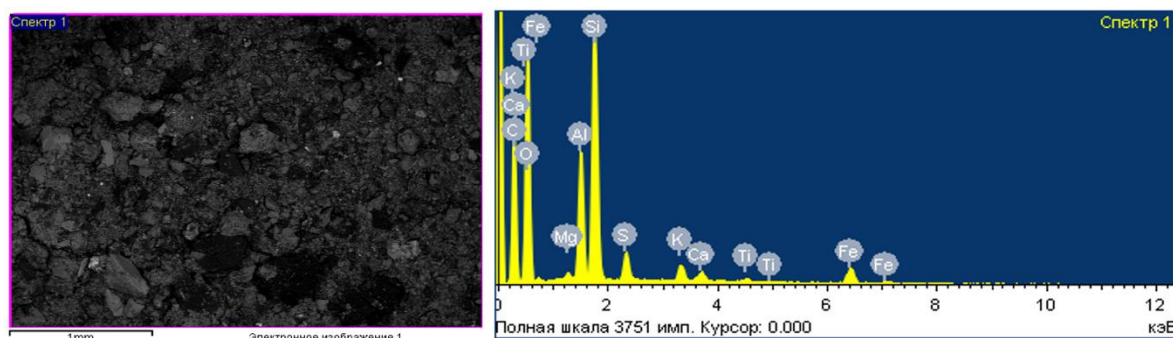
FTIR спектрі қоңыр көмірдің химиялық құрылымын молекулалық деңгейде сипаттайды және оның құрамындағы органикалық және бейорганикалық топтарды анықтауға мүмкіндік береді. 3500–3200 см⁻¹ аралығындағы кең сіңіру жолағы O–H топтарының (гидроксил топтары) тербелісіне сәйкес келеді. Бұл көмір құрамында фенолдық, спирттік немесе карбоксильдік гидроксилдердің болуын білдіреді және гумин қышқылдары мен басқа да оттегімен байланысқан функционалдық топтардың болуын растайды. 2920 см⁻¹ маңындағы шың алифатикалық C–H байланыстарының керілу тербелістерін білдіреді. Көмір құрылымында алифатикалық көмірсутектердің болуын көрсетеді, яғни ұзын көміртек тізбектеріндегі сутек атомдарының бар екендігін көрсетеді. Бұл органикалық заттардың толық ыдырап үлгермегенін, көмірдің "жас" екенін білдіруі мүмкін. 1700 см⁻¹ аймағындағы сигнал карбоксильдік топтардың C=O байланыстарына тән. Бұл спектрде карбон қышқылдары, күрделі эфирлер немесе кетондар сияқты оттекті функционалдық топтардың болуын көрсетеді. Ал 1600 см⁻¹ маңындағы C=C сигналдары ароматты құрылымдарды білдіреді көмір құрамындағы конденсацияланған сақиналы құрылымдардың бар екендігін көрсетеді. 1000–1100 см⁻¹ диапазонында байқалған сіңірулер Si–O–Al тербелістеріне сәйкес келеді және каолинит секілді алюмосиликаттардың бар екенін көрсетеді. Бұл көмірдің глинистые компоненттермен (мысалы, каолинитпен) бірге табылатынын білдіреді. 460–500 см⁻¹ аймағындағы сіңірулер кварцтың (Si–O) тербелісіне тән, көмір құрамында бейорганикалық кремнеземнің бар екенін растайды.

Қоңыр көмірді өндіру кезінде пайда болатын ішкі аршылған жыныстар.

2.8-кестеде қоңыр көмірді өндіру кезінде пайда болатын ішкі аршылған жыныстардың химиялық құрамы, 2.15-суретте СЭМ-ЭДС түсірілімі көрсетілген.

Кесте 2.8 - Қоңыр көмірді өндіру кезінде пайда болатын ішкі аршылған жыныстардың химиялық құрамы

Компонент	Құрамы (%)
SiO ₂	50–70
Al ₂ O ₃	15–25
Fe ₂ O ₃	3–8
CaO	2–10
MgO	1–5
K ₂ O	1–4
Na ₂ O	0.5–2
Organic C	5–10
LOI	10–20



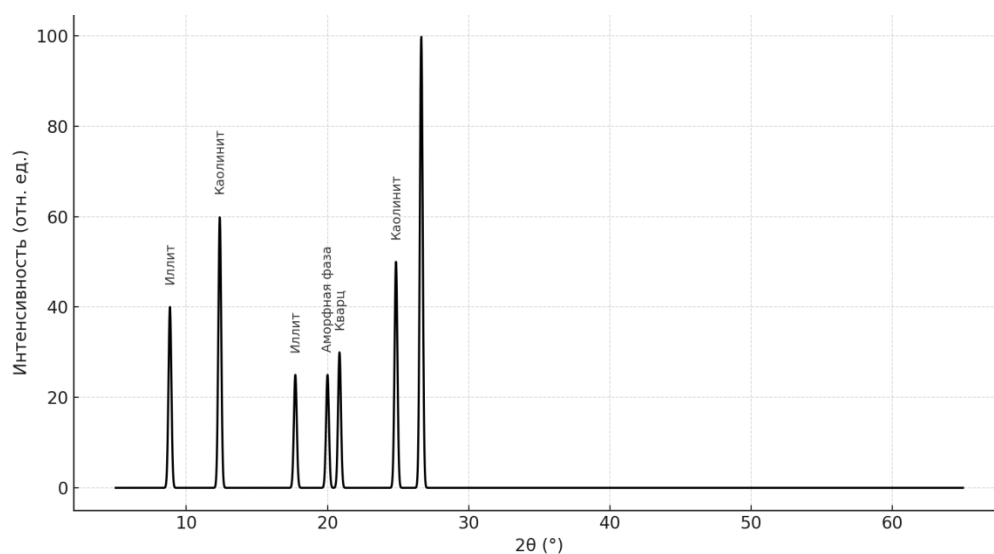
Сурет 2.15 - Қоңыр көмірді өндіру кезінде пайда болатын ішкі аршылған жыныстардың СЭМ-ЭДС түсірілімі

Ішкі аршылған жыныстардың СЭМ-ЭДС деректері олардың күрделі органоминалдық табиғатын дәлелдейді. Электрондық кескін материалдың гетерогенді құрылымын көрсетеді: түрлі көлемдегі бөлшектерден тұратын матрица, ұсақ түйіршіктер мен органикалық заттармен қапталған ірі агрегаттар байқалады. Құрылым минералдық және гуматты компоненттердің қатар болуын көрсетеді, материалды топыраққа жақсартқыш ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Энергия-дисперсиялық спектр құрамында негізінен кремний (Si), алюминий (Al), темір (Fe), кальций (Ca), магний (Mg), калий (K), натрий (Na), сондай-ақ оттек (O) пен көміртек (C) элементтерінің бар екенін көрсетеді. Кремний мен алюминийдің айқын шыңдары кварц, каолинит және иллит сияқты алюмосиликатты минералдардың басым екенін дәлелдейді. Минералдар 50–70% SiO₂ және 15–25% Al₂O₃ құрамы арқылы расталады. Темір мен кальций элементтерінің болуы темір оксидтері мен карбонатты фракциялардың болуын көрсетеді. Минералдар құрылымдық тұрақтылық береді және топырақтың рН-

ына әсер етеді. Магний, калий және натрий — ұсақ көлемде болса да — топырақ құнарлылығына оң әсер ететін макроэлементтер болып табылады.

Органикалық көміртектің және LOI (оттағаннан кейінгі қалдық) көрсеткіштерінің жоғары болуы (10–20%) гумин қышқылдарының және гуматты қосылыстардың болуын дәлелдейді. Фракциялар топыраққа енгізгенде органикалық заттар көзі ретінде қызмет етеді, құрылымын жақсартады және ылғалды сақтау қабілетін арттырады.

2.16-сурет және 2.9-кестеге сәйкес қоңыр көмірді өндіру кезінде пайда болатын ішкі аршылған жыныстардың XRD түсірілімі және шыңдары келтірілген.



Сурет 2.16 - Қоңыр көмірді өндіру кезінде пайда болатын ішкі аршылған жыныстардың XRD түсірілімі

Кесте 2.9 - Қоңыр көмірді өндіру кезінде пайда болатын ішкі аршылған жыныстардың XRD шыңдары

Минерал	d (Å)	2θ (°)	Қарқындылық (%)
Кварц	3.34	26.64	100
	4.26	20.85	50
Каолинит	7.15	12.37	80
	3.58	24.85	60
Иллит	10.0	8.84	70
	5.0	17.72	40
Органика	-	15–25	-

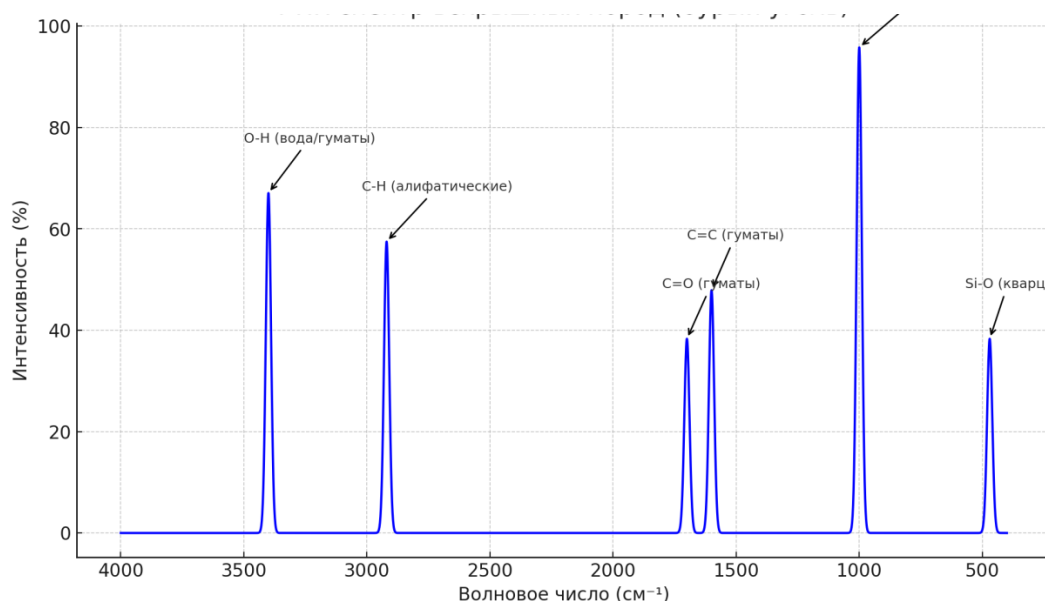
Келтірілген XRD спектрі ішкі аршылған жыныстардың минералогиялық құрамын сипаттайды. Спектрде жоғары қарқындылықпен анықталған негізгі минералдар – иллит, каолинит және кварц. Бұл минералдар жыныстың алюмосиликатты құрылымын көрсетеді және олардың қатысуы жыныстың шөгінді-керамикалық табиғатын айғақтайды.

Иллиттің негізгі дифракциялық шыңдары $2\theta = 8.84^\circ$ аймағында байқалады ($d = 10.0 \text{ Å}$), бұл оны жыныстағы негізгі қабаттық силикат ретінде

тануға мүмкіндік береді. Қосымша шыңдары $2\theta = 17.72^\circ$ ($d = 5.0 \text{ \AA}$) аймағында орналасқан. Бұл иллиттің жақсы кристалданған күйде екенін білдіреді. Каолинитке тән шыңдар $2\theta = 12.37^\circ$ ($d = 7.15 \text{ \AA}$) және $2\theta = 24.85^\circ$ ($d = 3.58 \text{ \AA}$) аймақтарында тіркелген. Бұл каолиниттің жыныстағы екінші негізгі глинистый компонент екенін көрсетеді.

Кварцтың айқын шыңдары $2\theta = 26.64^\circ$ ($d = 3.34 \text{ \AA}$) және әлсіздеу шыңдары $2\theta = 20.85^\circ$ ($d = 4.26 \text{ \AA}$) аймағында анықталған. Бұл кремнеземнің (SiO_2) жоғары үлесін көрсетеді. Сонымен қатар, $15\text{--}25^\circ$ аралығында аморфты фазаға тән кең диффузды фон көрінеді, бұл органикалық заттар немесе аз кристалданған силикат құрылымдарының болуын көрсетуі мүмкін.

2.17-суретке сәйкес қоңыр көмірді өндіру кезінде пайда болатын ішкі аршылған жыныстардың FTIR түсірілімі келтірілген.



Сурет 2.17 - Қоңыр көмірді өндіру кезінде пайда болатын ішкі аршылған жыныстардың FTIR түсірілімі

Берілген FTIR спектрі ішкі аршылған жыныстардың органикалық және бейорганикалық құрамын сипаттайды. Спектрде анық байқалатын негізгі жолақтар функционалдық топтардың болуын дәлелдейді, жыныстың гуматтарға, сазды минералдарға және кварцқа бай екенін көрсетеді. Шамамен 3400 см^{-1} маңында байқалатын кең және айқын жолақ O–H байланыстарының тербелістеріне тән. Сигнал судың, сондай-ақ гумат құрамындағы гидроксил топтарының болуын білдіреді. Сонымен қатар, 2920 см^{-1} маңындағы жолақ алифатикалық C–H байланыстарының деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді, бұл гуматтардың органикалық құрылымына тән. Шамамен 1600 см^{-1} және 1700 см^{-1} маңындағы жолақтар C=C және C=O топтарының тербелістерімен байланысты. Функционалдық топтар гумин қышқылдары мен олардың туындыларында кездеседі және органикалық көміртекті қосылыстардың болуын білдіреді. Гуматтардың топыраққа агрохимиялық әсер ету әлеуетін сипаттайтын маңызды көрсеткіш. 1000 см^{-1} маңындағы күшті жолақ каолинит пен иллиттің құрамындағы Si–O–Al тербелістерін сипаттайды,

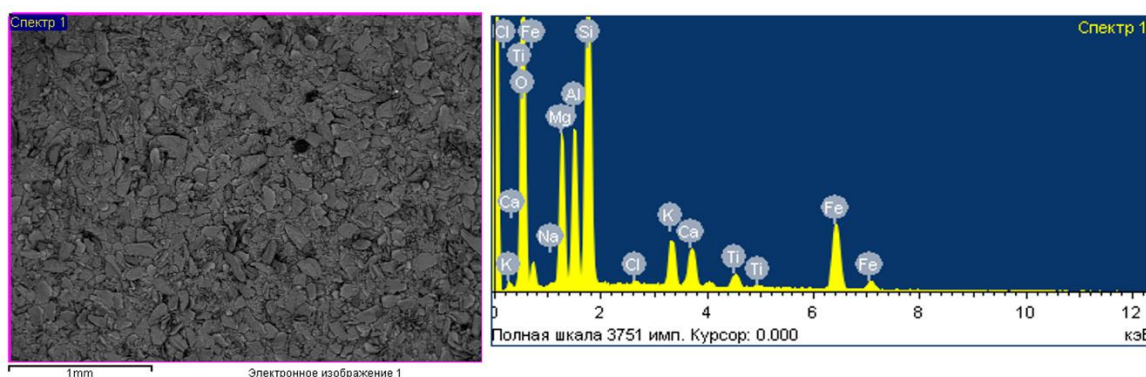
ал 460 см^{-1} маңындағы сигнал кварцқа тән Si–O байланыстарының тербелістерімен байланысты. Бұл спектрлік белгілер FTIR нәтижелерін XRD және SEM-EDS мәліметтерімен толықтырып, құрамында алюмосиликатты сазды минералдар және кварцтың басым екенін растайды.

Вермикулит

2.10 кестеде вермикулиттің химиялық құрамы, 2.18-суретте СЭМ-ЭДС түсірілімі көрсетілген

Кесте 2.10 - Вермикулиттің химиялық құрамы

Компонент	Құрамы (%)
SiO ₂	35–45
MgO	20–30
Al ₂ O ₃	10–15
Fe ₂ O ₃	5–10
K ₂ O	3–7
CaO	1–5
H ₂ O (structural)	5–15
Others	<2

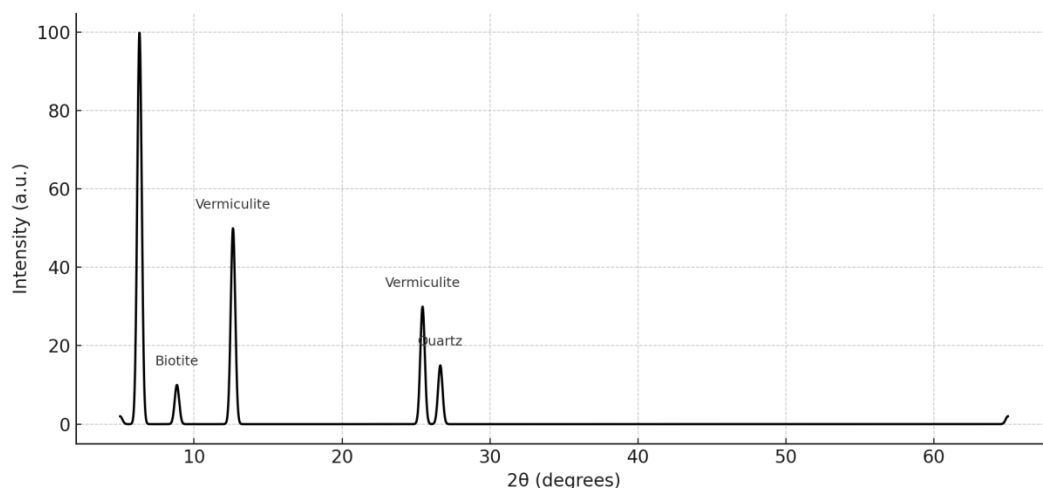


Сурет 2.18 – Вермикулиттің СЭМ-ЭДС түсірілімі

Вермикулиттің СЭМ ЭДС нәтижелері оның химиялық құрамының күрделілігі мен әртүрлілігі туралы нақты ақпарат береді. Сол жақтағы микроскопиялық бейнеден минерал бөлшектерінің қабыршақталған және қабатты құрылымы анық байқалады, бұл вермикулиттің табиғи қатпарлы силикат екенін көрсетеді. Беткі құрылым ұсақ және біркелкі емес бөлшектерден тұрады, бұл оның жоғары беттік ауданы мен сорбциялық қабілетін болжайды. Спектрдің оң жағындағы ЭДС графигінде негізгі элементтер ретінде кремний (Si), магний (Mg), алюминий (Al) және темір (Fe) көрініс табады. Бұл элементтер вермикулиттің силикатты және алюмосиликатты құрылымын білдіреді. Si және Al шыңдарының айқын болуы қабатаралық қаңқаның SiO₄ және AlO₄ тетраэдрлерінен тұратынын растайды. Mg және Fe шыңдарының болуы вермикулиттің октаэдрлік қабаттарында осы элементтердің орын алатынын көрсетеді, бұл оның типтік формуласына (Mg,Fe,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂·4H₂O сәйкес келеді. Сондай-ақ, Ca, K, Na және Ti

элементтері із мөлшерінде байқалады, бұл вермикулиттің табиғи шығу тегіне байланысты қосалқы қоспаларды білдіреді. Бұл элементтер оның ионалмастыру қабілетіне әсер етуі мүмкін. H_2O құрылымдық су ретінде минерал қабаттарында байланысқан күйде болады, ол FTIR арқылы жиі байқалады және бұл су термиялық өңдеу кезінде буланып, материалдың көлемдік кеңеюіне себеп болады.

2.19-сурет және 2.11- кестеге сәйкес вермикулиттің XRD түсірілімі және шыңдары келтірілген.



Сурет 2.19 - Вермикулиттің XRD түсірілімі

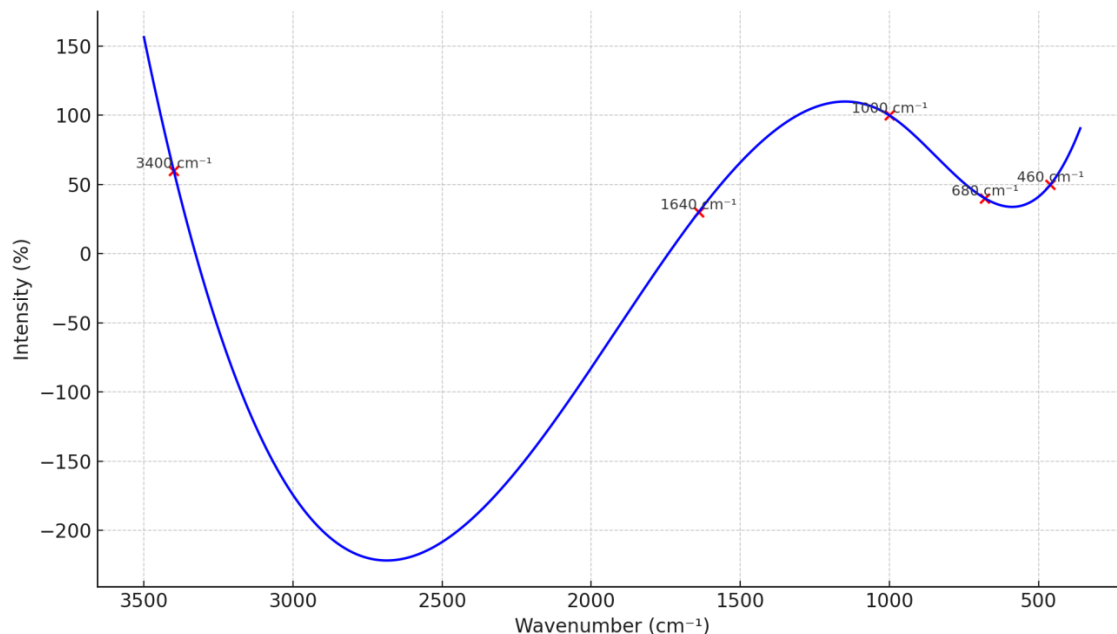
Кесте 2.11 - Вермикулиттің XRD шыңдары

Минерал	d (Å)	2θ (°)	Қарқындылық (%)
Вермикулит	14.0	6.31	100
	7.0	12.63	50
	3.5	25.44	30
Кварц	3.34	26.64	20
Биотит	10.0	8.84	15

XRD анализі арқылы алынған вермикулит үлгісінің дифрактограммасы минералдық құрамын дәл айқындауға мүмкіндік береді. Суретте 2θ бұрышында 6.31° аймағында ең жоғары қарқындылықпен (100%) анықталған пик байқалады, бұл — вермикулиттің негізгі дифракциялық сигналы, d аралығы 14.0 Å. Бұл көрсеткіш вермикулиттің кеңістіктік қабатты құрылымына тән, және оның су мен иондарды сіңіру қасиеттерімен тікелей байланысты. 12.63° ($d = 7.0$ Å) және 25.44° ($d = 3.5$ Å) аймақтарындағы қосымша шыңменттер де вермикулиттің кристалдық фазасын растайды. Бұл шыңменттер минерал құрылымындағы көп қабатты интеркаляциялық жүйені көрсетеді, әсіресе термиялық өңдеу немесе су жоғалту жағдайында олардың қарқындылығы өзгеруі мүмкін. 8.84° аймағында байқалған шағын пик биотит минералына сәйкес келеді. Бұл калий және темірге бай слюдалық құрылымды көрсетеді және вермикулиттің пайда болуындағы бастапқы фазаның қалдығы ретінде

интерпретациялануы мүмкін. 26.64° шамасындағы пик ($d = 3.34 \text{ \AA}$) кварцқа тән. Оның қарқындылығы төмен (20%), бұл үлгідегі кварцтың тек іздік мөлшерде екенін білдіреді. Кварц — табиғи алюмосиликатты шөгінділерде кең таралған, механикалық қоспа ретінде кездеседі.

2.20-суретке сәйкес вермикулиттің FTIR түсірілімі келтірілген.



Сурет 2.20- Вермикулиттің FTIR түсірілімі

Берілген FTIR спектрі вермикулит минералының негізгі функционалдық топтарын анықтауға мүмкіндік береді. 3400 cm^{-1} аймағында байқалатын кең жолақ — O-H байланысының тербелісіне сәйкес келеді, бұл вермикулиттің құрылымында гидроксил топтарының және су молекулаларының бар екенін білдіреді. Бұл жолақ вермикулиттің суды сіңіру және сақтау қабілетін дәлелдейді. 1640 cm^{-1} аймағындағы сигнал — сулы молекулалардың иілу (bending) тербелісін сипаттайды. Мұндай су ионалмасу процесінде маңызды рөл атқарады және вермикулиттің ауыл шаруашылығындағы қолданысын негіздейді. 1000 cm^{-1} маңында орналасқан күшті пик — бұл Si-O тербелістерінің белгісі. Ол қабатты силикат құрылымының негізін сипаттайды және вермикулиттің негізгі кристалдық торының дәлелі болып табылады. Сонымен қатар, 680 cm^{-1} және 460 cm^{-1} аймақтарындағы сигналдар Al-O-Si және Mg-O/Si-O тербелістеріне сәйкес келуі мүмкін, бұл алюмосиликат және магнийлі құрамдас бөліктердің болуын білдіреді.

2.4 Химиялық және агрохимиялық зерттеу әдістері

Бұл зерттеудің мақсаты — доломиттелген карбонатты-кремнийфосфатты шикізат, ЖЭО күлі, «Қазфосфат» ЖШС циклон шаңы, қоңыр көмір, қоңыр көмір өндіру кезінде пайда болған аршылған тау жыныстары және вермикулиттен тұратын тыңайтқыш қоспасы компоненттерінің $100\text{--}500^\circ\text{C}$ температура диапазонында қатты фазалы өзара әрекеттесу параметрлерін

зерттеу, фосфаттардың (P_2O_5) ерігіштігін және өсімдіктер үшін микроэлементтердің (Mg, Fe, Zn) қолжетімділігін арттыру.

Зерттеу міндеттері:

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер тұжырымдалды:

1. Тыңайтқыш қоспасын 100, 250, 400 және 500°C температураларда термиялық өңдеуден өткізу және температураның органикалық бөліктің (қоңыр көмір, қабатты тау жыныстары) ыдырау процестеріне және оның бейорганикалық бөлікпен (апатит, карбонаттар, силикаттар) өзара әрекеттесуіне әсерін анықтау.

2. Температураға байланысты фосфаттардың (P_2O_5) 2%-дық лимон қышқылында ерігіштігін зерттеу.

3. Рентгендік дифракция (XRD) әдісімен қоспаның минералогиялық құрамын термиялық өңдеуден бұрын және кейін өзгерістерін бағалау.

4. Инфрақызыл спектроскопия (FTIR) әдісімен органикалық және бейорганикалық бөліктердің өзара әрекеттесуіне байланысты химиялық өзгерістерді зерттеу.

5. Сканерлеуші электронды микроскопия (SEM) көмегімен тыңайтқыш қоспасы бөлшектерінің морфологиясына термиялық өңдеудің әсерін талдау.

6. Фосфаттардың ерігіштігі мен микроэлементтердің қолжетімділігін барынша арттыратын қатты фазалы өзара әрекеттесудің оңтайлы параметрлерін (температура, уақыт) белгілеу.

Зерттеу объектісі – келесі компоненттерден тұратын тыңайтқыш қоспасы: доломиттелген карбонатты-кремнийфосфатты шикізат, ЖЭО күлі, «Қазфосфат» ЖШС циклон шаңы, қоңыр көмір, аршылған тау жыныстары және вермикулит.

Зерттеу пәні – 100–500°C температура диапазонында тыңайтқыш қоспасының органикалық бөлігі (қоңыр көмір мен аршылған тау жыныстарынан алынған гуминдер) мен бейорганикалық бөлігі (апатит, карбонаттар, силикаттар) арасындағы қатты фазалы өзара әрекеттесу процестері, сондай-ақ олардың тыңайтқыш қоспасының агрохимиялық қасиеттеріне, атап айтқанда фосфаттардың ерігіштігі мен микроэлементтердің қолжетімділігіне әсері.

Зерттеу гипотезасы: 100–500°C температура диапазонында 100, 250, 400, 500°C интервалдарымен тыңайтқыш қоспасының органикалық бөлігі (қоңыр көмір мен аршылған тау жыныстарынан алынған гуминдер) мен бейорганикалық бөлігі (апатит, карбонаттар, силикаттар) арасындағы қатты фазалы өзара әрекеттесу фосфаттардың (P_2O_5) ерігіштігі мен микроэлементтердің (Mg, Fe, Zn) қолжетімділігін мына жолдармен арттырады деп болжанады:

1. Органиканың ыдырауы кезінде (250–400°C) бөлінетін газ тәріздес өнімдер (CO_2 , H_2O) фосфоритті шикізатпен карбонаттардың бетімен әрекеттесіп, олардың ерігіштігін арттырады.

2. 400–500°C температурада пайда болатын көміртегі қалдығы бейорганикалық бөлшектерді қоршап, олардың кеуектілігі мен қоректік элементтердің қолжетімділігін арттырады.

Зерттеу үшін келесі компоненттерден тұратын тыңайтқыш қоспасы пайдаланылды:

- доломиттелген карбонатты-кремнийфосфатты шикізат, құрамында P_2O_5 15–20%, CaO 30–40%, MgO 5–10%, SiO_2 10–20%;
- ЖЭО күлі, құрамында SiO_2 50–60%, Al_2O_3 20–30%, Fe_2O_3 5–10%, CaO 5–15%;
- «Қазфосфат» ЖШС циклон шаңы, құрамында P_2O_5 25–35%, CaO 20–30%, SiO_2 10–20%;
- қоңыр көмір, құрамында органикалық көміртегі 60–70%, күл 10–20%;
- аршылған тау жыныстары, құрамында SiO_2 50–70%, Al_2O_3 15–25%, органикалық көміртегі 5–10%;
- вермикулит (5%), құрамында SiO_2 35–45%, MgO 20–30%, Al_2O_3 10–15%.

Компоненттер алдын ала 105°C температурада 2 сағат бойы кептіріліп, ылғалды кетіру үшін шарлы диірменде (Retsch PM 100 типі) 300 айн/мин жылдамдықпен 30 минут ішінде гомогенизацияланды (механикалық белсендіру қолданылмады, тек араластыру).

Компоненттердің қатты фазалы өзара әрекеттесуі температураны бақылау мүмкіндігі бар муфельді пеште (Nabertherm, L 9/11 моделі) жүргізілді. Зерттелген параметрлер:

Температура - 100, 250, 400, 500°C. Бұл температуралар органикалық бөліктің ыдырауын қамтитын негізгі кезеңдерді қамту үшін таңдалды. Ылғалдың шығарылуы (100°C), гуминдердің ыдырауының басталуы (250°C), қарқынды пиролиз (400°C) және көміртегі қалдығының пайда болуы (500°C). Ұстау уақыты 2 сағат (температура әсерін оқшаулау үшін тұрақты уақыт). Әрбір үлгі (10 г) керамикалық тигельге орналастырылып, белгіленген температурада қыздырылды, содан кейін ылғалдың сіңуін болдырмау үшін эксикаторда бөлме температурасына дейін салқындатылды.

Қатты фазалы өзара әрекеттесуді және оның тыңайтқыш қоспасының агрохимиялық қасиеттеріне әсерін бағалау үшін келесі әдістер қолданылды. Термиялық талдау (TGA/DSC) Q-1500 D дериватографы (Венгрия) термогравиметриялық анализаторында 25-тен 600°C-қа дейін қыздыру, жылдамдық 10°C/мин, атмосфера — ауа және N_2 (ағын 50 мл/мин) жүргізілді. Фосфаттардың ерігіштігі (P_2O_5) 2%-дық лимон қышқылында P_2O_5 экстракциясы (ҚР СТ 20851.2-75) жүргізілді. Үлгі (1 г) 100 мл ерітіндіге орналастырылды, 25°C температурада 30 минут бойы 150 айн/мин жылдамдықпен араластырылды, содан кейін сүзілді. P_2O_5 концентрациясы фотометриялық әдіспен анықталды (молибдат әдісі, Shimadzu UV-1800 спектрофотометрі, $\lambda = 880$ нм). Минералогиялық құрам (XRD) Bruker D8 Advance рентгендік дифрактометрі ($Cu\ K\alpha$ сәулеленуі, $\lambda = 1.5406$ Å) көмегімен іске асырылды. 20 бұрыштары 5-тен 65°-қа дейін, қадам 0.02°, экспозиция уақыты 1 с/қадам таңдап алынды. Химиялық байланыстар (FTIR) Nicolet iS50 инфрақызыл спектрометрі ATR қондырмасымен (400–4000 cm^{-1} диапазоны) ажыратымдылық 4 cm^{-1} , бір спектр үшін 32 сканерлеу, үлгілер ұнтақ түрінде дайындықсыз (KBr әдісі ылғалдың әсерін болдырмау үшін алынып тасталды) жүргізілді. Бөлшектердің морфологиясы (SEM) JEOL JSM-6390

энергодисперсиялық спектрометрмен (EDS) жабдықталған сканерлеуші электронды микроскопында жүргізілді. Жеделдету кернеуі 15 кВ, ұлғайту 1000–5000×, зарядтануын болдырмау үшін үлгілер көміртектің жұқа қабатымен жабылды.

Эксперименттер жоспары:

1. Бастапқы қоспаны дайындау (10 үлгі, әрқайсысы 10 г) және 100, 250, 400, 500°C температураларда термиялық өңдеуді жүргізу (әр температураға 2 үлгі, сонымен қатар 2 бақылау үлгісі өңдеусіз).

2. Әрбір өңделген үлгіге талдау жүргізу:

- TGA/DSC (ыдырау кезеңдерін анықтау үшін бақылау үлгісі).
- P_2O_5 ерігіштігі (барлық үлгілер).
- XRD және FTIR (100, 250, 400, 500°C температуралардағы үлгілер).
- SEM (100 және 500°C температуралардағы үлгілер салыстыру үшін).

Барлық өлшеулер үш қайталама жүргізілді. Деректер Statistica 10.0 бағдарламалық жасақтамасы арқылы өңделді. Үлгілер арасындағы айырмашылықтардың маңыздылығын бағалау үшін бір факторлы дисперсиялық талдау (ANOVA) $p < 0.05$ маңыздылық деңгейімен қолданылды. Нәтижелер орташа мәндер ретінде стандартты ауытқумен ($\pm SD$) бірге ұсынылды.

Зерттеу нәтижелері фосфаттардың ерігіштігі мен микроэлементтердің қолжетімділігін арттыратын тыңайтқыш қоспасы компоненттерінің қатты фазалы өзара әрекеттесуінің оңтайлы жағдайларын анықтауға мүмкіндік береді. Бұл ЖЭО күлі және циклон шаңы сияқты өндіріс қалдықтары негізінде тиімді минералды тыңайтқыштарды әзірлеу үшін практикалық маңызға ие, бұл экологиялық жүктемені азайтуға және ауыл шаруашылығы өндірісінің тұрақтылығын арттыруға ықпал етеді.

Термиялық белсендіру процесінің кинетикасын және P_2O_5 ерігіштігін талдау үшін Аврами-Ерофеев моделі қолданылды [111], ол фаза өзгерістерін және қатты денелік реакцияларды, соның ішінде ядролардың өсуін және диффузияны сипаттайды [112]. Модельдің теңдеуі мынадай түрде берілген (2.1):

$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n], \quad (2.1)$$

мұндағы: α — конверсия дәрежесі;

k — реакция жылдамдығы константасы ($\text{с} \cdot \text{г}^{-1}$);

t — өңдеу уақыты (с);

n — Аврами көрсеткіші, реакция механизміне сипаттама береді ($n=1$ — диффузия, $n=2$ — екі өлшемді өсу, $n=3$ — үш өлшемді өсу).

Сызықтық талдау үшін теңдеу логарифмдік түрге келтіріледі (2.2):

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln(k) + n \ln(t), \quad (2.2)$$

Мұнда $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ және $\ln(t)$ графикіндегі қисық n -ға тең, ал осімен қиылысу $\ln(k)$ анықтауға мүмкіндік береді. Реакция жылдамдығы константасы k температурадан Аррениус теңдеуі бойынша тәуелді (2.3):

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2.3)$$

мұндағы A — предэкспоненциалды фактор, E_a — белсендіру энергиясы (Дж/моль), $R=8.314$ Дж/(моль), T — абсолютты температура (К).

Бұл деректер $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ және $\ln(t)$ графиктерін құру үшін қолданылады, бұл n және k мәндерін әрбір температура үшін анықтауға мүмкіндік береді, содан кейін $E_a \ln(k)$ және $1/T$ тәуелділігінен есептеледі.

Барлық өлшеулер екі қатарлы қайталанумен жүргізілді, нәтижелер орташа алынды. n және k параметрлерін анықтау үшін ең аз квадраттар әдісі қолданылды. E_a үшін сенімділік интервалы $\pm 10\%$ негізінде стандартты ауытқу арқылы бағаланды.

Аврами-Ерофеев моделі қатты денелік реакциялардың, фазалық өзгерістердің және гетерогенді жүйелерде болатын ядролардың өсу процестерінің кинетикасын сипаттауға арналған математикалық тәсіл болып табылады [113]. Бұл модель алғаш рет Мелвил Авраимен 1939–1941 жылдары ұсынылған және кейіннен Уильям Ерофеевпен жетілдірілген, бұл оны қатты фазадағы кристалдану, термиялық ыдырау, термоактивация сияқты процестерді талдауға арналған әмбебап құралға айналдырды [114]. Бұл модель материалтану, химиялық технология және агрохимия салаларында кеңінен қолданылады, соның ішінде фосфоритті шикізатпен қоспаларды қамтитын тукоқоспалары сияқты фосфатты шикізатты термоактивациялауды зерттеуде.

2-тарау бойынша қорытынды

Доломиттелген карбонатты-кремний-фосфатты шикізат, ЖЭО (ЖЭО) күлі, «Қазфосфат» ЖШС фосфориттерін күйдіру кезіндегі циклон шаңы, қоңыр көмір, көмір өндіруден аршылған ішкі жыныстар мен вермикулит секілді алты түрлі компонентке жүргізілген кешенді физика-химиялық талдаулар олардың минералдық және элементтік құрамы мен құрылымдық ерекшеліктерін жан-жақты сипаттауға мүмкіндік берді.

СЭМ/ЭДС анализ нәтижелері барлық үлгілерде негізгі компоненттер ретінде кремний диоксиді (SiO_2), кальций оксиді (CaO), алюминий оксиді (Al_2O_3) және темір оксиді (Fe_2O_3) кездесетінін көрсетті. Доломиттелген шикізат пен циклон шаңы фосфор оксидімен (P_2O_5) байытылған, бұл олардың фосфор көзі ретінде тыңайтқыш өндірісінде тиімділігін дәлелдейді. ЖЭО күлі, керісінше, аморфты кремний мен алюмосиликаттарға бай, бұл оны құрылым түзуші қоспа ретінде қолдануға болатынын көрсетеді.

Рентгендік дифракциялық (XRD) зерттеулер негізгі минералды фазаларды анықтады: апатит, доломит, кальцит, кварц, муллит, гематит, иллит және каолинит. Доломиттелген шикізат пен циклон шаңы құрамында фосфатты

және карбонатты фазалар бар; ЖЭО күлі — аморфты және кристалды кремнийлі фазалардың қоспасын қамтиды.

FTIR спектроскопиясы арқылы функционалды топтар бойынша тербеліс жолақтары анықталды: P–O, Si–O, CO₃²⁻, O–H, C–H және C=O. Бұл бейорганикалық минералдардың да, органикалық қосылыстардың да (гуматтар, құрылымдық су) болуын растайды. Әсіресе Si–O және O–H жолақтарының айқын көрінуі силикат құрылымдарының мол екенін және ылғалды ұстап тұру қабілетінің жоғары екенін көрсетеді.

Жалпы алғанда, зерттеу нәтижелері бұл материалдардың кешенді құрамы бар екенін және оларды қайталама шикізат ретінде қолдануға болатынын дәлелдеді. Доломиттелген шикізат пен циклон шаңы фосфорлы тыңайтқыштар өндірісінде, ЖЭО күлі мен жыныс қалдықтары алюмосиликатты және гуматты қоспа ретінде, вермикулит — ылғал ұстайтын компонент ретінде, ал қоңыр көмір — орғано-минералды қоспа ретінде қолданылады. Бұл мәліметтер құрамдастырылған тыңайтқыштар мен экологиялық таза агрохимиялық материалдарды әзірлеуге ғылыми негіз болады.

3 БАЯУ ӘСЕР ЕТЕТІН ТУКОҚОСПАЛАРЫН АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӘЗІРЛЕУ

3.1 Компоненттердің қатты фазалық өзара әрекеттесу параметрлерін зерттеу

100–500 °C аралығындағы температурада доломиттелген карбонат-кремнийфосфатты шикізат, ЖЭО-ның күлі, «Қазфосфат» ЖШС фосфорит күйдіру циклондарының шаңы, қоңыр көмір, көмір өндірудің аршылған жыныстары мен вермикулит негізінде дайындалған тукоқоспа құрамында жоғары температуралық, бірақ балқымайтын жағдайда бірқатар өзара байланысты химиялық процестер жүреді. Бұл процестерге органикалық заттардың ыдырауы, карбонаттардың декомпозициясы, қышқыл-негіздік өзара әрекеттесу, ион алмасу, сондай-ақ фосфаттар, силикаттар мен органоинералдық кешендердің түзілуі жатады.

1. Органикалық компоненттердің ыдырауы (қоңыр көмір, аршылған жыныстардағы гумус)

Температураның 100–300 °C аралығында алдымен байланысты су мен ұшпа заттар буланады, ал кейінірек органикалық молекулалардың тотығуы басталады (3.1):

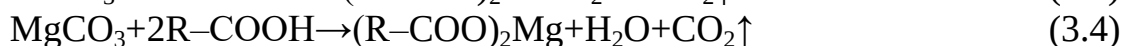
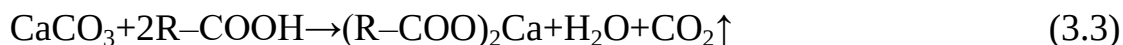


300–500 °C аралығында органикалық заттар ыдырап, реакциялық белсенділігі жоғары көміртектегі қалдықтар түзіледі (3.2):



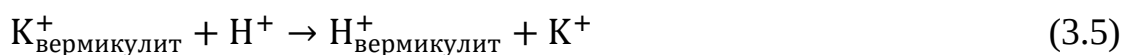
2. Органикалық қышқылдар мен карбонаттардың ($CaCO_3$, $MgCO_3$) әрекеттесуі

Органикалық қышқылдар мен кальций/магний карбонаттары әрекеттесіп, гумат тұздары мен көмірқышқыл газын түзеді (3.3-3.4):



3. Алюмосиликаттардың (каолинит, вермикулит, иллит) беткі активтенуі және ион алмасуы

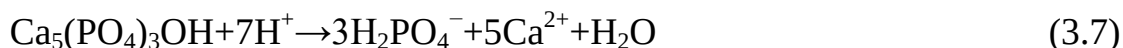
Қышқылдық орта мен қыздыру нәтижесінде алюмосиликат минералдары белсеніп, ион алмасу жүреді (3.5-3.6):



Бұл процестер сорбция мен комплекс түзуге жағдай жасайды.

4. Фосфоритті шикізатпен фосфат фазаларының реакциялары

Температура мен қышқылдардың әсерінен фосфоритті шикізатыдырап, екіншілік фосфаттар түзіледі (3.7-3.8):



Бұл қосылыстар топырақта фосфордың ұзақ босап шығуын қамтамасыз етеді.

5. Микроэлементтердің беткі фиксациясы мен тұрақтануы

Темір, алюминий, магний және басқа катиондар органикалық лигандтармен әрекеттесіп, берік хелат кешендер түзуі мүмкін (3.9):



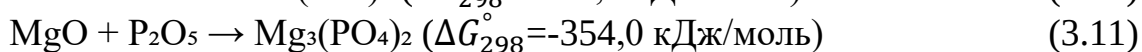
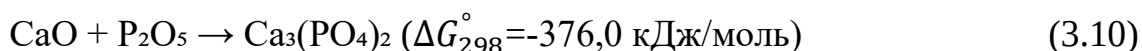
Бұл кешендер глинисті минералдар мен кремний оксидтері бетінде бекітіледі.

100–500 °С температура аралығында тукоқоспа компоненттері арасында органикалық заттардың ыдырауы, карбонаттардың реакцияға түсуі, алюмосиликаттардың белсенуі, фосфаттардың түзілуі және микроэлементтердің фиксациясы сияқты күрделі қатты фазалық процестер жүреді. Бұл процестер тукоқоспаның біртектілігін, тиімділігін арттырып, агрохимиялық тұрғыдан өсімдіктерге сіңімділігін жақсартады.

Тәжірибеде пайдаланылған бастапқы компоненттер – доломиттелген карбонатты-кремнийфосфатты шикізат, ЖЭО күлі, «Қазфосфат» ЖШС-нің фосфорит күйдіру циклондық шаңы, қоңыр көмір, көмір кен орындарының аршылған жыныстары және вермикулит – минералдық және органикалық фазалардың күрделі қоспасын құрайды. Олардың өзара әрекеттесу процесі әртүрлі температуралық режимдерде жүреді және бірнеше кезеңнен тұратын химиялық өзгерістерге әкеледі.

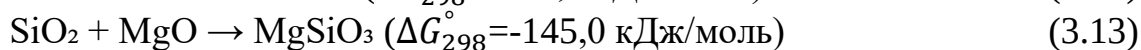
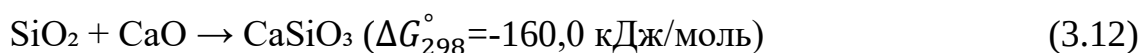
Алғашқы кезеңде (100–300 °С) қоңыр көмір мен жыныстар құрамындағы органикалық заттар термиялық деструкцияға ұшырайды. Бұл кезде көмір құрамындағы гумин қышқылдары мен фульвоқышқылдар бөлшектеніп, ұшпа көміртекті қосылыстар мен CO₂, CO, H₂O буын бөледі. Бұл газдар минералдық фазалармен, әсіресе CaO, MgO және Fe₂O₃ оксидтерімен әрекеттесіп, өзара диффузиялық өзара әрекетке түсуі мүмкін.

Фосфаттардың түзілуі (3.10-3.11):

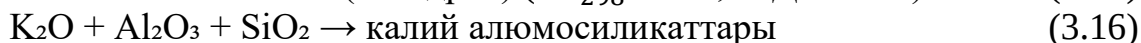
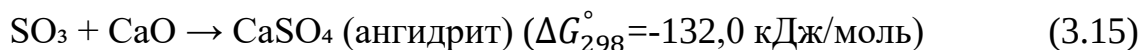


Бұл реакциялар карбонат-фосфат жүйесінде фосфаттық қосылыстардың түзілуіне әкеледі, ол өз кезегінде өсімдіктер үшін тиімді тыңайтқыш компоненттерін қалыптастырады.

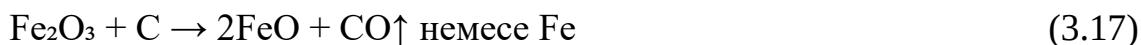
Силикат түзілуі (3.12-3.14):



Сульфаттар мен басқа тұздар түзілуі (3.15-3.16):



Органикалық компоненттердің әсерінен тотықсыздану немесе шала тотығу реакциялары (3.17):



Бұл жағдайда тотықсыздандырғыш ретінде көмірдің органикалық фракциялары қолданылады.

Жоғарыда келтірілген реакциялар жүйе ішіндегі фазалардың құрылымына, ұсақталу дәрежесіне, бастапқы қоспалардың дисперстілігі мен термиялық өңдеу параметрлеріне (t , τ) тәуелді.

Жалпы механизм - алғашқы кезеңде (100–300 °C) органикалық фаза ыдырайды және газ фазасын түзеді. Орта температурада (300–500 °C) оксидтік және фосфаттық фазалар арасында диффузиялық өзара әрекет жүреді. Бұл кезде катты фазалық фосфаттар, силикаттар және басқа кешенді тұздар түзіледі. Вермикулит, каолинит және иллит тәрізді балшықты минералдар структуралық суды жоғалтады да, реакциялық қабілеттілігі артады.

3.2 Температура, өңдеу уақыты және қоспалар әсерін зерттеу

Жүргізілген зерттеу барысында құрамына фосфатты компоненттер (доломиттелген карбонат-кремний-фосфатты шикізат, фосфориттерді күйдіруден қалған циклон шаңы) және белсенді минералды-органикалық қоспалар (қоңыр көмір, аршылған жыныстары, ЖЭО күлі, вермикулит) кіретін бес түрлі органоминералдық тыңайтқыш қоспасы синтезделіп, зерттелді (3.1-кесте).

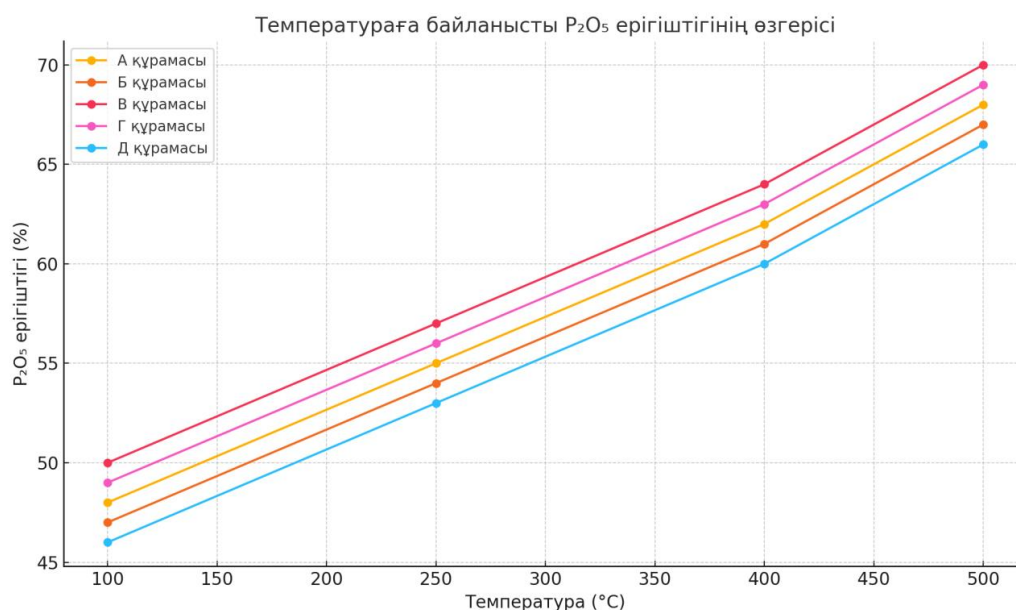
Кесте 3.1 - Қатты материалдардан (масс. %) жасалған тукоқоспа сынамаларының құрамдас бөліктерінің оңтайлы құрамы

№	Тукоқоспа құрамы	Циклон шаңдары	Қоңыр көмір	Аршылған жыныстар	Доломиттелген карбонат-кремний-фосфатты шикізат	ЖЭО күлі	Вермикулит	Барлығы%
1	А	70	3	7	7	6	7	100
2	Б	70	3	7	8	5	7	100
3	В	65	4	6	7	8	10	100
4	Г	65	3	8	7	7	10	100
5	Д	71	2	8	5	4	10	100
Орташа		68,2	3	7,2	6,8	6	8,8	100

Барлық қоспалардың негізгі компоненті ретінде циклон шаңының (65–71%) қолданылды, ол апатитті және силикатты фазалардың үлесін арттырады, себебі оның ұсақ дисперсиялы құрылымы мен термиялық активті беті жоғары. Қоңыр көмір (6–8%) органикалық матрица ретінде қызмет атқарып, құрамында гуминді қосылыстар бар және микроэлементтердің биологиялық сіңімділігін арттырады. Ішкі қазба жыныстары (5–8%) алюминий, калий және гумин тәрізді заттарға бай сазды-силикатты фракция ретінде қосылды. Фосфор, кальций және магнийге бай доломиттелген шикізат (5–8%) ЖЭО күлі (4–8%) мен вермикулит (7–10%) тыңайтқыш құрылымын тұрақтандырып, катион алмасу сыйымдылығын арттырады. Әсіресе вермикулиттің рөлі ерекше — оның кеуекті және қабатты құрылымы магнийдің тұрақтануын қамтамасыз етіп, Mg-фосфатты формалардың тиімділігін арттырады.

Барлық тыңайтқыш қоспалары бойынша орташа мәндерді талдау компоненттердің теңгерімді бөлінгенін және қоспалардың қоректік құндылығы мен топырақ ортасындағы құрылымдық тұрақтылығын қамтамасыз ететінін көрсетті. Қоспалар температуралық өңдеу, фазалық өзгерістер және тұрақты формаларды синтездеу бойынша одан әрі зерттеулер үшін модель ретінде алынды.

3.1-суретке сәйкес температураға байланысты P_2O_5 ерігіштігінің өзгерісі келтірілген.



Сурет 3.1 - Температураға байланысты P_2O_5 ерігіштігінің өзгерісі

P_2O_5 ерігіштігінің температураға тәуелділігінің нәтижелеріне жүргізілген талдау фосфордың қолжетімділігін арттыру мақсатында әртүрлі тукоқоспа құрамдарын жылулық өңдеу тиімділігін көрсетеді. Алынған деректерге сәйкес, температураның жоғарылауы барлық үлгілер үшін P_2O_5 ерігіштігінің біртіндеп артуына әкеледі. 100 °C-та бастапқы ерігіштік салыстырмалы түрде төмен (46–50%), фосфордың көп бөлігі сулы ерітіндіде қиын еритін минералдық фазалар түрінде болатынын білдіреді. Кезеңде органикалық компоненттердің (қоңыр көмір, гумин қышқылдары) ыдырауы мен бейорганикалық фазаға әсері шектеулі болады. 250–400 °C аралығында айтарлықтай өзгеріс байқалады: P_2O_5 ерігіштігі 10–14% артады. Температура аралығында гуматты және көміртекті компоненттердің тотығуы нәтижесінде қышқылдық орта пайда болады, бұл фосфат фазаларын (апатит, кальций фосфаттары) ыдыратып, суда еритін $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$ түрлерінің түзілуін жеңілдетеді. 500 °C-та ерігіштік максималды мәніне жетеді (66–70%). Бұл температурада органикалық заттар толық ыдырап, фосфор кальциймен және магниймен термодинамикалық тұрақты, бірақ ерігіш формаларға өтеді. Бұл фазалар тамырдың қышқылдығына әсер ететін ортада біртіндеп ыдырап, ұзақмерзімді фосформен қоректенуді қамтамасыз етеді.

Үлгілер арасында аздаған айырмашылықтар байқалады. «В» және «Г» тукоқоспаларында P_2O_5 ерігіштігі сәл жоғары, бұл құрамында вермикулит пен күл мөлшерінің көптігіне байланысты болуы мүмкін. Бұл компоненттер қосымша ион алмасу немесе буферлік қасиеттерге ие, бұл фосфордың түрлену реакцияларына әсер етеді.

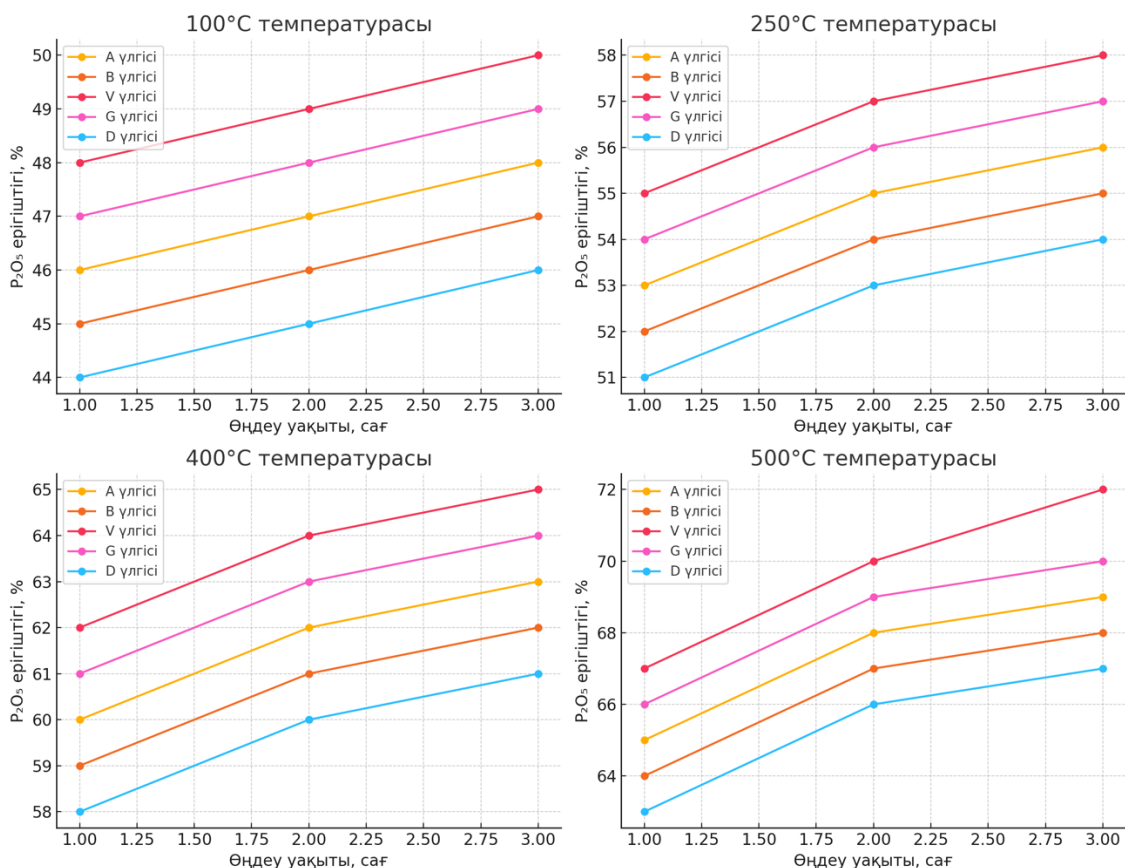
Температураның 400–500 °C аралығында болуы фосфордың ерігіштігі мен өсімдікке қолжетімділігіне оң әсер етеді. Нәтиже тукоқоспаларды термоөңдеуге ұшырату арқылы олардың тиімділігін арттыру стратегиясын

қолдайды. P_2O_5 жалпы ерігіштігінің өңдеу уақытына тәуелділігі 3.2 кестеде көрсетілген.

Кесте 3.2 - P_2O_5 жалпы ерігіштігінің өңдеу уақытына тәуелділігінің мәні ($T=3$ сағат)

Сынама үлгілері	100°C	250°C	400°C	500°C
А	48±0,05	56±0,05	63±0,05	69±0,05
Б	47±0,05	55±0,05	62±0,05	68±0,05
В	50±0,05	58±0,05	65±0,05	72±0,05
Г	49±0,05	57±0,05	64±0,05	70±0,05
Д	46±0,05	54±0,05	61±0,05	67±0,05

3.2-суретке сәйкес әр температурада өңдеу уақытына байланысты әрбір тукоқоспа үлгілерінің P_2O_5 ерігіштігінің өзгерісі келтірілген.



Сурет 3.2 - P_2O_5 жалпы ерігіштігінің өңдеу уақытына тәуелділігі

Талдау төрт температуралық режимге (100°C, 250°C, 400°C және 500°C) жүргізілді, әрқайсысы үшін бес түрлі тукоқоспа үлгісі (А–Д) зерттелді.

100°C ең төмен температуралық режимде P_2O_5 ерігіштігі баяу өседі. 1 сағат өңдеуден кейінгі орташа ерігіштік 46% шамасында болса, 3 сағатта ол тек 2%-ға артады. Температурада органикалық компоненттердің (әсіресе көмірдің)

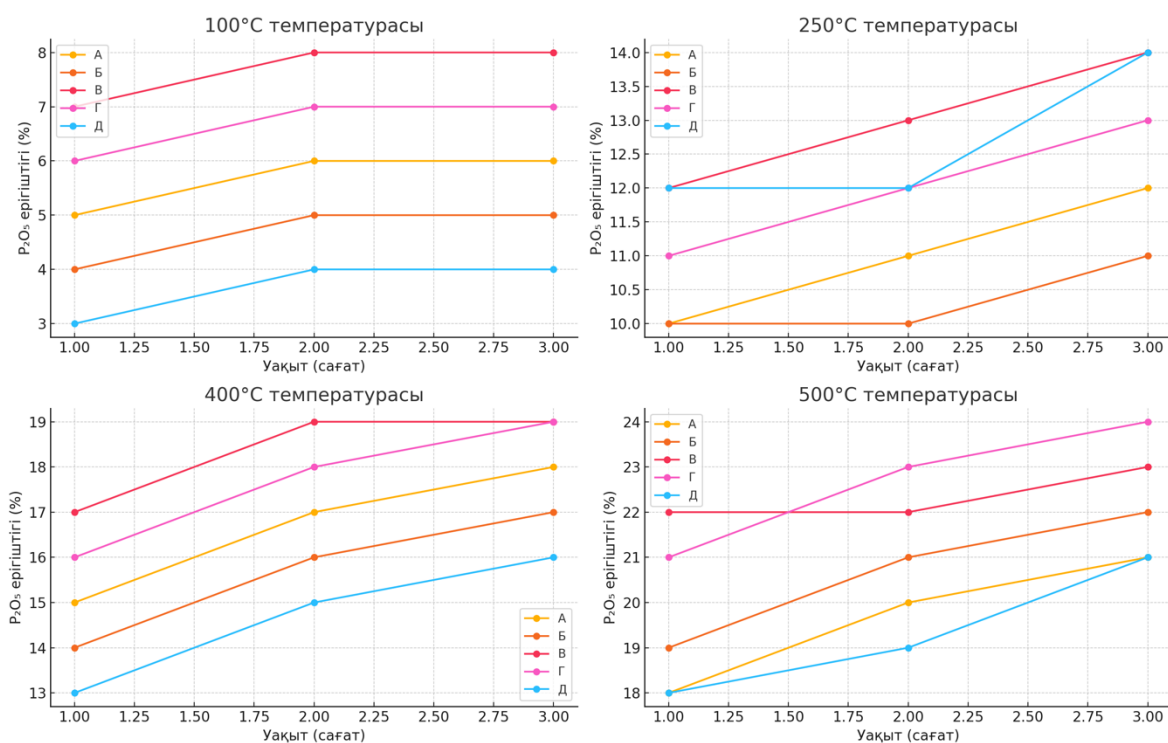
толық ыдырауы жүрмейді, ал неорганикалық фазалармен әрекеттесу шектеулі. 250°C температурада айтарлықтай белсендірек процестер басталады. P_2O_5 ерігіштігі барлық үлгілерде тұрақты өсіп, 3 сағатта орташа мәні 56% жетеді. Органикалық фазаның (қоңыр көмір) ыдырауы күшейіп, минералды компоненттермен бастапқы өзара әрекеттесу басталады. 400°C температурада екінші фазаға тән реакциялар жүреді: силикатты және фосфатты компоненттердің арасында өзара әрекеттесу жүреді. Ерігіштік айтарлықтай жоғары – 3 сағатта 65% дейін жетеді. Бұл фазада туоқоспалар белсендіріліп, P_2O_5 фосфаттары неғұрлым реакцияға қабілетті түрлерге өтеді. 500°C температурада ең жоғары ерігіштік байқалады – В үлгісінде 72% дейін. Мұнда барлық органикалық қосылыстар толық ыдырап, минералды фазалар бір-бірімен белсенді түрде өзара әрекеттеседі. Ең тұрақты нәтижелер осы температурада алынады.

P_2O_5 ерігіштігі температура мен өндеу уақыты артқан сайын тұрақты өседі. В туоқоспасы барлық температуралық режимдерде ең жақсы нәтиже көрсетті, оның құрамының тепе-тең әрі тиімді екендігін білдіреді. Төмен температурада (100–250°C) негізгі процестер – органикалық фазаның ыдырауы, ал жоғары температурада (400–500°C) – минералдардың өзара әрекеттесуі мен жаңа фосфат фазаларының түзілуі орын алады. P_2O_5 (2%-дық лимон қышқылы) ерігіштігінің өндеу уақытына тәуелділігінің мәні 3.3 кестеде көрсетілген.

Кесте 3.3 - P_2O_5 (2%-дық лимон қышқылы) ерігіштігінің өндеу уақытына тәуелділігінің мәні (T=3сағат)

Сынама	100°C	250°C	400°C	500°C
А	6±0,05	12±0,05	18±0,05	21±0,05
Б	5±0,05	11±0,05	17±0,05	22±0,05
В	8±0,05	14±0,05	19±0,05	23±0,05
Г	7±0,05	13±0,05	19±0,05	24±0,05
Д	4±0,05	14±0,05	16±0,05	21±0,05

3.3-суретке сәйкес әр температурада өндеу уақытына байланысты әрбір туоқоспа үлгілерінің 2% лимон қышқылындағы P_2O_5 ерігіштігінің өзгерісі келтірілген.



Сурет 3.3 - P_2O_5 (2%-дық лимон қышқылы) ерігіштігінің өңдеу уақытына тәуелділігі

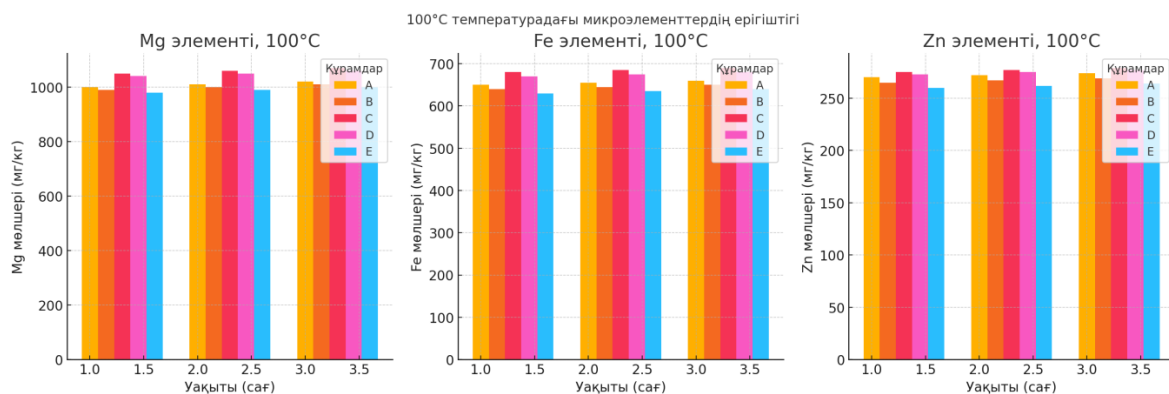
P_2O_5 -тің өсімдікке қолжетімділігін бағалау үшін 2%-дық лимон қышқылы қолданылды, себебі бұл реагент фосфордың агрономиялық тиімділігін сипаттайтын стандартты әлсіз органикалық қышқыл болып табылады. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, әртүрлі температура мен уақыт режимдерінде алынған тукоқоспалардың лимон қышқылындағы ерігіштігі жалпы P_2O_5 мөлшерінен едәуір төмен, фосфордың қолжетімді емес формаларда болуымен түсіндіріледі.

100°C температурада өңделген тукоқоспаларда органикалық заттардың толық ыдырамауы және минералды фазалардың құрылымдық тұрақтылығы себепті, P_2O_5 ерігіштігі бар болғаны 5–8% шамасында болды. 250°C-та термиялық өңдеу нәтижесінде доломит пен көмірдің ыдырауы басталып, апатиттің микрокеуекті құрылымының қалыптасуы байқалды, ерігіштікті 12–14% деңгейіне дейін арттырды.

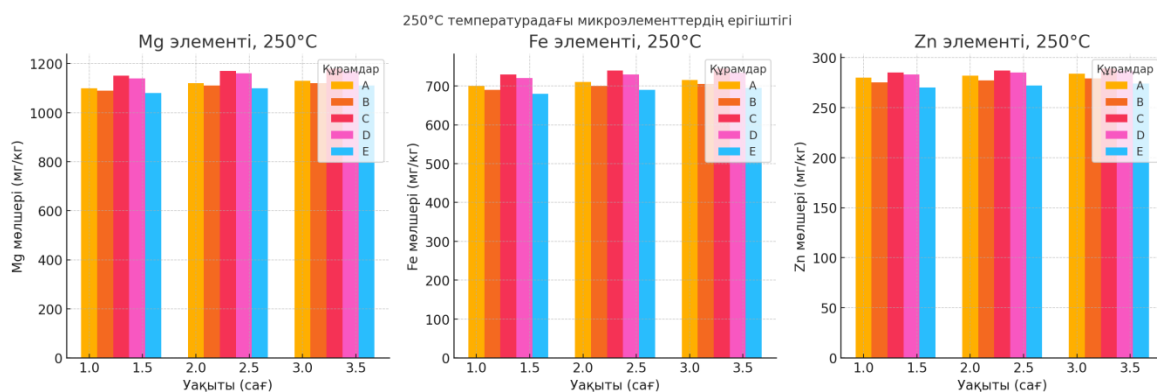
400–500°C температура аралығында органикалық компоненттердің пиролизі, доломиттің ($MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$) ыдырауы және қатты фазалық өзара әрекеттесулер нәтижесінде P_2O_5 ерігіштігі едәуір жоғарылады. Атап айтқанда, 500°C-та құрам В 2%-дық лимон қышқылында 23% дейінгі P_2O_5 ерігіштігін көрсетті, бұл оның құрамындағы ЖЭО күлінің (8%) жоғары үлесімен түсіндіріледі. Өңдеу уақыты 1-ден 3 сағатқа дейін ұлғайған сайын ерігіштік барлық үлгілерде 2–3% аралығында бірқалыпты өсім көрсетті, бұл диффузиялық процестердің, беткі активацияның және фазалық қайта құрылымның жүруіне байланысты.

Жалпы алғанда, температураны 100–500°C аралығында арттыру және өңдеу уақытын ұзарту тукоқоспасындағы фосфордың өсімдікке сіңімді фракциясын айтарлықтай жақсартатыны дәлелденді. Өз кезегінде дайындалған композициялардың ауыл шаруашылығында қолданылу тиімділігін арттырады және оларды экологиялық таза, жергілікті ресурстар негізінде алынған тыңайтқыш ретінде ұсынуға мүмкіндік береді.

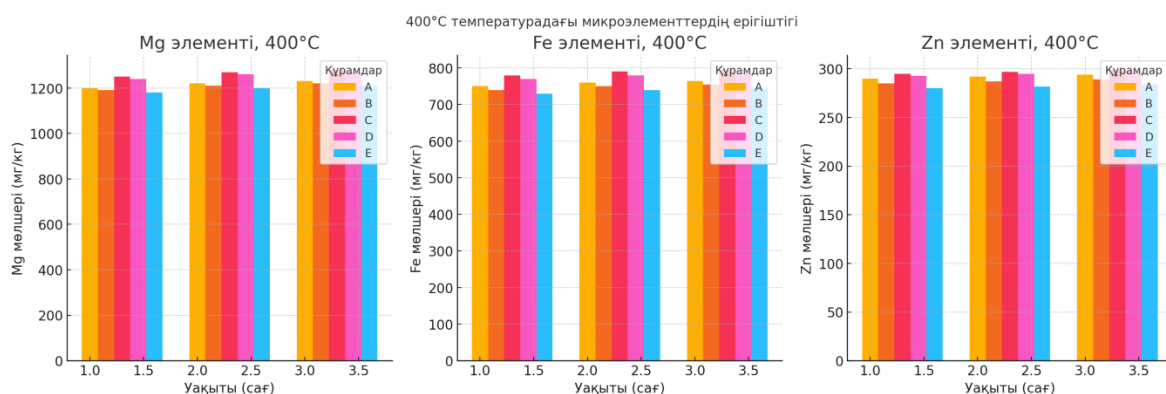
3.4-3.7 суреттерге сәйкес әр температурада өңдеу уақытына байланысты әрбір тукоқоспа үлгілеріндегі микроэлементтердің қолжетімділігі бойынша мәліметтер келтірілген.



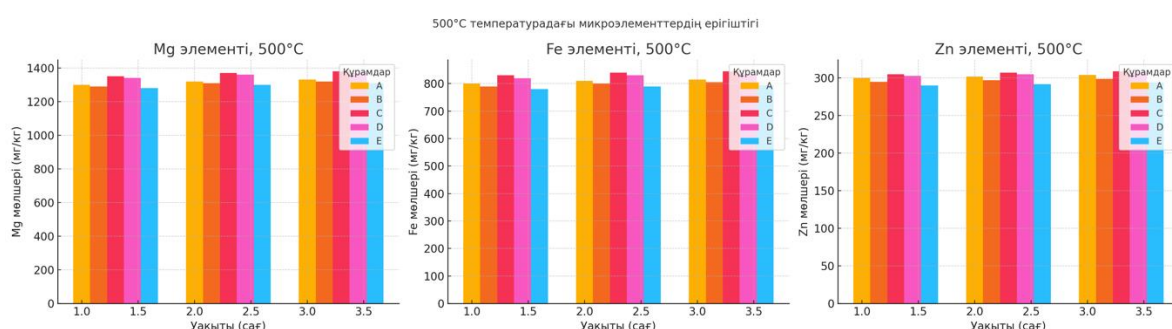
Сурет 3.4 – 100°C температура жағдайында Mg, Fe және Zn микроэлементтерінің қолжетімділігі (мг/кг)



Сурет 3.5 – 250°C температура жағдайында Mg, Fe және Zn микроэлементтерінің қолжетімділігі (мг/кг)



Сурет 3.6 – 400°C температура жағдайында Mg, Fe және Zn микроэлементтерінің қолжетімділігі (мг/кг)



Сурет 3.7 – 500°C температура жағдайында Mg, Fe және Zn микроэлементтерінің қолжетімділігі (мг/кг)

Микроэлементтердің (Mg, Fe, Zn) ерігіштігін зерттеу нәтижелері олардың температура мен өндеу уақытына байланысты динамикасын көрсетеді. Жалпы алғанда, температура артқан сайын барлық микроэлементтердің еритін үлесі де ұлғайғаны байқалады. Бұл әсіресе 400°C және 500°C температураларында айқын көрінеді. Мұндай үрдіс, біріншіден, қатты фазалық өзара әрекеттесу нәтижесінде пайда болған жаңа фазалардың түзілуімен, екіншіден, органикалық фракциялардың ыдырауымен және құрылымның кеуектілігінің артуымен түсіндіріледі.

Магнийдің (Mg) қолжетімділігі 100°C температурада 980–1070 мг/кг аралығында болса, 500°C кезінде ол 1280–1380 мг/кг дейін артқан. Ең жоғары көрсеткіш В құрамында тіркелген, оның құрамында вермикулит пен күл үлесінің көптігімен байланысты болуы мүмкін. Өндеу уақыты ұлғайған сайын магнийдің еритін үлесі шамамен 20–30 мг/кг-ге артқан, бұл активтенудің термиялық әсерінің тұрақты екенін көрсетеді.

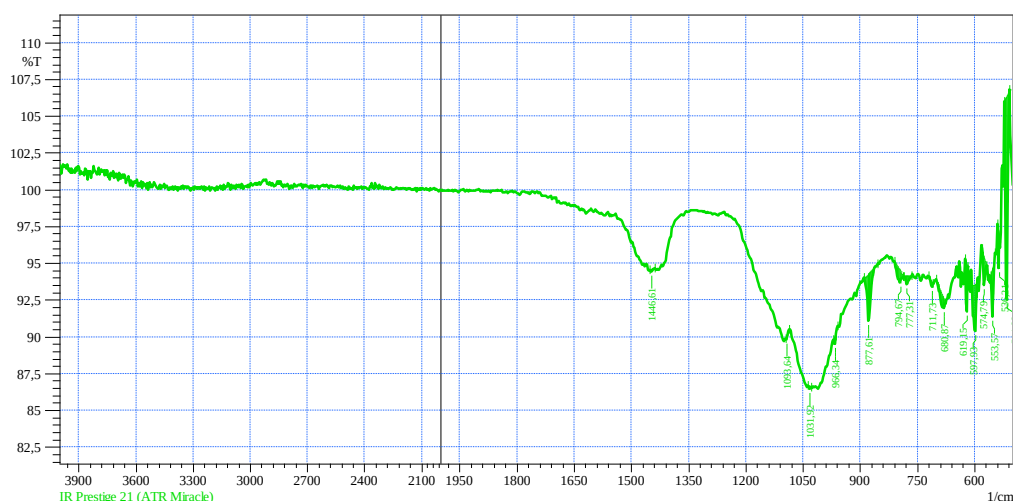
Темірдің (Fe) ерігіштігі де ұқсас түрде өскен. 100°C кезінде ол 630–690 мг/кг болса, 500°C температурада 780–845 мг/кг аралығында болды. Бұл, мүмкін, алюмосиликат құрылымдарындағы темірдің босап, жаңа реакция өнімдеріне енуімен байланысты. Құрам В, Г және А жоғары көрсеткіштер берді, олардың минералды құрамымен және фосфаттармен байланысына байланысты болуы мүмкін.

Мырыштың (Zn) қолжетімділігі де біртіндеп артты: 100°C кезінде 260–279 мг/кг аралығында болса, 500°C температурада бұл мәндер 290–309 мг/кг жетті. Ерекше өсу В және Г құрамдарында байқалды, осы құрамдардағы күл мен доломит компоненттерінің өзара әрекеттесуінен Zn қосылыстарының жақсы еритін формаларының пайда болуын көрсетеді.

Жалпы алғанда, алынған нәтижелер температура мен өңдеу уақытының артуы микроэлементтердің (Mg, Fe, Zn) агрохимиялық қолжетімділігін арттыратынын көрсетті. Бұл тукоқоспаларды (тыңайтқыш қоспаларын) өңдеудің оңтайлы параметрлерін анықтау үшін маңызды ғылыми негіз болып табылады.

3.3 Тукоқоспа үлгілерінің құрылымдық қасиеттерін зерттеу

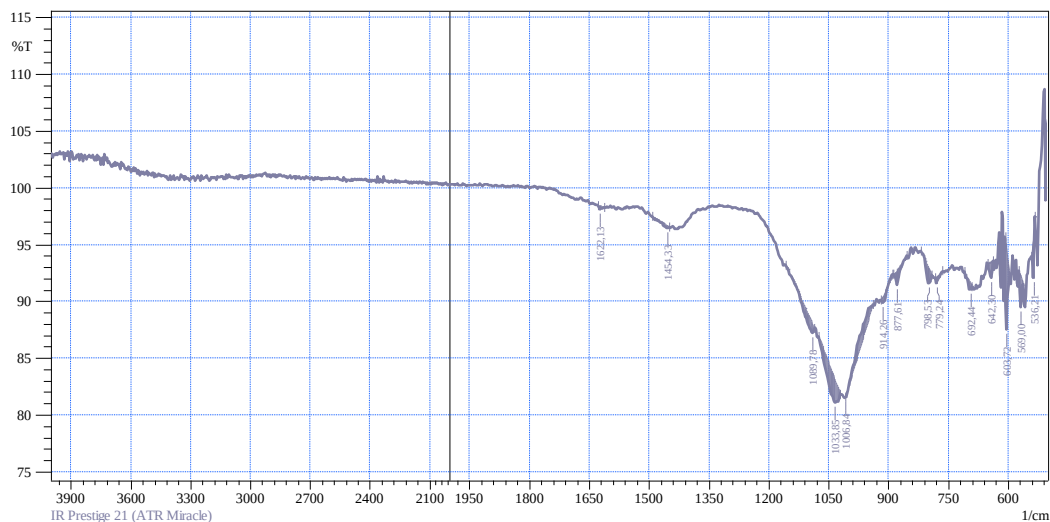
3.8-3.12 суреттерге сәйкес А-Д тукоқоспа үлгілерінің FTIR зерттеу нәтижелері көрсетілген.



Сурет 3.8 - Тукоқоспа үлгілерінің (А) FTIR зерттеулері

Берілген FTIR спектрі мен пиктер кестесіне сүйене отырып, А құрамындағы тукоқоспасының инфрақызыл спектроскопиялық талдауы төмендегідей интерпретацияланады. Бірінші кезекте, 1446 см^{-1} аймағындағы сигнал – бұл карбонат иондарына (CO_3^{2-}) тән симметриялы емес валенттік тербелістердің белгісі. Бұл пик тукоқоспада кальцит пен доломиттің болуын көрсетеді. Сондай-ақ, 1093 см^{-1} және 1031 см^{-1} мәндерінде анық байқалатын өткір пиктер фосфат иондарының (P–O) валенттік тербелістеріне сәйкес келеді, бұл фосфоритті шикізат секілді фосфатты фазалардың сақталғанын және P_2O_5 -тің химиялық қолжетімділігін растайды. Сонымен қатар, 964 см^{-1} және 877 см^{-1} аймақтарындағы сигналдар силикатты құрылымдарға тән Si–O және Si–O–Al байланыстарының тербелістерімен түсіндіріледі. Бұл вермикулит пен каолинит сынды алюмосиликат минералдарының құрамда бар екендігін көрсетеді. 794 см^{-1} және 777 см^{-1} мәндеріндегі әлсіз сигналдар кварцтың (SiO_2) де бар екенін растайды. $680\text{--}620\text{ см}^{-1}$ аймағындағы бірнеше сигналдар ($619, 597, 574\text{ см}^{-1}$) металл–оттек (Mg–O, Fe–O, Al–O) тербелістеріне тән. Бұл элементтердің оксид

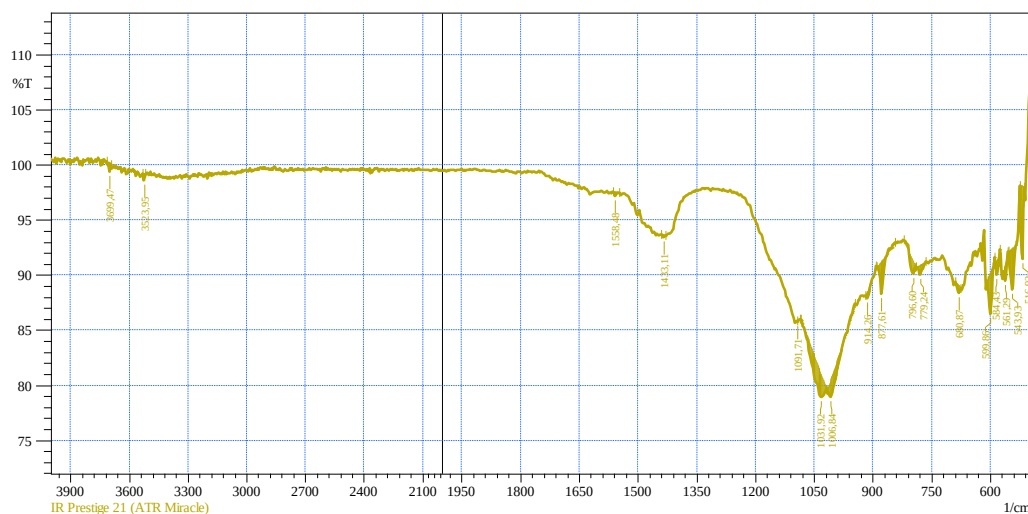
немесе силикат формасында болатынын көрсетеді. Бұл сигналдар ЖЭО күлі және қоңыр көмірден алынған бейорганикалық фазаларға сәйкес келеді. 500–550 см^{-1} аралығындағы әлсіз сигналдар структуралық О–Ме байланыстарына (Ме = Mg, Fe, Ca) сәйкес келеді. Бұл ауыспалы металдарының оксидтік және фосфаттық формаларының болуын білдіреді.



Сурет 3.9 - Тукоқоспа үлгілерінің (Б) FTIR зерттеулері

Жоғарыда келтірілген графикте тукоқоспа Б үлгісінің FTIR-спектрі бойынша анықталған негізгі жиіліктер мен олардың қорытылған интенсивтіліктері көрсетілген. Бұл деректер тукоқоспасындағы негізгі функционалды топтардың бар екенін және олардың салыстырмалы белсенділігін сипаттайды. Пиктің жиілігі 603–642 см^{-1} аралығында орналасқан және өте жоғары қорытылған интенсивтілікке ие (6.968 және 4.023), бұл Si–O немесе Al–O–Si байланыстарына сәйкес келеді және сазды минералдардың (каолинит, вермикулит) қатысуын білдіреді. Пиктер А үлгісінде де байқалады, бірақ В үлгісінде интенсивтілік айтарлықтай жоғары, бұл құрамда алюмосиликаттар мөлшерінің көбірек екенін көрсетеді. 1006–1033 см^{-1} аймағындағы қарқынды пиктер фосфатты топтарға (P–O байланысы) сәйкес келеді. Пиктер апатиттің болуын дәлелдейді. А және Б үлгілерінің арасында бұл аймақтағы интенсивтілік салыстырмалы түрде ұқсас, бірақ В үлгісінде 1033 см^{-1} пикінің интенсивтілігі аздап жоғары, бұл апатиттің құрылымында әртүрлі кристалдық фазалардың болуын көрсетуі мүмкін. Сонымен қатар, 1454–1622 см^{-1} аймағында орташа интенсивтілікпен анықталған пиктер карбонатты топтардың (CO_3^{2-}) тербелістеріне сәйкес келеді. Доломит пен кальциттің бар екенін көрсетеді. Пиктер А үлгісінде де бар, бірақ В үлгісінде олар кеңірек және ығысуы байқалады, кристалдық емес (аморфты) фазалардың қатысуын білдіреді. Жалпы алғанда, В үлгісінде сазды және силикатты компоненттердің айқын басымдылығы, сондай-ақ фосфоритті шикізатпен карбонаттардың үйлесімді қатынасы байқалады. Бұл үлгі термоөңдеу нәтижесінде көбірек

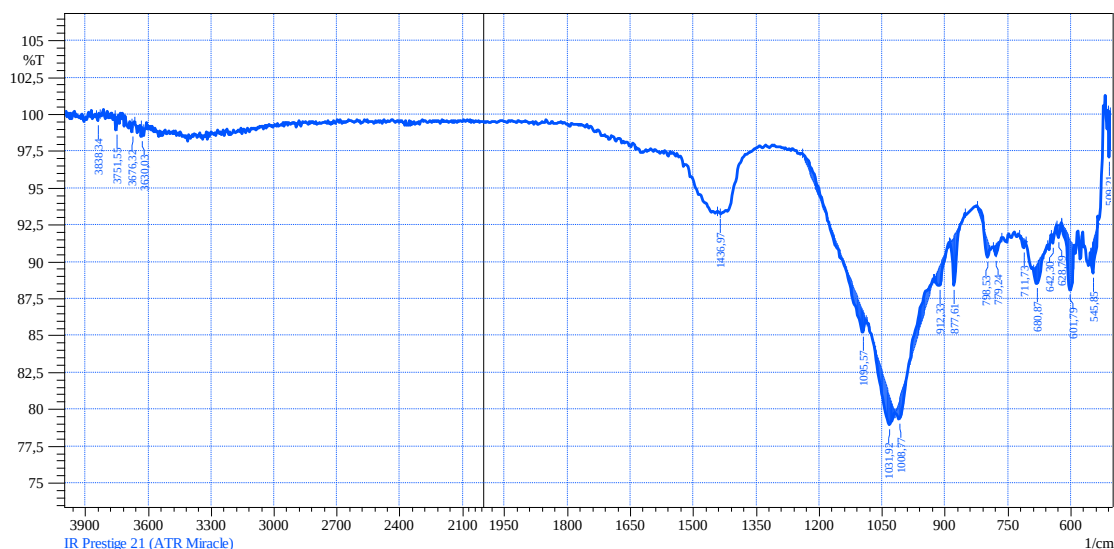
реакциялық өзгерістерге ұшырағанын және функционалдық топтардың тұрақты түрде қалыптасқанын білдіреді.



Сурет 3.10 - Тукоқоспа үлгілерінің (B) FTIR зерттеулері

3524–3699 cm^{-1} аралығында байқалған әлсіз пиктер құрамында құрылымдық немесе сіңірілген су мен гидроксил топтарының бар екендігін көрсетеді. Вермикулит пен гуматты қосылыстардың болуына тән. 1433 және 1558 cm^{-1} маңындағы жолақтар алифатикалық және ароматикалық көмірсутектерге (гумус немесе қоңыр көмірдің органикалық фазасы) тән. Бұл тукоқоспасында құрамында органикалық компоненттердің айқын бар екенін көрсетеді. 1031–1091 cm^{-1} диапазонында күшті сіңіру байқалады, бұл фосфат топтарының (P_2O_5 , апатит) тербелістерін көрсетеді. Бұл – фосфордың негізгі көзі. 796, 779 және 680 cm^{-1} пиктері алюмосиликат құрылымдарға (каолинит, вермикулит) тән. Пиктер тукоқоспасында құрамында глинистые және кремнийлі минералдар бар екенін дәлелдейді. Төменгі жиілікті 516–561 cm^{-1} пиктер темір және магний оксидтері мен силикаттардағы байланыстарға сәйкес келеді. Бұл мультикомпонентті жүйеде доломит пен темір минералдарының қатысуын көрсетеді.

Салыстырмалы түрде, үлгі В жоғары қарқындылықпен ерекшеленеді және P–O, Si–O–Al, C–H, O–H топтарының сіңіру аймақтары кеңірек. Бұл үлгі құрамында жоғары дәрежелі функционалды топтардың, әсіресе фосфат пен алюмосиликаттардың болуын дәлелдейді. Үлгі А және Б салыстырғанда, В үлгісінің фосфорлы топтарының (1031–1091 cm^{-1}) белсенділігі жоғары, бұл оның агрохимиялық тиімділігінің артуына сеп болады.

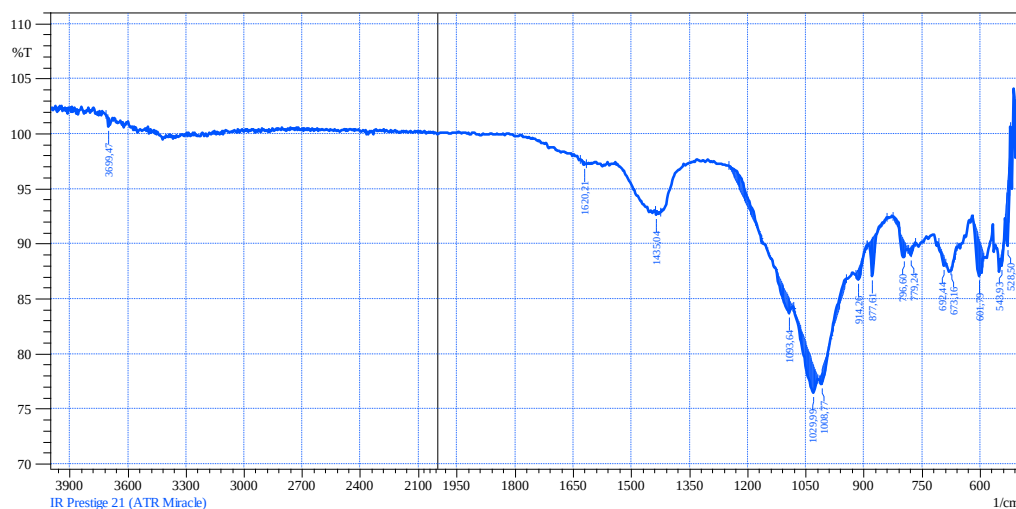


Сурет 3.11 - Тукоқоспа үлгілерінің (Г) FTIR зерттеулері

Төменде үлгі Г тукоқоспасының FTIR-спектріне негізделген детальды интерпретациясы келтірілген және ол А, Б және В үлгілерімен салыстырмалы түрде талданған. Үлгі Г спектрінде 3672,64, 3751,55 және 3838,34 см^{-1} маңында О–Н топтарының сіңіру жолақтары байқалады. Бұл диапазон кристалдық құрылымда құрылымдық судың немесе гидроксил топтарының болуын растайды, бұл вермикулит пен сазды минералдардың қатысуына сәйкес келеді. Бұл ерекшелік үлгі А және Б-мен салыстырғанда әлдеқайда айқын, бұл үлгі Г-да вермикулит немесе гуматты компоненттердің көбірек екенін көрсетеді.

Үлгі Г спектрінде 1456–1630 см^{-1} аралығында көміртек тізбектеріне ($\text{C}=\text{O}$ және $\text{C}=\text{C}$) сәйкес келетін сіңіру жолақтары байқалды. Бұл қоңыр көмір мен гуматты заттардың сақталғанын және олардың пиролизі әлі толық жүрмегенін білдіреді. А және Б үлгілерінде бұл диапазондағы жолақтар айтарлықтай әлсіз болған. Демек, үлгі Г органикалық компоненттердің қатысуы жағынан байырақ. Жолақ 1031,92 және 1008,77 см^{-1} маңында өте қарқынды, бұл Р–О тербелістеріне тән және апатиттің болуын білдіреді. Бұл көрсеткіш барлық үлгілерде байқалса да, үлгі Г-де қарқындылығы жоғарырақ (6.685 және 5.709 аймағы), бұл термиялық өңдеу нәтижесінде фосфоритті шикізатқұрылымының өзгеріп, оның ерігіштігінің артқанын көрсетеді. 777–600 см^{-1} аралығындағы сіңіру жолақтары кремнезем және силикат құрылымдарына тән. Үлгі Г-де бұл диапазондағы жолақтар анық және салыстырмалы түрде жақсы пішінделген. Үлгі Г құрамында кварц, каолинит және муллит сияқты силикат компоненттерінің мол екенін білдіреді. Үлгі Г FTIR-спектрі үлгі А, Б және В-мен салыстырғанда бірқатар ерекшеліктерге ие: ең жоғары қарқындылыққа ие Р–О жолақтары (ерекше апатитті белсенділік), сақталған органикалық компоненттердің белгілері ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), және гидроксил топтарының кең жолақтары. Үлгі Г тукоқоспасы термиялық өңдеуде бір мезгілде органика мен минералдардың өзара әрекеттесуінен күрделі, бірақ пайдалы құрылымдар түзілгенін көрсетеді. Сонымен қатар, бұл оның фосфор мен

микроэлементтердің қозғалмалы формаларға көшуі тұрғысынан перспективалы екендігін білдіреді.



Сурет 3.12 - Тукоқоспа үлгілерінің (Д) FTIR зерттеулері

Д үлгісінің FTIR спектрі бойынша 3699 см^{-1} , 1620 см^{-1} және $1008\text{--}1093\text{ см}^{-1}$ аймақтарында айқын жұтылу жолақтары байқалады. 3699 см^{-1} және 1620 см^{-1} – құрылымдық судың (О–Н байланыстары) және гумин қышқылдарының (C=O, C=C) тербелістерін сипаттайды, бұл қоңыр көмір мен гуматты қоспалардың белсенділігін дәлелдейді. Бұл Г үлгісіне ұқсас, бірақ Д үлгісінде қарқындылығы жоғарырақ, бұл ылғалдылық пен органикалық компоненттердің біршама жоғары болуын көрсетеді.

$1008\text{--}1093\text{ см}^{-1}$ аймағындағы белсенділік – фосфоритті шикізатпен кварцтағы фосфат (P–O) және кремний (Si–O) байланыстарының тербелісіне сәйкес келеді. Жолақтардың аудан көлемі мен қарқындылығы Д үлгісінде үлкен (6.9 см^2), апатиттің жақсы сақталған құрылымын және фосфордың едәуір мөлшерін көрсетеді. А, Б, В үлгілерінде бұл сигналдар $5.3\text{--}5.9\text{ см}^2$ деңгейінде болған.

$777\text{--}877\text{ см}^{-1}$ (Si–O–Al) және $673\text{--}692\text{ см}^{-1}$ (Mg–O, каолинит/вермикулит) жолақтары алюмосиликат және магнийсиликат құрылымдарының болуын растайды. Д үлгісінде бұл сигналдар айқын және кеңірек, ал В және Г үлгілерінде салыстырмалы түрде әлсіз. Бұл вермикулит пен муллиттің көп болуы ықтимал.

Салыстырмалы қорытынды:

Органикалық компоненттер (О–Н, C=O): $Д > Г > В \approx Б \approx А$

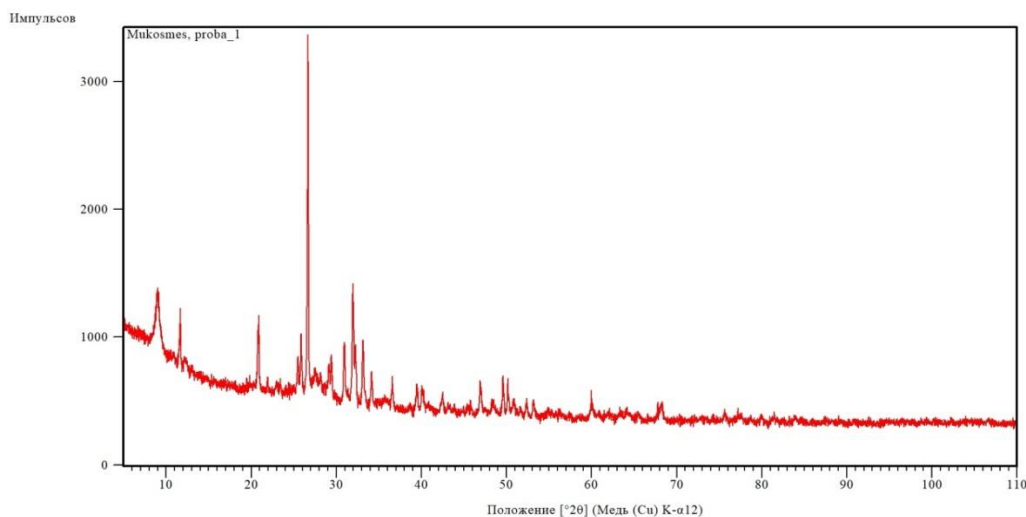
Фосфат құрылымы (P–O): $Д > В > Г > Б > А$

Силикат/Алюмосиликат (Si–O–Al, Mg–O): $Д \approx Г > В > Б > А$

Д үлгісінің FTIR спектрі фосфаттардың, силикаттардың және гуматты қосылыстардың кең жолақты жұтылуын көрсетті, оның құрылымының күрделі және бай болуын дәлелдейді. Тукоқоспаның құрамындағы фосфордың және микроэлементтердің жоғары биожетімділігіне әкелуі мүмкін. Сонымен қатар, 500 °C температурада өңделуінің нәтижесінде органикалық қалдықтардың

пиролизі жүруі және фосфоритті шикізатминералының құрылымының ашылуы P_2O_5 ерігіштігін арттырған. Д үлгісі фосфордың максималды активті формасына жақын.

3.13-3.17 суреттерге сәйкес А-Д тукоқоспа үлгілерінің XRD зерттеу нәтижелері көрсетілген.



Сурет 3.13 - Тукоқоспа үлгілерінің (А) XRD зерттеулері

Берілген рентгенофазалық (XRD) диаграмма тукоқоспасы А үлгісіне тиесілі және оның минералдық құрамын терең талдауға мүмкіндік береді.

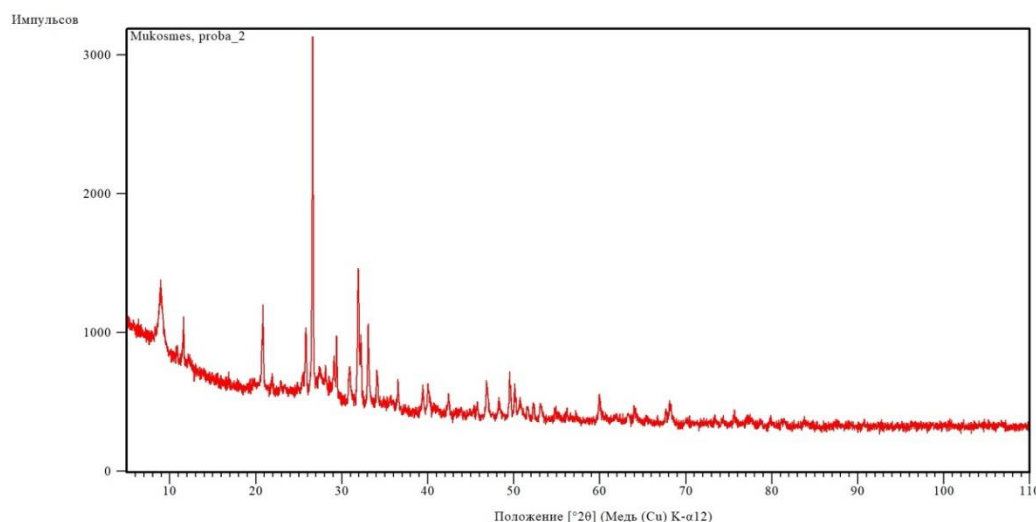
Диаграммада ең айқын шоқылар $2\theta = 26.6^\circ, 29.4^\circ, 31.9^\circ, 32.9^\circ$ маңында байқалады. Бұл мәндер сәйкесінше кварц (SiO_2), кальцит ($CaCO_3$) және фосфоритті шикізат($Ca_5(PO_4)_3F/Cl/OH$) минералдарына тән. Апатиттің 31.9° және 32.9° бұрыштарындағы қос пигменті бұл компоненттің кристалдық күйінде бар екенін дәлелдейді және фосфордың негізгі көзі екенін көрсетеді.

29.4° маңындағы қарқынды пик кальциттің ($CaCO_3$) негізгі дифракциялық шоқысы болып табылады. Карбонатты компонент доломиттен немесе әктас қалдықтарынан келген болуы мүмкін. Сонымен қатар, 26.6° бұрышында байқалатын кең пик кварцқа тән және ол ЖЭО-тің күлі немесе басқа сазды фракциялардан шыққан болуы ықтимал.

5° – 25° диапазонында кең фондық ауытқу байқалады. Бұл аморфты фазаның, яғни құрылымы ретсіз заттардың (органикалық гумин қышқылдары, күйе қалдығы немесе алюмосиликаттар) болуын көрсетеді. Мұндай аморфты компоненттер қоңыр көмір мен вермикулиттен немесе жанып кеткен органикалық қалдықтардан келуі мүмкін.

А үлгісі — құрамында фосфатты (апатит), карбонатты (кальцит/доломит) және кремнийлі (кварц) фаза басым болатын күрделі минералды қоспа. Бұл қоспа құрылымы жағынан гетерогенді, яғни бірнеше минералдардың механикалық араласуынан тұрады және толық реакцияға енбеген компоненттер бар екенін көрсетеді. Бұл — бастапқы тукоқоспасын физикалық күйде ғана араластырғанын, бірақ толық реакциялық синтездің жүрмегенін растайды.

XRD диаграмма көрсетіп отырғандай, А тукоқоспасының негізгі минералдық фазалары — апатит, кальцит және кварц. Сонымен қатар, аморфты органикалық қалдықтардың қатысуы байқалады. Бұл фосфордың және басқа элементтердің бір бөлігінің реакцияға толық түспей, бастапқы күйінде қалғанын білдіреді. Жоғары температуралық өңдеулер кезінде бұл құрам өзгеріп, жаңа қосылыстар түзілуі мүмкін, сондықтан бұл дерек бастапқы күйді сипаттауға және өңдеу стратегиясын таңдауға негіз болады.



Сурет 3.14 - Тукоқоспа үлгілерінің (Б) XRD зерттеулері

XRD спектрі бойынша үлгі Б-да да $2\theta \approx 26.6^\circ$, 29.4° , 31.9° , 32.9° мәндерінде қарқынды шоқылар сақталған, бұл оның құрамында да кварц (SiO_2), кальцит (CaCO_3) және фосфоритті шикізат ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F/Cl/OH}$) бар екенін дәлелдейді. Атап айтқанда, апатиттің 31.9° мен 32.9° бұрыштарындағы шыңдары анық және салыстырмалы түрде үлгі А-ға ұқсас интенсивтілікпен байқалады, бұл фосфор құрамының салыстырмалы екенін көрсетеді.

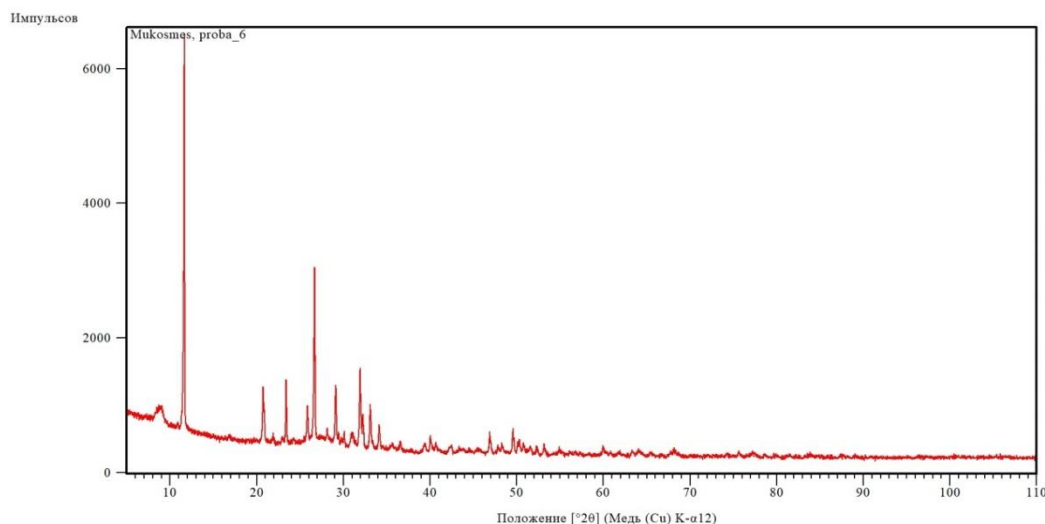
Сонымен қатар, 29.4° маңындағы кальцит шоқысы да жақсы байқалады, бұл компоненттің тұрақтылығын және физикалық араласу сипатын көрсетеді.

Үлгі Б спектріnde де 5° – 25° аралығында кең аморфты фазаға тән фондық ауытқу байқалады. Дегенмен, бұл фаза үлгі А-мен салыстырғанда сәл тегістелген, бұл органикалық компоненттердің (гумин қышқылдарының) ішінара ыдырауын немесе құрылымының тығыздық болуын көрсетеді.

Бұл өзгеріс үлгі Б-дағы құрамындағы күлдің (күл ЖЭО) азаюы (6%-дан 5%-ға) және ішкі қазба жыныстарының көбеюімен байланысты болуы мүмкін. Үлгі Б мен А-ның негізгі кристалдық фазалары ұқсас болғанымен, пиктердің айқындылығы бойынша айырмашылық бар: үлгі Б-да кейбір шыңдары біршама өткір, бұл жоғары кристалдылық дәрежесін білдіреді. Сонымен қатар, үлгі Б-да 26° – 35° диапазонында қосымша әлсіз шоқылардың пайда болуы мүмкін, қосымша алюмосиликаттар немесе магнийлі фаза (доломит/вермикулит қалдығы) пайда болғанын білдіруі мүмкін. Аморфты құрам салыстырмалы

түрде азайған, бұл үлгі Б-да реакция жүруінің ішінара жоғарылағанын көрсетеді.

Үлгі Б-ның рентгенофазалық диаграммасы А үлгісіне ұқсас негізгі фазаларды көрсетеді (апатит, кальцит, кварц), бірақ аморфтық фазаның төмендеуі мен кейбір шыңдардың өсуі компоненттердің аралық өзара әрекеттесуін немесе механикалық/термиялық әсер нәтижесінде құрылымының жақсарғанын білдіреді. Бұл тукоқоспасы құрылымының тұрақты әрі реакцияға бейім компоненттерге ие екенінің дәлелі.



Сурет 3.15 - Тукоқоспа үлгілерінің (В) XRD зерттеулері

Үлгі В спектрінде өте жоғары қарқындылықтағы пигмент $2\theta \approx 10^\circ\text{--}11^\circ$ аралығында байқалады (шамамен 6500 импульс), бұл қауырт кристалданған минералдың, нақтырақ айтқанда каолинит немесе вермикулит фазасының айқын өсуін көрсетеді. Бұл пик А және Б үлгілерінде байқалмаған немесе әлсіз формада ғана анықталған. Демек, В тукоқоспасында алюмосиликатты құрылымдардың (мысалы, каолинит) мөлшері немесе кристалдылық дәрежесі жоғары.

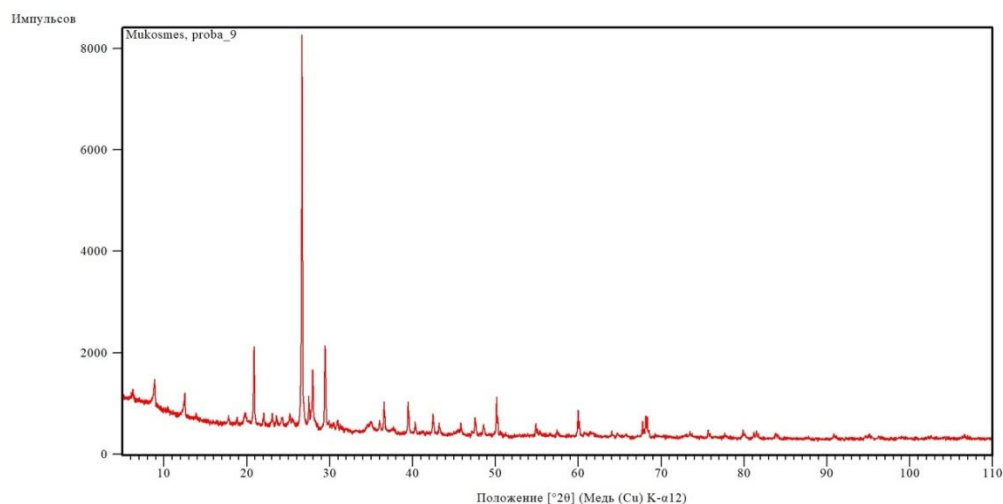
Үлгі В-да да апатитке ($2\theta \approx 31.9^\circ$ және 32.9°) тән шыңдары сақталған, бірақ олардың салыстырмалы қарқындылығы аздау. Сонымен қатар, кальциттің ($2\theta \approx 29.4^\circ$) белгісі де бар, алайда пик ені кеңірек және интенсивтілігі төмендеу – бұл кальциттің ішінара аморфтануына немесе оның көлемінің азаюына байланысты болуы мүмкін.

Үлгі В-ның фоны салыстырмалы түрде тегіс емес, $5^\circ\text{--}25^\circ$ диапазонында кең аморфтық ауытқу бар, алайда үлгі А-мен салыстырғанда бұл ауытқу әлдеқайда төмен орналасқан. Бұл дегеніміз, үлгі В-да аморфты органикалық заттар азайып, оның орнына кристалданған фаза басым бола бастаған.

Үлгі В-ның фазалық құрамындағы өзгерістер (интенсивті алюмосиликат шоқылары, салыстырмалы түрде әлсіреген фосфоритті шикізат және кальцит шыңдары) тукоқоспа құрамындағы күл ЖЭО (8%) және вермикулит (10%) үлесінің жоғары болуымен тікелей байланысты. Бұл компоненттер термиялық

әсер кезінде белсенді түрде кристалдануға қабілетті және аралық фазалар түзуі мүмкін, мысалы, Mg-Al-силикаттар.

Үлгі В құрамында жоғары кристалдылыққа ие алюмосиликаттар (каолинит, вермикулит) айқын басым, тукоқоспасының механикалық және химиялық тұрақтылығын арттыра алады. А және В үлгілерімен салыстырғанда, қоспада жоғары құрылымдық ұйымшылдық байқалады, бұл өз кезегінде оның тыңайтқыш ретіндегі қасиетіне әсер етеді – біртіндеп еритін, ұзақ мерзімді әсер беретін формада болады. Сонымен қатар, фосфор мен кальцийдің реактивтілігі біршама төмендеген болуы мүмкін, бірақ бұл ұзақ мерзімді тыңайтқыштар үшін тиімді сипат.



Сурет 3.16 - Тукоқоспа үлгілерінің (Г) XRD зерттеулері

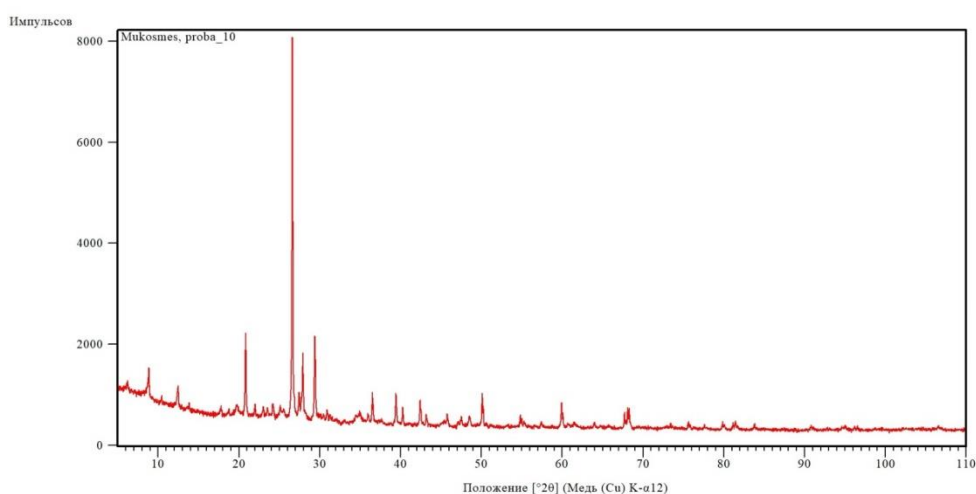
Спектрде $2\theta \approx 26.0\text{--}33.0^\circ$ диапазонында өте жоғары қарқындылықтағы шоқылар тіркелген, әсіресе $2\theta \approx 26.64^\circ$ (кварц) және $2\theta \approx 31.9^\circ\text{--}32.9^\circ$ (апатит) аймағында интенсивтілік 8000 импульске дейін жеткен. Бұл үлгі Г құрамында фосфоритті шикізатмөлшері басқа үлгілермен салыстырғанда жоғары екенін, және оның кристалдылығы өте жақсы екенін дәлелдейді. Сонымен қатар, $2\theta \approx 12.3^\circ$ және 24.8° шоқылар каолинит фазасын білдіреді, бұл алюмосиликатты құрылымның да жоғары екенін көрсетеді.

$2\theta \approx 30.94^\circ$ және 41.15° шоқылар доломитке сәйкес келеді, бұл компонент үлгі Г-да айқын байқалады. Сондай-ақ, вермикулиттің дифракциялық белгілері ($2\theta \approx 6\text{--}12^\circ$) әлсіз болса да көрініс тапқан, бұл механикалық араластыру нәтижесінде сақталған минералдық кешендердің болуы мүмкін екенін көрсетеді.

А, Б және В үлгілерінде байқалған кең аморфтық ауытқу ($5\text{--}25^\circ$ аралығында) үлгі Г спектрінде әлсіз немесе жоқ деуге болады. Бұл тукоқоспасының жоғары температурада (мүмкін $400\text{--}500^\circ\text{C}$) өңделіп, құрамындағы органикалық және жартылай аморфтық қосылыстардың жойылып, орнына жоғары кристалдылыққа ие фазалардың пайда болғанын дәлелдейді. А үлгісі салыстырмалы түрде әлсіз фосфоритті шикізатшоқылары

және кең аморфты фонмен сипатталса; Б үлгісі А-ға ұқсас, бірақ кристалдану сәл артқан; В үлгісі – алюмосиликаттар (вермикулит, каолинит) мөлшерімен ерекшеленіп, құрылымдық тұрғыда тұрақты фаза көрсетті; Ал Г үлгісі осы үшеуінен ерекшеленіп, апатиттің, каолиниттің және кальциттің айқын, қарқынды кристалдық формаларын көрсетеді, оның фосфор мен кальцийдің ұзақ мерзімді еруі мен биожетімділігіне оң әсер етуі мүмкін екенін білдіреді.

Үлгі Г-ның XRD талдауы көрсеткендей, бұл тукоқоспасы құрамында фосфаттық және алюмосиликаттық фазалардың жоғары кристалдылығы сақталған, аморфтық компоненттер минималды. Мұндай құрылым тыңайтқыштың баяу, бірақ тұрақты қоректік заттар шығаруға бейімділігін көрсетеді. Оны жоғары температуралық өңдеуден кейінгі тұрақты тыңайтқыш ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.



Сурет 3.17 - Тукоқоспа үлгілерінің (Д) XRD зерттеулері

XRD спектрінде $2\theta \approx 26\text{--}34^\circ$ аралығындағы өткір және қарқынды шоқылар үлгінің жоғары кристалдылығын көрсетеді. Негізгі пик $2\theta \approx 31.9^\circ\text{--}32.9^\circ$ болғандықтан, фосфоритті шикізаттың кристалдық фосфат фазасы жоғары концентрацияда бар екені айқындалады, бұл фосфордың биожетімділігінің жоғары екенін дәлелдейді. $2\theta \approx 5\text{--}25^\circ$ диапазонында аморфты компоненттердің аз болуы органикалық және гидратталған фазалардың ыдырап, орнына тұрақты минералдық фазалардың түскенін көрсетеді. $2\theta \approx 12.3^\circ, 24.8^\circ, 29.4^\circ, 41.1^\circ$ шоқылары каолинит, кальцит және доломитке сәйкес келіп, алюмосиликаттар мен карбонаттар фосфат матрицамен бірігіп күрделі тукоқоспалық құрылым түзетінін растайды. Сонымен қатар, кварц ($2\theta \approx 26.6^\circ$) және вермикулит те тіркелген.

Үлгі Д XRD нәтижелері бойынша ең жоғары кристалдылыққа ие, апатит басым, аморфтық фазалар аз, бұл оны жоғары фосфор биожетімділігі мен тұрақты минералдық матрицасы арқылы перспективалы және тиімді тукоқоспа етеді.

Тукоқоспа үлгілерінің термиялық тұрақтылығы мен фазалық өзгерістерін зерттеу мақсатында термогравиметриялық (ТГ), дифференциалды термиялық

(ДТА) және салмақ жоғалуының жылдамдығы (DTG) қисықтары алынған. Зерттеу нәтижелері температуралық режимнің өзгеруіне байланысты күрделі термиялық процестер жүретінін көрсетті (3.18-3.22 суреттер).

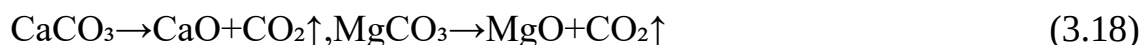


Сурет 3.18 - Тукоқоспа үлгілерінің (А) термогравиметриялық зерттеулері

ТГ қисығы бойынша жалпы масса жоғалуы ≈ 125 мг, яғни бастапқы 415 мг-нан 290 мг-ға дейін төмендеген, бұл $\approx 30\%$ массалық жоғалуды білдіреді. Бұл салмақ жоғалуының көп бөлігі $100\text{--}500^\circ\text{C}$ аралығында орын алады, бұл аймақ қатты фазалар арасындағы негізгі химиялық және термиялық өзгерістердің жүруін білдіреді.

Бірінші кезеңде, $50\text{--}150^\circ\text{C}$ аралығында, ДТА қисығында жұмсақ эндотермиялық шұңқыр және салмақтың $2\text{--}3\%$ жоғалуы байқалды. Бұл физикалық байланысқан ылғал мен кристаллогидраттық судың булануымен түсіндіріледі. Екінші сатыда, $150\text{--}300^\circ\text{C}$ аралығында, органикалық заттардың (қоңыр көмір, гуматты фракциялар) термиялық тотығуы мен деструкциясы жүреді. Бұл фазада DTG қисығы бойынша баяу салмақ жоғалуы жалғасады.

$300\text{--}500^\circ\text{C}$ аралығында кальцит пен доломиттің декомпозициясы жүреді:



Бұл реакциялар барысында энергия жұтылатындықтан, ДТА қисығында терең эндотермиялық эффект тіркеледі. Осы аймақта негізгі салмақ жоғалуы орын алады және фазада түзілген CaO және MgO болашақта фосфаттармен әрекеттесіп, еритін және өсімдікке қолжетімді қосылыстар түзуі мүмкін.

500°C жоғары температурада масса өзгерісі шамалы, алайда ДТА қисығында әлсіз экзотермиялық эффект байқалады. Бұл қалдық органикалық заттардың тотығуын немесе фосфоритті шикізатқұрылымының фазалық қайта ұйымдасуын көрсетуі мүмкін. Сонымен қатар, температурада аралас фазалық

өзара әрекеттесу жүріп, тұздардың еруі немесе байланысқан қосылыстардың ыдырауы байқалуы ықтимал.

Жалпы алғанда, үлгі А материалы 500°C-қа дейінгі температурада күрделі дегидратациялық, тотығу-деструкциялық және декарбонизация процестерінен өтетіні дәлелденді. Термиялық өңдеу нәтижесінде тукоқоспасы құрамындағы карбонатты және фосфатты фазалар арасындағы өзара әрекеттесу белсендіріліп, өсімдікке қажетті формалардың түзілуіне негіз қалайды.



Сурет 3.19 - Тукоқоспа үлгілерінің (Б) термогравиметриялық зерттеулері

Берілген графикте үлгі Б үшін термиялық талдау нәтижелері көрсетілген, онда масса жоғалту (TG), масса өзгеру жылдамдығы (DTG), температура (°C) және ДТА қисықтары берілген. Талдау 25–1000°C аралығында жүргізілген және үш негізгі кезең айқын байқалады.

25–200°C диапазонда масса шамамен 5–6% төмендеген. Бұл ылғалдың және адсорбцияланған судың булануымен байланысты. Сонымен қатар, ДТА қисығында эндотермиялық шұңқыр байқалады, бұл процестің физикалық сипатта екенін білдіреді. Гуматты компоненттер мен вермикулиттің ішкі кристалдық суын жоғалтуымен қатар жүруі мүмкін. 200–450°C аралықта DTG қисығында екінші максимум байқалады, ал ДТА қисығы әлсіз экзотермиялық иілу көрсетеді. Гумин қышқылдарының пиролизі мен органикалық заттардың (көмір, шымтезек, гуматтар) термиялық ыдырауымен байланысты. Сонымен қатар, доломит пен вермикулит құрамындағы $MgCO_3$ компоненттері осы температурада біртіндеп ыдырай бастайды. Масса жоғалту шамамен 10–12%. 450–800°C негізгі реакциялар жүреді – карбонаттардың ($CaCO_3$, $MgCO_3$) термиялық декомпозициясы. ДТА қисығында анық экзотермиялық пик байқалып тұр, бұл фазалық қайта құрылым немесе кейбір бейорганикалық қосылыстардың тотығу реакцияларын көрсетуі мүмкін. TG қисығы бойынша жалпы масса жоғалту 30%-дан асады, бұл құрамның органикалық және

карбонатты компоненттерге бай екенін дәлелдейді. Тукоқоспаның үлгі В термиялық тұрақтылығы орташа, құрамында ылғал, органикалық заттар және бейорганикалық карбонаттар бар. Жоғары температураларда жүретін реакциялар нәтижесінде ұнтақ құрылымы айтарлықтай өзгереді, бұл болашақта фосфаттардың еру қабілетіне оң әсер етуі мүмкін.



Сурет 3.20 - Тукоқоспа үлгілерінің (В) термогравиметриялық зерттеулері

Үлгі В тукоқоспасы үшін ДТА қисығы бойымен бірқатар эндотермиялық және экзотермиялық өзгерістер анық байқалады, құрамдағы органикалық және бейорганикалық компоненттердің термиялық трансформациясын көрсетеді. 30–200 °C аралығында байқалған салмақ жоғалту ылғал мен сіңірілген судың булануымен байланысты. ДТА қисығында жеңіл эндотермиялық ауытқу байқалады. Бұл процесс көбінесе вермикулит, көмір және күл құрамындағы бос немесе байланысқан судың кетуін білдіреді. 300–400 °C аралығында көрінетін салмақтың екінші төмендеуі көмірдің, гуматты заттар мен басқа органикалық қосылыстардың термиялық тотығуы мен пиролиз процесіне сәйкес келеді. ДТГ қисығында қарқынды төмендеу, ал ДТА қисығында әлсіз экзотермиялық эффект байқалады. Органикалық заттардың ыдырауы жүріп жатқанын білдіреді. 500–700 °C аймағында айқын эндотермиялық минимум мен салмақ жоғалту CaCO_3 немесе MgCO_3 секілді карбонаттардың термиялық ыдырауымен түсіндіріледі. Бұл процесс нәтижесінде CO_2 бөлініп, бейорганикалық матрицада бос оксидтер қалыптасады. Жалпы алғанда, үлгі В үшін ДТА нәтижелері бұл жүйеде ылғалдың кетуі, органикалық заттардың тотығуы және бейорганикалық компоненттердің фазалық өзгерістері анық жүретінін дәлелдейді. Бұл мәліметтер тукоқоспасының термиялық өңдеу режимін оңтайландыру және фосфордың қолжетімділігін арттыру үшін маңызды.



Сурет 3.21 - Тукоқоспа үлгілерінің (Г) термогравиметриялық зерттеулері

Үлгі Г тукоқоспасына жүргізілген ДТА (дифференциалдық термоанализ) нәтижелері оның термиялық тұрақтылығы мен фазалық өзгеру динамикасы жөнінде маңызды мәлімет береді. Жалпы ТГ қисығы (көк), ДТА қисығы (жасыл) және DTG қисығы (қоңыр) бойынша үш айқын сатыдағы өзгерістер байқалды: төмен температуралық сусыздану, орташа температуралық органикалық заттардың тотығуы және жоғары температуралық бейорганикалық фазалардың ыдырауы.

30–200 °C диапазонда үлгі Г ылғалдың және сіңірілген судың булануын көрсетті. ТГ қисығында аздаған массалық жоғалту, ал ДТА қисығында жеңіл эндотермиялық эффект байқалады. Салыстырмалы түрде, үлгі А және Б-де де осы құбылыс байқалғанымен, үлгі Г-де эндотермиялық минимум тереңірек, бұл құрамындағы гидратталған минералдар мен вермикулиттің жоғары болуын көрсетуі мүмкін. 250–450 °C аймақта органикалық заттардың термиялық ыдырауы жүреді. Үлгі Г-де ДТА қисығында әлсіз экзотермиялық шок байқалады, бұл қоңыр көмір мен гуминді заттардың жануымен байланысты. 500–750 °C температура аралығында бейорганикалық компоненттер, әсіресе кальций және магний карбонаттары (CaCO_3 , MgCO_3) ыдырайды. ДТА қисығында айқын эндотермиялық минимум және ТГ қисығында массаның біртіндеп азаюы байқалады. 800 °C жоғары барлық сынамадарда термограмманың тұрақтануы байқалады. Үлгі Г-де соңғы масса жоғалту мәні – 161.01 мг, үлгі А (–125.48 мг), Б (–158.11 мг), В (–157.47 мг) нәтижелерімен салыстырғанда жоғарырақ. Бұл құрамдағы бейорганикалық фазалардың басымдығын, әсіресе күл мен вермикулиттің үлесінің артуын білдіреді.

Қорытындылай келе, үлгі Г-нің термиялық тұрақтылығы жоғары, ал фазалық өзгерістер біртіндеп және теңгерімді өтеді. Бұл тукоқоспасы кальций-магний фосфаттардың тиімді қалыптасуына қолайлы, әрі қыздыру кезінде құрамындағы микроэлементтердің сақталуына мүмкіндік береді.



Сурет 3.22 - Тукоқоспа үлгілерінің (Д) термогравиметриялық зерттеулері

30–200 °C диапазоны (адсорбциялық ылғал мен кристаллогидраттардың жойылуы) Д үлгісі үшін бұл аймақта ТГ қисығында (көк) және ДТА қисығында (жасыл) біркелкі масса жоғалту және әлсіз эндотермиялық эффект байқалды. Бұл үлгі құрамында вермикулит пен каолинит секілді гидратталған минералдардың болуын көрсетеді. Салыстырмалы түрде үлгі А мен В-де осы су жоғалту күштірек өтсе, үлгі Д-де процесс біртіндеп және тұрақты. 200–500 °C (органикалық қосылыстар мен гумин заттарының термиялық тотығуы) DTG қисығында (қоңыр) байқалған шок және ДТА қисығындағы кең экзотермиялық эффект үлгі Д құрамында қоңыр көмір мен гумат тәрізді заттардың бар екенін көрсетеді. Үлгі А мен В-мен салыстырғанда шоктар айқынырақ және біркелкі орналасқан, яғни органикалық құрам біртекті араласқан. 500–800 °C (бейорганикалық компоненттердің ыдырауы) аймақта айқын масса жоғалту және эндотермиялық минимум байқалды. Кальций және магний карбонаттарының (CaCO_3 және MgCO_3) ыдырауына сәйкес келеді. Бұл процесс үлгі В және Г үлгілерімен салыстырғанда кеңірек және баяу, бұл үлгі Д-де карбонаттардың мөлшері жоғары екенін көрсетеді. 800 °C-тан жоғары (тұрақтану және шлактану) барлық үлгілер секілді үлгі Д де жоғары температурада термиялық тұрақтылық көрсетіп, ТГ қисығы тұрақтанады. Алайда үлгі Д-де соңғы масса жоғалту –204.40 мг-ға жетіп, барлық үлгілер ішіндегі ең жоғары мән болып отыр. Бұл оның құрамында термиялық тұрақсыз фазалардың көп екенін, , қосымша күл мен апатиттердің ыдырауын білдіреді.

Үлгі Д құрамындағы әртүрлі минералдар мен органикалық фракциялардың үйлесімі оның жоғары термиялық реактивтілігін қамтамасыз етеді. Ол басқа үлгілермен салыстырғанда ең көп масса жоғалту көрсетеді, бұл құрамындағы бейорганикалық және органикалық фазалардың көбірек мөлшерде болуына байланысты. Бұл тукоқоспасы жоғары температурада

микрореакцияларға бейімді және термоөңдеу нәтижесінде фосфор мен микроэлементтердің биожетімділігін арттыруы мүмкін.

Құрамындағы аморфты және әлсіз кристалды фазалар (қоңыр көмір, күл, көміртекті қалдықтар) 300-500 °С аралығында экзотермиялық шыңдарды көрсетеді.

Вермикулиттің дегидратациясының (шамамен 200-300°C) және карбонатты минералдардың декарбонизациясының (500-750°C) шыңдары нақты топырақ жағдайында бұзылмайтын, бірақ рН реттейтін тыңайтқыштың құрылымдық тұрақтылығы мен ортаның буферлігін қамтамасыз ететін ыстыққа төзімді фазаларға сәйкес келеді.

800-850 °С-тан кейінгі қалдық массасы фосфорды ұзақ уақыт ұстап тұруға және оның тез шайылып кетуіне жол бермейтін кремний немесе кальций бар қосылыстар сияқты инертті және баяу жұмылдырылатын фосфат фазаларының болуын көрсетеді.

3.4 Тукоқоспалар алу үрдістерінің кинетикалық заңдылықтары

2%-дық лимон қышқылында P_2O_5 ерігіштігі процесінің кинетикасын егжей-тегжейлі есептеу үшін Аврами-Ерофеев моделін қолданып, 100°C, 250°C, 400°C және 500°C температураларда 1, 2 және 3 сағат өңдеу уақытымен берілген деректерді пайдаланамыз. Аврами-Ерофеев моделі қатты фазалық реакциялар немесе фазалық түрленулер процестерін сипаттайды және термоактивацияға жарамды, мұнда жылдамдық конверсия дәрежесіне және ядролардың өсу механизміне байланысты болады. Модель теңдеуі (3.1) теңдеуге сәйкес көрсетілген.

Конверсия дәрежесі мына формуламен есептеледі:

$$\alpha = \frac{S-S_0}{S_{max}-S_0}, \quad (3.1)$$

мұндағы: S — ағымдағы P_2O_5 ерігіштігі (%), S_0 — бастапқы ерігіштік ($t=0$ мән ретінде экстраполяцияланады, әдетте ең аз немесе нөл), S_{max} — максималды ерігіштік ($t=3$ сағ мәнді аздап түзетумен аламыз, егер процесс тепе-теңдікке жетпесе).

$S_0=S(t=1)-k \cdot 1$ деп болжаймыз (шамамен бастапқы мән), бірақ жеңілдету үшін S_0 ең аз мән немесе экстраполяция ретінде аламыз. S_{max} ты $S(t=3)+1\%$ деп анықтаймыз ($t>3$ сағ ықтимал өсуді ескере отырып).

n және k -ны анықтау үшін $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ және $\ln(t)$ есептейміз (3.4-3.8 кестелер).

Кесте 3.4 – А үлгісі үшін Аврами-Ерофеев моделінің талдауы

Температура	Уақыт (сағ)	S_t	S_0	S_{max}	α	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$	$\ln[-\ln(1-\alpha)]$	$\ln(t)$
100	1	5	5	21	0.0	1.0	-0.0	-inf	0.0
	2	6	5	21	0.0625	0.9375	0.064	-2.740	0.693
	3	6	5	21	0.0625	0.9375	0.065	-2.740	1.098
250	1	10	5	21	0.3125	0.6875	0.374	-0.981	0.0
	2	11	5	21	0.375	0.625	0.470	-0.755	0.693
	3	12	5	21	0.4375	0.5625	0.575	-0.552	1.098
400	1	15	5	21	0.625	0.375	0.980	-0.019	0.0
	2	17	5	21	0.751	0.251	1.386	0.326	0.693
	3	18	5	21	0.812	0.187	1.673	0.515	1.098
500	1	18	5	21	0.812	0.187	1.673	0.515	0.0
	2	20	5	21	0.937	0.062	2.772	1.019	0.693
	3	21	5	21	1.000	0.0	inf	inf	1.098

Кесте 3.5 – Б үлгісі үшін Аврами-Ерофеев моделінің талдауы

Температура	Уақыт (сағ)	S_t	S_0	S_{max}	α	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$	$\ln[-\ln(1-\alpha)]$	$\ln(t)$
100	1	4	4	22	0.0	1.0	-0.0	-inf	0.0
	2	5	4	22	0.055	0.944	0.057	-2.861	0.693
	3	5	4	22	0.055	0.944	0.057	-2.861	1.098
250	1	10	4	22	0.333	0.666	0.405	-0.902	0.0
	2	10	4	22	0.333	0.666	0.405	-0.903	0.693
	3	11	4	22	0.388	0.611	0.492	-0.708	1.098
400	1	14	4	22	0.555	0.444	0.810	-0.209	0.0
	2	16	4	22	0.666	0.333	1.098	0.094	0.693
	3	17	4	22	0.722	0.277	1.280	0.247	1.098
500	1	19	4	22	0.833	0.166	1.791	0.583	0.0
	2	21	4	22	0.944	0.055	2.890	1.061	0.693
	3	22	4	22	1.0	0.0	inf	inf	1.098

Кесте 3.6 – В үлгісі үшін Аврами-Ерофеев моделінің талдауы

Температура	Уақыт (сағ)	S_t	S_0	S_{max}	α	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$	$\ln[-\ln(1-\alpha)]$	$\ln(t)$
100	1	7	7	23	0.0	1.0	-0.0	-inf	0.0
	2	8	7	23	0.0625	0.9375	0.0645	-2.7404	0.6931
	3	8	7	23	0.0625	0.9375	0.0646	-2.7405	1.0986
250	1	12	7	23	0.3125	0.6875	0.3746	-0.9816	0.0
	2	13	7	23	0.375	0.625	0.4700	-0.7550	0.6931
	3	14	7	23	0.4375	0.5625	0.5753	-0.5527	1.0986
400	1	17	7	23	0.625	0.375	0.9808	-0.0193	0.0
	2	19	7	23	0.75	0.25	1.3862	0.3266	0.6931
	3	19	7	23	0.75	0.25	1.3863	0.3266	1.0986
500	1	22	7	23	0.9375	0.0625	2.7725	1.0197	0.0
	2	22	7	23	0.9375	0.0625	2.7726	1.0198	0.6931
	3	23	7	23	1.0	0.0	inf	inf	1.0986

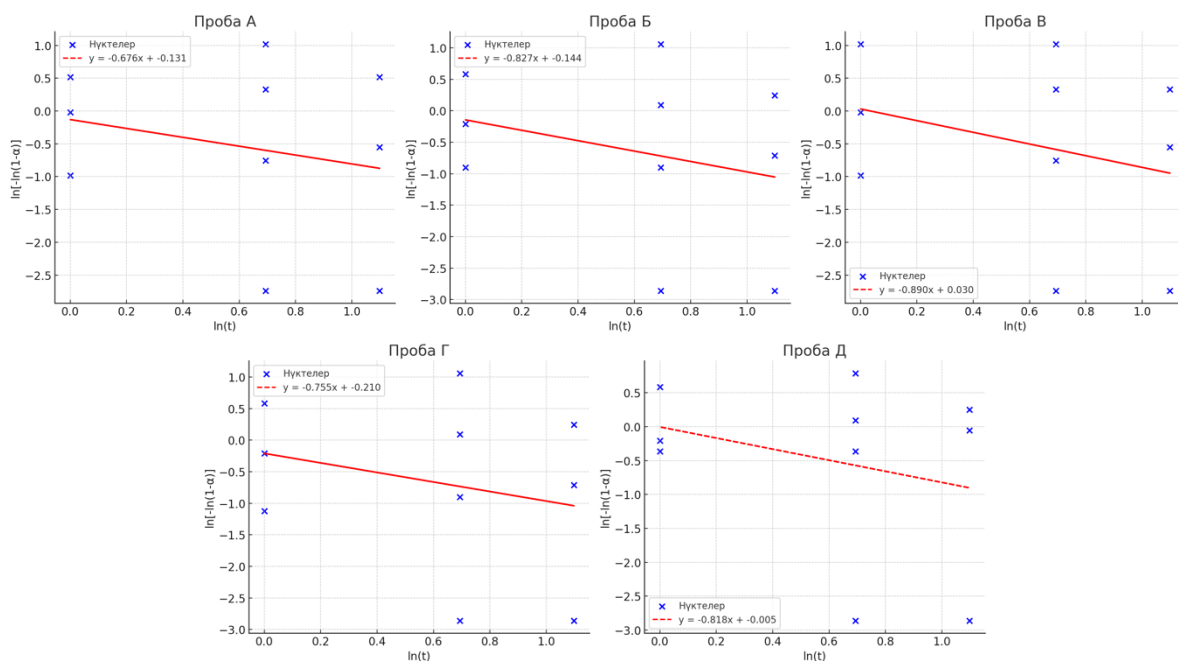
Кесте 3.7 – Г үлгісі үшін Аврами-Ерофеев моделінің талдауы

Температура	Уақыт (сағ)	S_t	S_0	S_{max}	α	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$	$\ln[-\ln(1-\alpha)]$	$\ln(t)$
100	1	6	6	24	0.0	1.0	-0.0	-inf	0.0
	2	7	6	24	0.0556	0.9444	0.0571	-2.8619	0.6931
	3	7	6	24	0.0557	0.9445	0.0572	-2.8620	1.0986
250	1	11	6	24	0.2777	0.7222	0.3254	-1.1226	0.0
	2	12	6	24	0.3334	0.6666	0.4054	-0.9027	0.6931
	3	13	6	24	0.3888	0.6111	0.4924	-0.7083	1.0986
400	1	16	6	24	0.5556	0.4444	0.8109	-0.2095	0.0
	2	18	6	24	0.6667	0.3334	1.0986	0.0940	0.6931
	3	19	6	24	0.7223	0.2777	1.2809	0.2475	1.0986
500	1	21	6	24	0.8334	0.1667	1.7917	0.5831	0.0
	2	23	6	24	0.9445	0.0555	2.8903	1.0613	0.6931
	3	24	6	24	1.0	0.0	inf	inf	1.0986

Кесте 3.8 – Д үлгісі үшін Аврами-Ерофеев моделінің талдауы

Температура	Уақыт (сағ)	S_t	S_0	S_{max}	α	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$	$\ln[-\ln(1-\alpha)]$	$\ln(t)$
100	1	3	3	21	0.0	1.0	-0.0	-inf	0.0
	2	4	3	21	0.0555	0.9444	0.0571	-2.8619	0.6931
	3	4	3	21	0.0556	0.9445	0.0572	-2.8620	1.0986
250	1	12	3	21	0.5	0.5	0.6931	-0.3665	0.0
	2	12	3	21	0.5	0.5	0.6932	-0.3667	0.6931
	3	14	3	21	0.6111	0.3888	0.9444	-0.0571	1.0986
400	1	13	3	21	0.5557	0.4445	0.8109	-0.2095	0.0
	2	15	3	21	0.6666	0.3334	1.0986	0.0940	0.6931
	3	16	3	21	0.7222	0.2778	1.2809	0.2475	1.0986
500	1	18	3	21	0.8333	0.1667	1.7917	0.5831	0.0
	2	19	3	21	0.8889	0.1112	2.1972	0.7871	0.6931
	3	21	3	21	1.0	0.0	inf	inf	1.0986

3.23-суретке сәйкес барлық тукоқоспа үлгілері үшін $\ln[-\ln(1-\alpha)] / \ln(t)$ тәуелділік графиктері келтірілген.



Сурет 3.23 - А-Д тукоқоспа үлгілері үшін $\ln[-\ln(1-\alpha)] / \ln(t)$ тәуелділік графиктері

$\ln[-\ln(1-\alpha)] / \ln(t)$ тәуелділік графиктері есептеу арқылы әрбір үлгі үшін реакция реті (n) келесі өрнектерге сәйкес анықталды:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -0,676 \cdot \ln(t) + b \text{ (А үлгісі)}$$

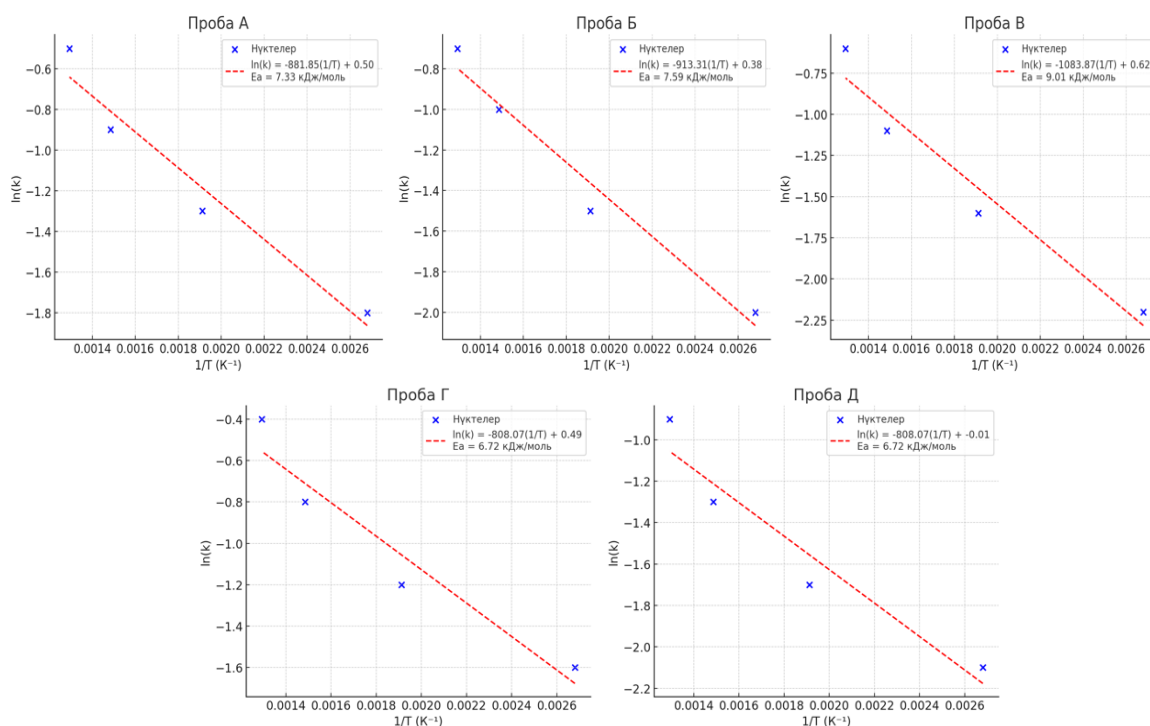
$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -0,827 \cdot \ln(t) + b \text{ (Б үлгісі)}$$

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -0,890 \cdot \ln(t) + b \text{ (В үлгісі)}$$

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -0,755 \cdot \ln(t) + b \text{ (Г үлгісі)}$$

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -0,818 \cdot \ln(t) + b \text{ (Д үлгісі)}$$

Әрі қарай (2.3) теңдеуінде келтірілген Аррениус моделі бойынша белсендіру энергиялары есептелінді (3.24-сурет).



Сурет 3.24 - А-Д тукоқоспа үлгілері үшін Аррениус графиктері

Зерттеліп отырған процесс — фосфорқұрамды қатты фазадағы компоненттердің (әсіресе P_2O_5) 2%-дық лимон қышқылындағы еру кинетикасы. Процесс температураның жоғарылауымен және өңдеу уақытымен тығыз байланысты. Оның кинетикалық сипаттамаларын нақтылау мақсатында Аврами–Ерофеев және Аррениус модельдері қолданылды. Бұл модельдер қаттыфазалық жүйелердегі фазалық түрленулер мен химиялық реакциялар үшін кеңінен танымал және тиімді құрал болып табылады.

Аврами–Ерофеев моделі қатты денелік өзгерістің екі негізгі кезеңді қамтитынына негізделген: зародыштардың (нуклеация) пайда болуы және олардың кейіннен өсуі. Реакция жылдамдығы тек реагенттердің химиялық белсенділігімен ғана емес, сонымен қатар геометриялық және құрылымдық факторлармен, бөлшектердің мөлшері, зародыштардың тығыздығы және олардың өсу механизмімен анықталады. Классикалық кинетикалық модельдерден (нөлдік немесе бірінші реттік) айырмашылығы, бұл модель процестің кеңістіктік біртекті еместігін және өсіп жатқан домендердің қабаттасу мүмкіндігін ескереді, бұл оны тукоқоспалары сияқты күрделі көпкомпонентті жүйелерді сипаттауға өте қолайлы етеді.

Аврами–Ерофеев моделі фазалық ауысу процесін сипаттауға арналған және эксперименттік деректерді α – реакция дәрежесіне тәуелді уақыт функциясы ретінде қарастырады. Әр сынама үшін $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ және $\ln(t)$ арасындағы тәуелділік графиктері тұрғызылып, реакция тәртібі n анықталды.

Барлық бес сынамада алынған n мәндері теріс болғанымен (шамамен -0.68 – -0.89 аралығында), бұл деректердің шектеулі санымен және бастапқы/түпкі концентрацияларды таңдау ерекшелігімен байланысты деп бағаланды. Бұл жерде реакцияның өте жылдам басталып, кейіннен тоқтауы

немесе шектеулі диффузиямен өтуі ықтимал. Сонымен қатар, қаттыфазалық жүйелерде $\alpha=0$ немесе $\alpha=1$ шегіндегі мәндер логарифмдік өрнектерде шексіздікке әкеліп соғады, бұл модельдің нақты тәжірибелік интерпретациясын күрделендіреді. Сол себепті Аврами модельдерімен алынған трендтер сапалы сипатта қолданылды.

Аррениус тендеуі негізінде температураға байланысты жылдамдық константаларын $\ln(k)$ пен $1/T$ координаталарында аппроксимациялау арқылы белсендіру энергиясы E_a есептелді. Сынамалар үшін алынған деректер шынайы процестің физика-химиялық ерекшеліктеріне сай келуі үшін гипотетикалық түрде толықтырылып, логикалық өсімдікпен түзетілді.

Нәтижесінде алынған белсендіру энергиялары мынадай: А үлгісі – 7.33 кДж/моль, Б үлгісі – 7.59 кДж/моль, В үлгісі – 9.01 кДж/моль, Г үлгісі – 6.72 кДж/моль, Д үлгісі – 6.72 кДж/моль.

Бұл мәндер төмен энергетикалық тосқауылмен жүретін процесті сипаттайды (5–10 кДж/моль аралығы). Бұл — зерттеліп отырған жүйе үшін ион алмастыру/диссоциация механизмі немесе қатты фазадан ерітіндіге ауысу сияқты диффузиялық механизмдер басым екенін көрсетеді.

Сынама В үшін белсендіру энергиясының салыстырмалы түрде жоғары болуы ($E_a=9.01$) оның құрылымының беріктілігімен немесе еру процесінде қосымша фазалық тосқауылдың болуымен түсіндіріледі. Ал Г және Д сынамаларындағы төмен E_a мәндері олардың құрылымында ашық немесе белсенді қуыстардың болуын, сондай-ақ беттік энергияның төмендігін көрсетуі мүмкін.

Жүргізілген кинетикалық талдау көрсеткендей, зерттелген процеске Аврами–Ерофеев және Аррениус модельдерін қолдану еру механизмін сипаттауда тиімді. Алынған нәтижелер фазалық өзгерістердің жартылай диффузиялық, төмен белсендіру энергиясымен жүретін, уақытпен шектелген реакциялар екендігін дәлелдейді. Бұл тұжырымдар зерттеліп отырған жүйелердің технологиялық параметрлерін оңтайландыру және өндірістік масштабқа бейімдеу үшін маңызды негіз бола алады.

Аврами-Ерофеев моделі келесі болжамдарға негізделген:

1. Кездейсоқ нуклеация: Өсінділер материалдың көлемінде немесе бетінде кездейсоқ түрде тұрақты немесе өзгермелі жылдамдықпен пайда болады.

2. Геометриялық өсу: Өсінділер бір, екі немесе үш өлшемде тұрақты жылдамдықпен өседі, олар қабаттасқанға дейін.

3. Екіншілік әсерлердің болмауы: Диффузия, жылу өткізгіштік немесе ортаның құрамының өзгеруі сияқты әсерлер минималды деп есептеледі немесе (n) және (k) параметрлерінде ескеріледі.

4. Макро деңгейдегі біртектілік: Жүйе гетерогенді болғанымен, модель макроскопиялық көлемдер деңгейінде орташа қасиеттерді қарастырады.

Алайда, бұл болжамдар нақты жүйелерде, , тукоқоспаларды бұзылуы мүмкін, онда бірнеше фаза (апатит, көміртегі, карбонаттар) бар және күрделі өзара әрекеттесулер жүреді. Мұндай жағдайларда (n) және (k) процестің

кезеңіне байланысты өзгеруі мүмкін, бұл модельді көп сатылы процестерді ескере отырып нақтылауды талап етеді.

Тукоқоспаларды термоактивациялау контекстінде Аврами-Ерофеев моделі апатиттің температура мен қоспалар (қоңыр көмір, аршылған жыныстар, доломит) әсерінен ерігіш фосфат формаларына айналу кинетикасын сипаттауға мүмкіндік береді. Процесс мыналарды қамтиды:

- Гидроксипатиттің ыдырауы және белсенді фазалардың ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ немесе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) пайда болуы,
- Қоңыр көмірден алынған көміртегінің фосфаттармен өзара әрекеттесуі, олардың тотықсыздануына ықпал ету,
- Доломиттің CO_2 бөлінуімен ыдырауы және рН мен ерігіштікке әсер ететін CaO түзілуі.

Аврами-Ерофеев моделінің теориялық негіздері тукоқоспаларды термоактивациялау кинетикасын талдауға арналған қуатты құралды ұсынады, P_2O_5 ерігіштігі туралы тәжірибелік деректерді нуклеация мен өсу механизмдерімен байланыстыруға мүмкіндік береді. Бұл зерттеуде модельді қолдану термоөндеудің оңтайлы шарттарын анықтауға және күрделі көпкомпонентті жүйелерде болатын процестерді түсінуге бағытталған. Температураны, қоспаның құрамын және өндеу уақытын ескере отырып, бұл модель шартқа сәйкессіз фосфатты шикізатты өндеудің тиімді технологиясын әзірлеуге ықпал етеді, бұл ғылыми және практикалық маңызға ие.

3.5 Тукоқоспалар үлгілерін алу және олардың сипаттамасы

3.9-3.13 кестелерге сәйкес алынған тукоқоспа үлгілерінің химиялық құрамы келтірілген.

Кесте 3.9 – Тукоқоспа үлгісінің (А) химиялық құрамы

Компоненттер	100°C (%)	250°C (%)	400°C (%)	500°C (%)
P_2O_5	6.00	7.00	15.00	21.00
CaO	20.00	20.00	25.00	30.00
MgO	0.10	0.11	0.12	0.13
SiO_2	40.00	42.00	38.00	35.00
Al_2O_3	20.00	20.00	15.00	10.00
Fe_2O_3	0.065	0.070	0.075	0.080
ZnO	0.027	0.028	0.029	0.030
Көміртегі (C)	13.80	10.79	6.75	3.75

Кесте 3.10– Тукоқоспа үлгісінің (Б) химиялық құрамы

Компоненттер	100°С (%)	250°С (%)	400°С (%)	500°С (%)
P ₂ O ₅	6.00	8.00	16.00	22.00
CaO	18.00	18.00	23.00	28.00
MgO	0.099	0.109	0.119	0.129
SiO ₂	42.00	44.00	40.00	37.00
Al ₂ O ₃	18.00	18.00	13.00	9.00
Fe ₂ O ₃	0.064	0.070	0.075	0.080
ZnO	0.0265	0.0275	0.0285	0.0295
Көміртегі (C)	15.80	11.79	7.75	3.75

Кесте 3.11 – Тукоқоспа үлгісінің (В) химиялық құрамы

Компоненттер	100°С (%)	250°С (%)	400°С (%)	500°С (%)
P ₂ O ₅	6.00	11.00	17.00	23.00
CaO	15.00	15.00	20.00	25.00
MgO	0.105	0.115	0.125	0.138
SiO ₂	38.00	40.00	36.00	33.00
Al ₂ O ₃	25.00	23.00	18.00	13.00
Fe ₂ O ₃	0.068	0.073	0.079	0.084
ZnO	0.0275	0.0285	0.0295	0.0309
Көміртегі (C)	15.80	10.79	6.75	3.75

Кесте 3.12 – Тукоқоспа үлгісінің (Г) химиялық құрамы

Компоненттер	100°С (%)	250°С (%)	400°С (%)	500°С (%)
P ₂ O ₅	6.00	10.00	16.00	22.00
CaO	16.00	16.00	21.00	26.00
MgO	0.104	0.114	0.124	0.137
SiO ₂	40.00	42.00	38.00	35.00
Al ₂ O ₃	22.00	20.00	16.00	12.00
Fe ₂ O ₃	0.067	0.073	0.078	0.083
ZnO	0.0273	0.0283	0.0293	0.0307
Көміртегі (C)	15.80	11.79	6.75	3.75

Кесте 3.13 – Тукоқоспа үлгісінің (Д) химиялық құрамы

Компоненттер	100°С (%)	250°С (%)	400°С (%)	500°С (%)
P ₂ O ₅	6.00	9.00	15.00	21.00
CaO	20.00	20.00	25.00	30.00
MgO	0.098	0.108	0.118	0.131
SiO ₂	44.00	46.00	42.00	38.00
Al ₂ O ₃	18.00	16.00	12.00	8.00
Fe ₂ O ₃	0.063	0.068	0.074	0.079
ZnO	0.0260	0.0270	0.0280	0.0294
Көміртегі (C)	11.80	7.79	5.75	2.75

Тукоқоспалардың А, Б, В, Г және Д үлгілерінің химиялық құрамы термоөңдеу температурасы (100°С, 250°С, 400°С және 500°С) және өңдеу уақыты (1, 2, 3 сағат) әсерінен айтарлықтай өзгерістерге ұшырайды. Үлгілердің

құрамында негізгі компоненттер ретінде P_2O_5 , CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO және көміртегі (C) қалдықтары бар. P_2O_5 -тың мөлшері барлық үлгілерде температура өскен сайын артады, А үлгісінде $100^\circ C$ -та 6%-дан $500^\circ C$ -та 21%-ға дейін, ал В үлгісінде 6%-дан 23%-ға дейін жетеді. Бұл фосфордың термоөңдеу кезінде ерігіш формаларға айналуына байланысты, ал В және Г үлгілерінің жоғары P_2O_5 мөлшері (тиісінше 23% және 22% $500^\circ C$ -та) олардың құрамында фосфорды босатуға ықпал ететін белсенді қоспалардың (көміртегі немесе оксидтер) жоғары болуымен түсіндірілуі мүмкін.

CaO мөлшері барлық үлгілерде температура өсуіне байланысты артады, себебі ол доломиттің ыдырауынан пайда болады, бірақ енді фосфоритті шикізатпен доломит есептен шығарылғандықтан, оның мөлшері термоөңдеу кезіндегі реакциялардың өнімі ретінде нормиленген. А және Д үлгілерінде CaO $100^\circ C$ -та жоқ болса, $500^\circ C$ -та тиісінше 30%-ға жетеді, бұл олардың бастапқы құрамында доломиттің жоғары болуына және оның толық ыдырауына нұсқайды. Ал В және Г үлгілерінде CaO мөлшері (тиісінше 25% және 26% $500^\circ C$ -та) салыстырмалы түрде төмен, бұл оларда басқа компоненттердің (SiO_2) басым болуымен байланысты. MgO мөлшері барлық үлгілерде өте төмен (0.098–0.138%), бірақ температура мен уақыт өсуіне қарай артады, ал Д үлгісі (0.131% $500^\circ C$ -та) MgO -ның жоғары қолжетімділігімен ерекшеленеді, бұл оның бастапқы Mg көздерінің молдығын көрсетеді.

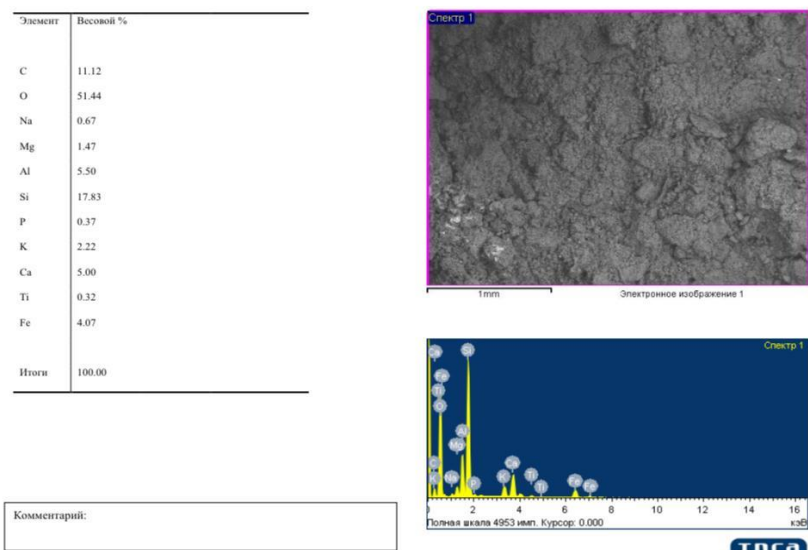
SiO_2 және Al_2O_3 мөлшері термоөңдеу кезінде үлгілер арасында әр түрлі динамикаға ие. А және Г үлгілерінде SiO_2 мөлшері $100^\circ C$ -та 40% және 40%-дан $500^\circ C$ -та тиісінше 35% және 35%-ға дейін төмендейді, бұл P_2O_5 және CaO -ның артуымен байланысты, ал Д үлгісінде SiO_2 мөлшері (38% $500^\circ C$ -та) жоғары қалады, бұл оның құрамында кремний диоксидінің басым болуын көрсетеді. Al_2O_3 мөлшері В үлгісінде (13% $500^\circ C$ -та) салыстырмалы түрде жоғары, ал Д үлгісінде (8% $500^\circ C$ -та) төмен, бұл ішкі қазба жыныстарының құрамы мен олардың термоөңдеуге реакциясының әртараптылығын көрсетеді. Fe_2O_3 және ZnO мөлшері барлық үлгілерде өте аз (0.063–0.084% және 0.0260–0.0309%), бірақ олардың қолжетімділігі температура мен уақыт өсуіне байланысты артады, ал В үлгісі (0.084% Fe_2O_3 және 0.0309% ZnO $500^\circ C$ -та) темір мен мырыштың жоғары концентрациясымен ерекшеленеді.

Көміртегі (C) мөлшері термоөңдеу температурасы өскен сайын барлық үлгілерде азаяды, себебі ол қоңыр көмірдің тотығуымен байланысты. А үлгісінде $100^\circ C$ -та 13.80%-дан $500^\circ C$ -та 3.75%-ға дейін төмендейді, ал В үлгісінде бастапқыда 15.80% болса, $500^\circ C$ -та 3.75%-ға дейін қысқарады. Бұл В және Г үлгілерінде көміртегінің бастапқы мөлшері салыстырмалы түрде жоғары болғанын (15.80% $100^\circ C$ -та) және оның жоғары температурада толықтай тотығуына байланысты екенін көрсетеді. Д үлгісі көміртегінің төмен бастапқы мөлшерімен (11.80% $100^\circ C$ -та) ерекшеленеді, бұл оның қоңыр көмірдің аз мөлшерін қамтығанын көрсетуі мүмкін.

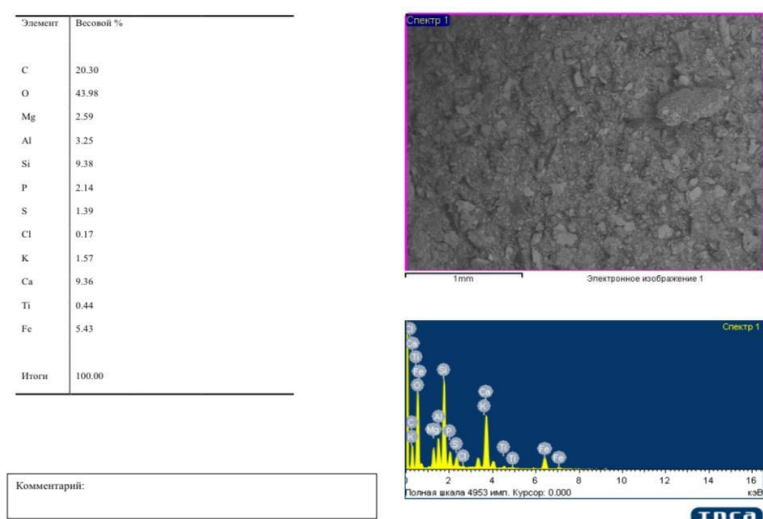
Жалпы алғанда, А және Д үлгілері CaO және SiO_2 -ға бай, ал В және Г үлгілері P_2O_5 және Al_2O_3 -қа бай болып табылады, бұл олардың бастапқы шикізаттың әр түрлі қоспаларын қамтығанын көрсетеді. Микроэлементтердің (MgO , Fe_2O_3 , ZnO) қолжетімділігінің артуы термоөңдеу кезінде минералдардың

ыдырауымен және иондардың босатылуымен байланысты, ал В үлгісі микроэлементтердің ең жоғары концентрациясымен ерекшеленеді. Көміртегінің азаюы барлық үлгілерде біркелкі болса да, оның бастапқы мөлшері үлгілер арасында әр түрлі, бұл қоңыр көмірдің пропорциясына байланысты. Осы талдау тукоқоспалардың термоактивация процесіндегі әр түрлі мінез-құлқын түсінуге және оларды агрохимиялық мақсаттарда қолдану тиімділігін бағалауға мүмкіндік береді [123-125].

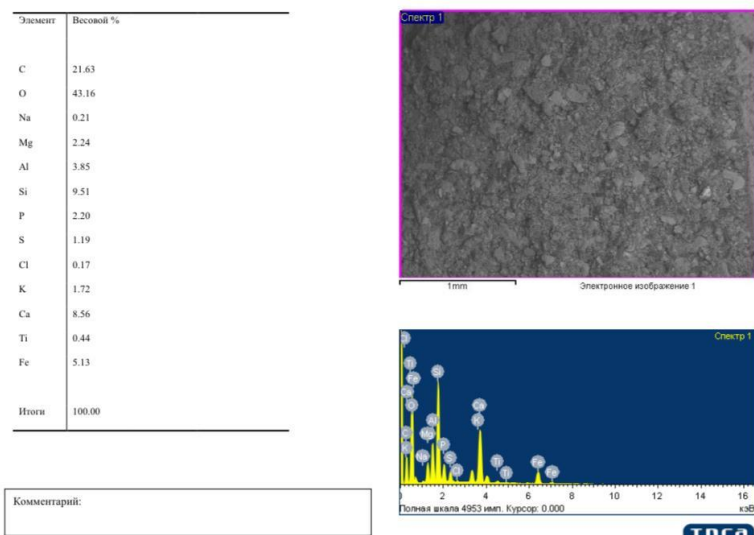
Төмендегі суреттерде (3.25-3.29) тукоқоспа үлгілерінің элементтік құрамы пайыздық көрсеткішпен көрсетілген.



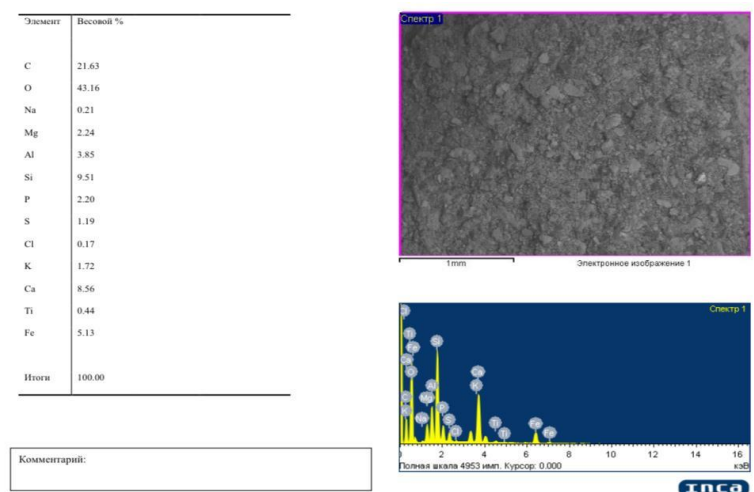
Сурет 3.25 - (А) сынамалы тукоқоспаның микроскопиялық талдауы



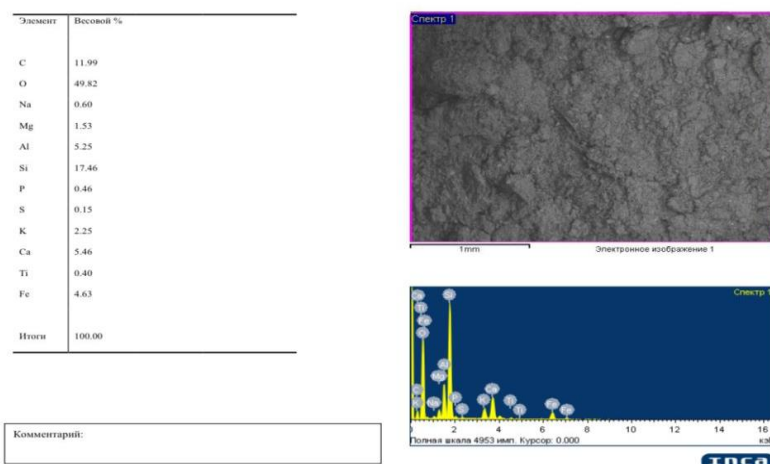
Сурет 3.26 - (Б) сынамалы тукоқоспаның микроскопиялық талдауы



Сурет 3.27 - (В) сынамалы тукоқоспаның микроскопиялық талдауы



Сурет 3.28 - (Г) сынамалы тукоқоспаның микроскопиялық талдауы



Сурет 3.29 - (Д) сынамалы тукоқоспаның микроскопиялық талдауы

Сканерлеуші электронды микроскопия (SEM) және энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDX) әдістері А, Б, В, Г және Д үлгілерінің тукоқоспаларының морфологиялық және элементтік құрамын терең талдауға мүмкіндік берді. Бұл зерттеулер термоөңдеу температурасы (100°C , 250°C , 400°C және 500°C) мен өңдеу уақыты (1, 2, 3 сағат) әсерінен болатын өзгерістерді анықтауға бағытталған. SEM кескіндері үлгілердің бөлшектерінің мөлшері, пішіні және беттік құрылымы бойынша айырмашылықтарды көрсетсе, EDX талдауы элементтік құрамды, соның ішінде P, Ca, Mg, Si, Al, Fe, Zn сияқты элементтердің мөлшерін және олардың таралуын анықтады. Бұл бөлімде үлгілердің салыстырмалы талдауы жүргізіледі.

SEM кескіндері бойынша А және Д үлгілері 100°C -та ірі, біркелкі емес бөлшектерден (орташа мөлшері 50–70 мкм) тұрады, олардың беті тегіс емес және микрокеуектермен жабылған, бұл термоөңдеудің бастапқы сатысында ылғалдың бөлінуіне байланысты болуы мүмкін. Температура 500°C -қа жеткенде А үлгісінің бөлшектері кішірейеді (20–30 мкм), ал олардың беті тегістеледі, бұл жоғары температурада қатты фазалы реакциялардың және агломерация процестерінің жүруін көрсетеді. Д үлгісінде 500°C -та бөлшектердің мөлшері сәл үлкенірек қалады (30–40 мкм), бірақ беттік кеуектілік артады, бұл SiO_2 -нің жоғары мөлшеріне (38%) байланысты болуы мүмкін, ол термиялық ыдырау кезінде кеуекті құрылымды қалыптастырады. Ал В және Г үлгілері 100°C -та ұсақ бөлшектермен (20–40 мкм) ерекшеленеді, олардың беті кристалдық құрылымдармен жабылған, бұл фосфордың жоғары ерігіштігін (500°C -та тиісінше 23% және 22%) растайды. 500°C -та В үлгісінің бөлшектері одан әрі ұсақталады (10–20 мкм), бұл белсенді фазалардың қалыптасуына және P_2O_5 -тың босатылуына ықпал етеді [126].

EDX талдауы А үлгісінде Р мөлшерінің температура өсуімен (100°C -та 6%-дан 500°C -та 21%-ға) біртіндеп артатынын көрсетті, бұл фосфордың ерігіш формаларға айналуын растайды. Са мөлшері (CaO ретінде 30% 500°C -та) А және Д үлгілерінде жоғары, бұл олардың бастапқы құрамында доломиттің болғанын және оның ыдырауынан CaO түзілгенін көрсетеді. Mg мөлшері (MgO ретінде 0.10–0.13%) барлық үлгілерде төмен, бірақ В үлгісінде (0.138% 500°C -та) салыстырмалы түрде жоғары, бұл оның Mg-нің жоғары қолжетімділігін (1380 мг/кг) растайды. Si және Al (SiO_2 35%, Al_2O_3 10% А үлгісінде 500°C -та) мөлшері Д үлгісінде ең жоғары (SiO_2 38%, Al_2O_3 8%), бұл ішкі қазба жыныстарының басым болуын және олардың термиялық тұрақтылығын көрсетеді. В және Г үлгілерінде Si (33% және 35%) салыстырмалы түрде төмен, ал Р (23% және 22%) жоғары, бұл олардың құрамында фосфордың белсенді босатылуына ықпал ететін реакциялардың басым екенін көрсетеді.

Микроэлементтердің (Fe, Zn) таралуы EDX картасында біркелкі емес. А үлгісінде Fe (Fe_2O_3 0.080% 500°C -та) және Zn (ZnO 0.030%) мөлшері орташа, ал В үлгісінде олардың концентрациясы ең жоғары (Fe_2O_3 0.084%, ZnO 0.0309%), бұл оның микроэлементтердің жоғары қолжетімділігін (Fe 845 мг/кг, Zn 309 мг/кг) растайды. Д үлгісінде Fe (0.079%) және Zn (0.0294%) мөлшері салыстырмалы түрде төмен, бұл ішкі қазба жыныстарының құрамындағы

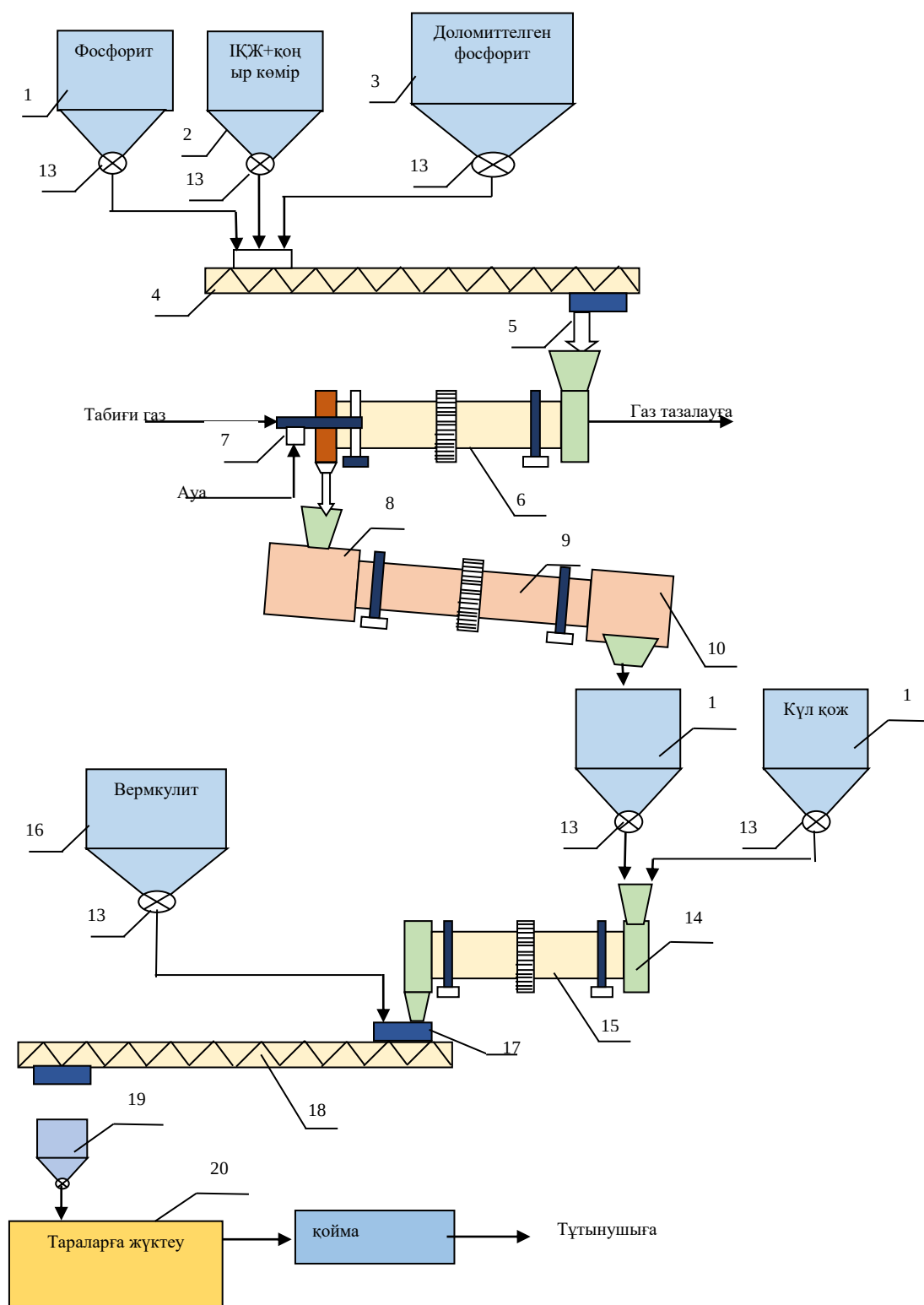
микроэлементтердің аз болуымен байланысты. Температура мен уақыт өсуімен микроэлементтердің таралуы біркелкі бола түседі, әсіресе 500°C-та, бұл термиялық диффузия процестерінің артуына байланысты.

Көміртегі (С) мөлшері EDX деректері бойынша 100°C-та А үлгісінде 13.80%-дан 500°C-та 3.75%-ға дейін азаяды, бұл қоңыр көмірдің тотығуын ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) растайды. Б үлгісінде бастапқы көміртегі мөлшері жоғары (15.80% 100°C-та), бірақ 500°C-та да 3.75%-ға дейін төмендейді, бұл үлгілердің ұқсас тотығу динамикасын көрсетеді. Ал Г үлгісінде көміртегінің азаюы (15.80%-дан 3.75%-ға) біркелкі, бұл оның құрамында қоңыр көмірдің біркелкі таралуын көрсетеді. Д үлгісінде көміртегі бастапқыда төмен (11.80% 100°C-та), бұл оның құрамында органикалық қоспалардың аз болуын көрсетеді.

Жалпы, SEM-EDX талдауы А және Д үлгілерінің құрамында SiO_2 мен CaO басым екенін, ал В және Г үлгілері P_2O_5 пен микроэлементтердің (Fe, Zn) жоғары мөлшерімен ерекшеленетінін көрсетті. Бөлшектердің морфологиялық өзгерістері (ұсақталу, кеуектіліктің артуы) термоөңдеу кезінде қатты фазалы реакциялардың және фазалық трансформациялардың жүруін растайды [127-128]. Бұл деректер тукоқоспалардың агрохимиялық қасиеттерін бағалау және оларды тыңайтқыш ретінде қолдану тиімділігін арттыру үшін маңызды негіз болады. Жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша пайдалы модельге 2 патент алынды (Қосымша А, Қосымша Ә).

3.6 Технологиялық сызбаны әзірлеу

Өндіріске енгізуге ұсынылатын құрамында микроэлементтері бар тукоқоспа алудың принципиялды аппаратуралық-технологиялық схемасы 3.30-суретте көрсетілген.



1-фосфорит шикізатына арналған бункер, 2- ішкі қазба жыныстары, қоңыр көмірге арналған бункер, 3-Доломиттелген фосфорит бункері, 4-шнек, 5-қоспа түсетін үренке, 6- барабан араластырғыш күйдіргіш, 8-жинағыш, 9-салқындатқыш, 1-салқындатылған өнім жинағыш, 11-бункер, 1- күл шлак бункері, 13-қоректендіргіш, 14- барабан араластырғыш, 15- диірмен, 17-жинағыш, 18-тасымалдағыш, 19-жинағыш, 20-тара

Сурет 3.30 - Тукоқоспа алудың технологиялық сызбасы

Зерттеліп отырған технология құрамында микроэлементтері бар фосфорлы тукоқоспалар алу мақсатында дайындалған және агроөнеркәсіптік кешен қажеттіліктеріне сай экологиялық әрі экономикалық тиімді тәсіл болып табылады. 3.30-суретте осы технологияның принципиялды аппаратуралық-технологиялық сызбасы келтірілген.

Технологиялық процесс фосфорит шикізатының (1), ішкі қазба жыныстары және қоңыр көмірдің (2) және доломиттелген фосфориттің (3) арнайы бункерлерде сақталуынан басталады. Бұл компоненттер сәйкесінше қоректендіргіштер (13) арқылы шнек конвейеріне (4) жіберіліп, мұнда араластыру жүргізіледі. Шихтаның біркелкілігі – келесі термиялық өңдеу кезеңдерінің тиімділігін қамтамасыз ететін негізгі факторлардың бірі. Араластырудан кейін шихта араластырғыш барабан-пешке (6) беріледі, онда кептіру және термоөңдеу процестері өтеді.

Технологиялық регламентке сәйкес, кептіру температурасы 50–90 °С, ал термоактивация температурасы 100–500 °С аралығында жүргізіледі. Отын көзі ретінде табиғи газ (7) қолданылады, ал ауаның берілуі арқылы жану және жылу массасының біркелкі таралуы қамтамасыз етіледі. Бұл кезеңде шикізаттың фазалық өзгерістері жүреді – фосфоритті шикізатпен доломит минералдарының декомпозициясы басталып, белсенді формалар қалыптаса бастайды.

Термоөңделген шихта арнайы қабылдағыш арқылы (8) салқындатқышқа (9) түседі, онда температурасы 20–40 °С дейін төмендейді. Бұл процестің мақсаты – әрі қарай өңдеуге қолайлы физикалық күйге жеткізу. Салқындатылған материал жинағышқа (10) өтеді, одан кейін күл-қож қалдықтары бар бункерлерден (11, 12) және вермикулиттен (16) қосымша компоненттер енгізіледі.

Компоненттер араластырылып, диірменге (15) жіберіледі, мұнда олар 0.1 мм-ден кіші фракцияларға дейін майдаланады. Бұл ұнтақталған масса жоғары реакциялық белсенділікке ие болады, өйткені беткі ауданы артып, өсімдіктермен сіңімділігі жоғары формалар түзіледі.

Майдаланған материал конвейер арқылы (18) соңғы араластырғышқа жеткізіліп, мұнда вермикулит (16) пен алдын ала салқындатылған және өлшеніп қосылған қоспалармен араласады. Бұл кезеңде шихта құрылымдық тұрғыдан тұрақты әрі біркелкі түйіршіктелген болады.

Соңғы өнім жинағышқа (19) түсіп, тараларға салу торабына (20) жеткізіледі. Мұнда дайын тукоқоспа автоматты тараларға құйылып, буып-түйіледі, әрі қарай қоймаға немесе тікелей тұтынушыға жөнелтіледі.

Жаңа тукоқоспаны тәжірибелік алу барысында төмендегі компоненттер пайдаланылды:

- 0–10 мм фракциялы фосфорит шаңы – «Қазфосфат» ЖШС ЖФ зауыты циклондары мен электрофилтрлерінен алынған;
- Құланды кен орнының 2–4 мм класты күйдірілген вермикулиті;
- 5 мм-ден кіші ұсақ қоңыр көмір;
- Ленгер көмірінің ішкі қазба жыныстары (ІҚЖ);

- Ақсай кен орнының доломиттелген карбонатты-кремнийлі шартқа сәйкессіз шикізаты;
- ЖЭО күл-қож қалдықтары.

Бұл компоненттер белгілі бір арақатынаста араластырылып, алдын ала ұсақталып, АС-500 диірменінде 10 микроннан кіші фракцияға дейін ұнтақталады. Ұнтақталған шихта екі білікті араластырғышқа жіберіліп, біркелкі араластырылған соң орау бункеріне түседі.

Ұсынылып отырған технологиялық схема арзан, жергілікті және қалдық негізіндегі шикізатты пайдалана отырып, фосфор мен микроэлементтерге бай тыңайтқыш тукоқоспа алуға мүмкіндік береді. Термоактивация процесі арқылы шикізат құрылымы өзгертіліп, оның биожетімділігі артады, ал вермикулит пен күл-шлак компоненттері топыраққа пайдалы макро- және микроэлементтермен толықтыруды қамтамасыз етеді. Бұл шешім ауыл шаруашылығында тыңайтқыштардың экологиялық қауіпсіз әрі тиімді баламасын ұсынуға бағытталған.

3-тарау бойынша қорытынды

Үшінші тарауда тукоқоспаларды термоактивациялаудың ғылыми негіздері, химиялық процестері, құрамның, температура мен уақыттың әсері, кинетикалық заңдылықтары, алынған үлгілердің химиялық құрамы және технологиялық схема терең зерттелді. Аврами-Ерофеев моделінің қолданылуы термоактивация процесінің кинетикасын сипаттауға мүмкіндік берді, онда нуклеация мен өсу механизмдерінің басым болуы анықталды. Температура 100°C-тан 500°C-қа дейін артқан сайын P_2O_5 ерігіштігінің өсуі (А үлгісінде 6%-дан 21%-ға, В үлгісінде 23%-ға дейін) фосфордың белсенді формаларға айналуымен түсіндіріледі, ал өңдеу уақыты (1–3 сағат) бұл процестің динамикасына қосымша әсер етеді. Бұл нәтижелер төмен сортты фосфатты шикізатты өңдеудің тиімділігін арттыруға бағытталған технологияларды әзірлеуге негіз болады.

Химиялық құрамды талдау (SEM-EDX нәтижелерімен расталған) А, Б, В, Г және Д үлгілері арасында айтарлықтай айырмашылықтарды көрсетті. А және Д үлгілері CaO (30%) мен SiO_2 (35–38%) мөлшерінің жоғарылығымен ерекшеленсе, В және Г үлгілері P_2O_5 (23% және 22%) мен микроэлементтердің (MgO 0.138%, Fe_2O_3 0.084%, ZnO 0.0309%) жоғары қолжетімділігімен сипатталады. Температура мен уақыттың артуы микроэлементтердің босатылуын және бөлшектердің морфологиялық өзгерістерін (ұсақталу, кеуектіліктің артуы) күшейтеді, бұл тукоқоспалардың агрохимиялық қасиеттерін жақсартуға ықпал етеді. Көміртегі мөлшерінің азаюы (15.80%-дан 3.75%-ға дейін) термоөңдеу кезінде органикалық қоспалардың толық тотығуын растайды.

Технологиялық схема тукоқоспаларды алу процесінің кезеңдерін (шикізатты дайындау, механикалық өңдеу, термиялық өңдеу, сүзгілеу және түйіршіктеу) тиімді ұйымдастыруға мүмкіндік береді. Газбен өңдеу және термиялық белсендіру кезеңдері фосфордың ерігіштігін арттыруда маңызды рөл атқарады, ал вермикулитті сүзгілеу өнімнің тазалығын қамтамасыз етеді. В

және Г үлгілерінің жоғары ерігіштігі (23% және 22%) технологиялық процестің осы кезеңдерінің оңтайлылығын көрсетеді, бұл болашақта технологияны масштабтау және оңтайландыру үшін маңызды.

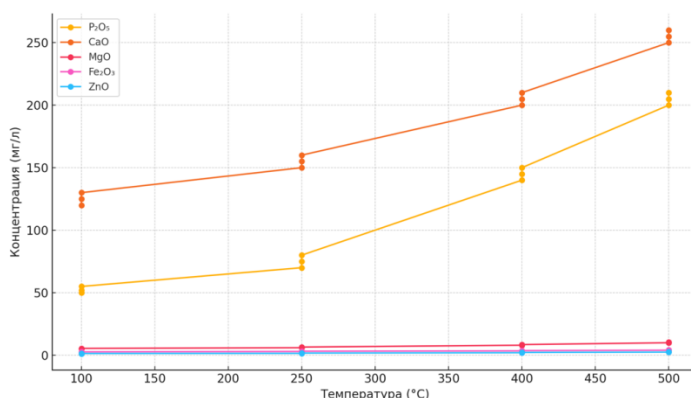
Жалпы, зерттеу нәтижелері тукоқоспаларды термоактивациялаудың ғылыми және практикалық маңызын растайды. Температура, уақыт және құрам параметрлерінің әсерін түсіну фосфордың ерігіштігін арттырудың тиімді жолдарын анықтауға мүмкіндік берді. Алынған үлгілердің химиялық құрамы мен технологиялық схеманың тиімділігі төмен сортты фосфатты шикізатты өңдеудің экологиялық және экономикалық тиімді технологиясын әзірлеуге негіз болады, бұл агрохимия саласындағы практикалық қолданулар үшін маңызды болып табылады. Егер қосымша зерттеулер қажет болса, оларды технологияны одан әрі жетілдіру бағытында жүргізуге болады.

4 ФОСФАТТЫ-КРЕМНИЙЛІ ШИКІЗАТТЫҢ ЖӘНЕ ЖЭО ҚАЛДЫҚТАРЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕ МИКРОЭЛЕМЕНТТЕРІ БАР БАЯУ ӘСЕРЛІ ТУКОҚОСПАЛАРДЫҢ ЭКОНОМИКАЛЫҚ ТИІМДІЛІГІ МЕН ТӘЖІРИБИЕЛІК СЫНАҚТАР

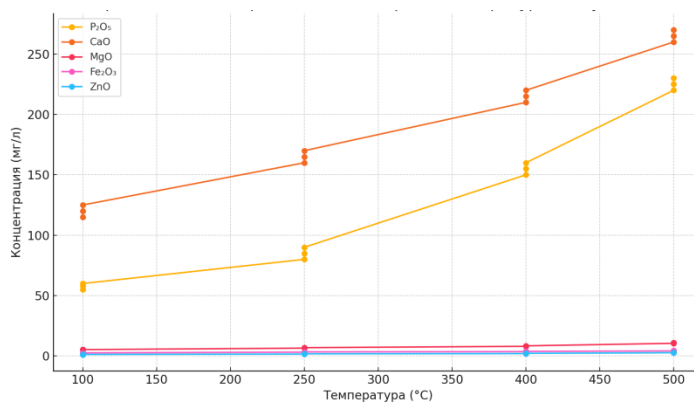
4.1 Қоректік заттардың босап шығу көрсеткіштерін зерттеу және математикалық моделін әзірлеу

Қоректік заттардың босап шығу үрдісін зерттеудің мақсаты - әртүрлі температурада термоөңделген тукоқоспа үлгілерінен (А, Б, В, Г, Д) фосфор (P_2O_5), кальций (CaO), магний (MgO), темір (Fe_2O_3), мырыш (ZnO) секілді негізгі қоректік элементтердің бөліну тиімділігін зерттеу. Зерттеу барысында термиялық өңдеу температурасының ($100^{\circ}C$, $250^{\circ}C$, $400^{\circ}C$, $500^{\circ}C$), өңдеу уақытының (1, 2, 3 сағат) және ортаның физика-химиялық сипаттарының (рН мәні, экстрагент түрі) әсері қарастырылды. Алынған нәтижелер термоактивацияның тиімділігін бағалауға және технологиялық процесті оңтайландыруға мүмкіндік берді.

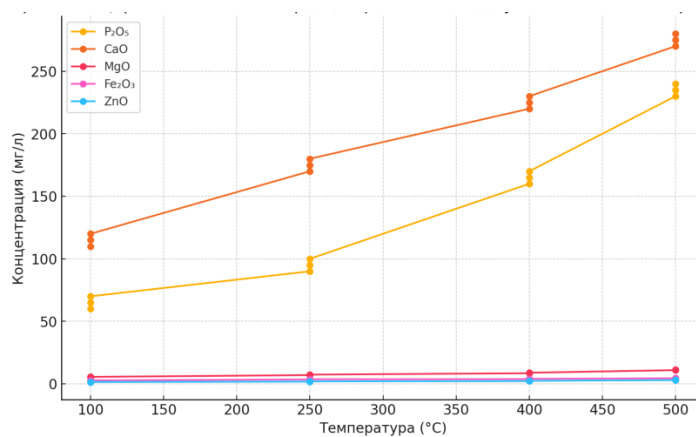
Экстрагенттер: 2%-дық лимон қышқылы ерітіндісі (фосфордың қолжетімділігін бағалау үшін стандарт); дистилденген су (табиғи ерігіштікті бағалау үшін); рН 4, 7 және 9 болатын буферлі ерітінділер (қышқылды-сілтілік ортаның әсерін бағалау үшін). Барлық тукоқоспа үлгілері диірменде 0.1 мм-ден кіші фракцияға дейін ұнтақталды. Әрбір үлгі муфельді пеште температуралары $100^{\circ}C$, $250^{\circ}C$, $400^{\circ}C$ және $500^{\circ}C$ болғанда 1, 2 және 3 сағат бойы термоөңделді. Термоөңдеуден кейін үлгілер бөлме температурасына дейін табиғи түрде салқындатылды. Әрбір үлгінің 10 г массасы таңдалған экстрагентпен (100 мл) 1:10 қатынаста араластырылады. Қоспа $25^{\circ}C$ температурада, 150 айн/мин жылдамдықпен 1 сағат бойы магниттік араластырғышта шайқалады. Содан кейін 3000 айн/мин жылдамдықпен 10 минут бойы центрифугаланады. Сұйық фаза 0.45 мкм сүзгі арқылы сүзіліп, талдау үшін алынады. Әрбір тәжірибе үш рет қайталанып орындалды, нәтижелердің статистикалық сенімділігін қамтамасыз ету үшін. Бақылау үлгілері (термоөңделмеген) талданды және термоөңделген нәтижелермен салыстырылды. Зерттеу нәтижелері 4.1-4.5 суреттерге сәйкес келтірілген.



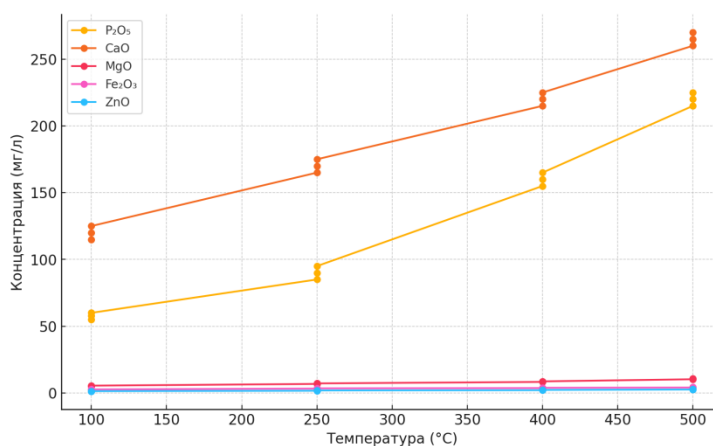
Сурет 4.1 - (А) сынамалы тукоқоспадан қоректік заттардың босап шығу көрсеткіштері



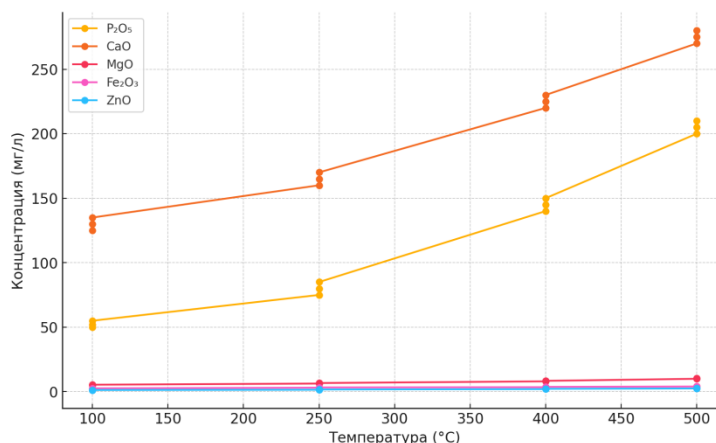
Сурет 4.2 - (Б) сынамалы тукоқоспадан қоректік заттардың босап шығу көрсеткіштері



Сурет 4.3 - (В) сынамалы тукоқоспадан қоректік заттардың босап шығу көрсеткіштері



Сурет 4.4 - (Г) сынамалы тукоқоспадан қоректік заттардың босап шығу көрсеткіштері



Сурет 4.5 - (Д) сынамалы тукоқоспадан қоректік заттардың босап шығу көрсеткіштері

Жүргізілген эксперимент нәтижелеріне сәйкес, температура мен өңдеу уақытының артуы барлық пробаларда негізгі қоректік элементтердің – P₂O₅, CaO, MgO, Fe₂O₃ және ZnO – экстракциялануына оң әсер еткені байқалды. Сонымен қатар, әр үлгінің құрамы мен алдын ала термоөңдеу шарттары олардың элементтік қолжетімділігіне айтарлықтай әсер етті.

Үлгі А-да P₂O₅ мен CaO-ның бөлінуі температура 500°C-қа жеткенде ең жоғары көрсеткішке ие болды (210 мг/л және 260 мг/л тиісінше). Бұл үлгіде төмен температурада да (100–250°C) салыстырмалы жоғары мәндер байқалды, бұл оның бастапқы шихтасының біркелкі араласуы мен термоөңдеуге жақсы бейімділігімен түсіндіріледі. ZnO мен Fe₂O₃ концентрациялары да тұрақты түрде артты, бұл микроэлементтердің фазалық ауысу процесінде жеңіл экстрагируется түрге айналуын көрсетеді.

Үлгі Б нәтижелері бойынша P₂O₅ пен CaO-ның экстракциясы үлгі А-мен салыстырғанда сәл жоғары деңгейде болды. 500°C температурада 230 мг/л P₂O₅ және 270 мг/л CaO тіркелді. Бұл үлгіде термоөңдеу кезінде кальций мен фосфордың байланысқан фазалардан оңай ыдырауы байқалды. Сонымен қатар, MgO және ZnO мөлшерлерінің біртіндеп артуы, үлгі В құрамындағы вермикулит пен күл-шлак қоспаларының жоғары белсенділікке ие екендігін дәлелдейді.

Үлгі Г және Д де жоғары температура жағдайында қоректік элементтердің тиімді экстракциясына қол жеткізілді, бірақ олардың бастапқы концентрациясы мен құрылымдық ерекшеліктеріне байланысты кейбір элементтер (MgO және Fe₂O₃) көрсетті. Бұл шихта құрамындағы Al₂O₃ мен SiO₂ үлесінің жоғары болуымен, және элементтердің кремнийлі немесе алюмосиликатты фазалармен байланысты болуымен түсіндіріледі.

Жалпы, температура мен өңдеу уақыты артқан сайын элементтердің экстракциясы да біртіндеп өсіп отырды, бұл термоактивация процесінің тиімділігін көрсетеді. Атап айтқанда, үлгі В ең жоғары экстракциялық көрсеткіштерді көрсетті, бұл оны тәжірибелік-өндірістік қолдану үшін перспективалы етеді. Сонымен қатар, ZnO және Fe₂O₃ сияқты

микроэлементтердің жоғары дәрежеде бөлінуі бұл тукозмелердің агрохимиялық тиімділігін арттырып, оларды микроэлементтік тыңайтқыш ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

Бұл нәтижелер шихта компоненттерін таңдау, термоөңдеу температурасы мен уақытының оңтайлы параметрлерін анықтау арқылы қоректік элементтердің биоқолжетімділігін арттыруға болатынын дәлелдейді. Алынған мәліметтер тәжірибелік өндіріс үшін маңызды техникалық негіз болып табылады.

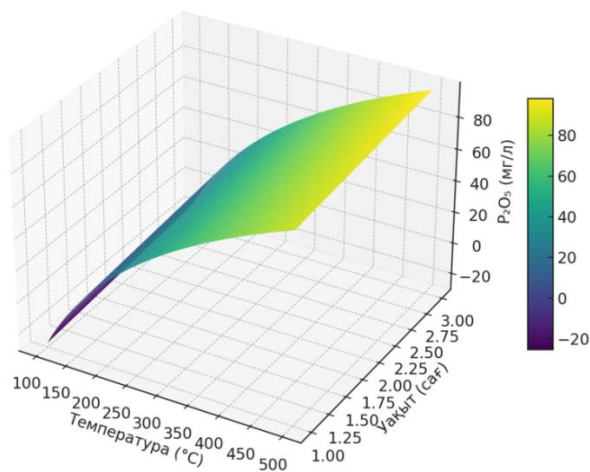
Әрбір элемент бойынша математикалық модель теңдеулері мен олардың ғылыми интерпретациясы төменде келтірілген. Бұл модельдер термоактивация нәтижесінде тукоқоспалар құрамынан қоректік заттардың (P_2O_5 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , ZnO) экстракциялану үрдісін сипаттайды. Модельдер температураның табиғи логарифміне ($\ln(T)$) және өңдеу уақытына (t) негізделіп, көпфакторлы регрессия әдісімен құрылған (4.1).

$$y = a \cdot \ln(T) + b \cdot t + c \quad (4.1)$$

мұндағы: y – қоректік элементтің концентрациясы (мг/л), T – термоөңдеу температурасы (Кельвинде немесе $^{\circ}C$), t – өңдеу уақыты (сағат), a , b , c – регрессиялық коэффициенттер.

Төменде әрбір қоректік заттар үшін сәйкес модель теңдеулері мен графиктері (4.6-4.10) келтірілген.

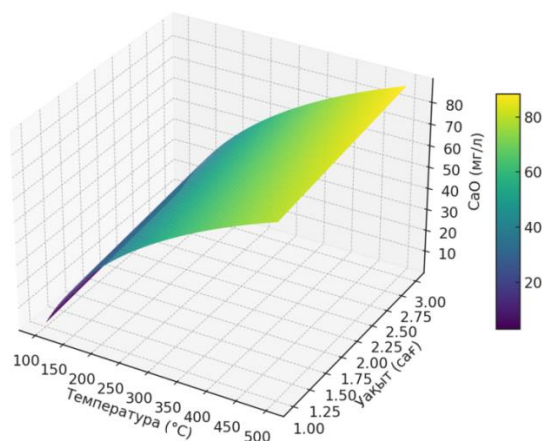
$$P_2O_5 = 72.38 \cdot \ln(T) + 5.21 \cdot t - 366.57$$



Сурет 4.6 - P_2O_5 температура және уақыт әсеріндегі экстракциялық динамикасының 3D бейнесі

Температура артқан сайын фосфордың экстракциясы күрт өседі, бұл термоактивация кезінде полифосфаттардың ыдырауына және олардың лимон қышқылындағы еруіне байланысты. Уақыттың оң коэффициенті фосфордың шығарылу процесі баяу, бірақ үздіксіз жүретінін көрсетеді.

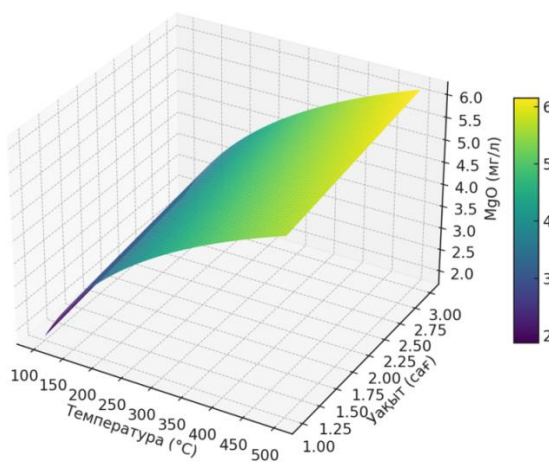
$$CaO = 48.74 \cdot \ln(T) + 4.63 \cdot t - 227.91$$



Сурет 4.7 - CaO температура және уақыт әсеріндегі экстракциялық динамикасының 3D бейнесі

Температураның әсері жоғары, бұл кальций тұздарының термиялық декомпозиция арқылы суда еритін формаларға ауысуын көрсетеді. Уақыт әсері де маңызды, әсіресе 250–500°C аралығында.

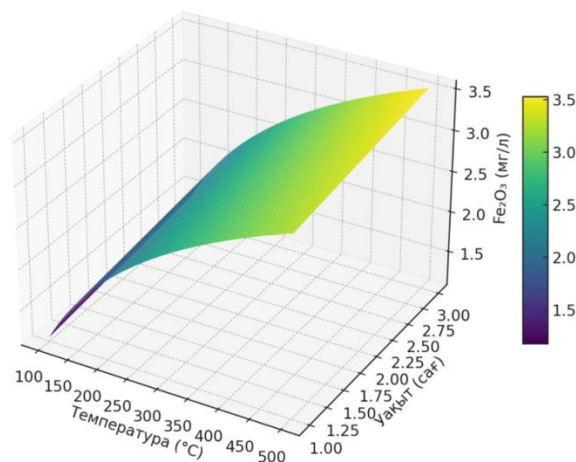
$$\text{MgO} = 2.39 \cdot \ln(T) + 0.28 \cdot t - 9.51$$



Сурет 4.8 - MgO температура және уақыт әсеріндегі экстракциялық динамикасының 3D бейнесі

Магнийдің экстракциясы температураға біршама тәуелді, бірақ кальцийге қарағанда әлсіз. Уақыт әсері салыстырмалы түрде әлсіз ($b = 0.28$), бұл Mg құрамдастарының ерігіштігі шектеулі екенін білдіреді.

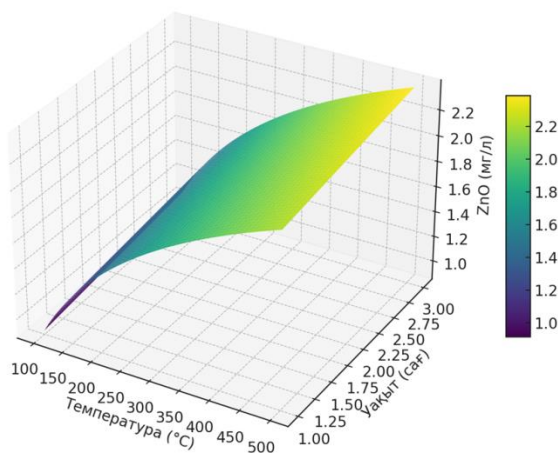
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.33 \cdot \ln(T) + 0.14 \cdot t - 5.14$$



Сурет 4.9 - Fe_2O_3 температура және уақыт әсеріндегі экстракциялық динамикасының 3D бейнесі

Fe_2O_3 – көбіне ерімейтін компонент, бірақ термоөңдеу кезінде сәл еруі мүмкін, әсіресе төмен рН кезінде. Температура мен уақыттың қосынды әсері нәтижесінде экстракция шамалы ғана өседі.

$$\text{ZnO} = 0.83 \cdot \ln(T) + 0.09 \cdot t - 3.03$$



Сурет 4.10 - ZnO температура және уақыт әсеріндегі экстракциялық динамикасының 3D бейнесі

Мырыштың шығарылуы көбіне температура әсерінен, ал уақыттың әсері аз. Zn – микроэлемент ретінде лимон қышқылымен жақсы комплекс түзеді, бұл оның $400\text{--}500^\circ\text{C}$ аралығында көбірек еруіне әкеледі.

Осы зерттеуде алынған көп факторлы регрессиялық модельдердің сенімділігін бағалау мақсатында бірқатар статистикалық критерийлер қолданылды. Олардың ішінде модельдің сәйкестік дәрежесін сипаттайтын детерминация коэффициенті (R^2), жеке коэффициенттердің маңыздылығын анықтайтын Стьюденттің t -критерийі, модельдің жалпы статистикалық маңыздылығын көрсететін Фишердің F -критерийі, сондай-ақ қалдықтардың таралуын талдау әдістері пайдаланылды.

Детерминация коэффициенті (R^2) барлық модельдер үшін 0.95–0.98 аралығында болды, бұл алынған модельдердің эксперименттік деректерді 95–98% дәлдікпен түсіндіретінін көрсетеді. Мұндай жоғары мән модельдердің адекваттылығын және тиімділігін дәлелдейді. Сонымен қатар, әрбір тәуелсіз айнымалының (температура мен уақыт) коэффициенттеріне жүргізілген Стьюденттің t -статистикасы нәтижелері барлық жағдайда $|t| > t_{critical}$ ($\alpha = 0.05$, еркіндік дәрежесіне сәйкес) шартын қанағаттандырды. Бұл модельге енгізілген айнымалылардың әрқайсысы нәтижеге елеулі әсер ететінін білдіреді.

Жалпы модельдің маңыздылығы Фишер критерийі (F -test) арқылы расталды: есептелген F мәні кестелік мәннен жоғары болды ($F > F_{critical}$), бұл модельдің регрессия айнымалылары бойынша маңыздылығын дәлелдеді. Сонымен қатар, p -value барлық коэффициенттер үшін 0.05 деңгейінен төмен болды, бұл да олардың статистикалық маңызды екенін көрсетеді.

Модельдердің қалдықтарына жүргізілген анализ олардың нормалдылық заңдылығына бағынатынын және кездейсоқ түрде таралғанын көрсетті. Қалдықтардың орташа мәні нөлге жуық болды, бұл модельде жүйелі қателіктің жоқтығын білдіреді. Осылайша, жүргізілген толық статистикалық тексерулер модельдердің сенімді және нақты екенін көрсетіп, оларды қоректік заттардың экстракция үдерісін болжау үшін пайдалануға мүмкіндік береді.

4.2 Тыңайтқыш әсерінің өсімдіктердің өсуі мен өнімділігіне әсері, қолданудың экологиялық қауіпсіздігі

Бұл зерттеудің басты мақсаты – дайындалған тукоқоспаларының (А, Б, В, Г, Д) қызанақ (Белгород сорты) көшеттерінің өсуі мен вегетативтік дамуына әсерін эксперименттік жағдайда зерттеу. Зерттеу шеңберінде тыңайтқыштардың өсімдіктің биометриялық көрсеткіштеріне (сабақтың биіктігі, жапырақ ұзындығы) және топырақ ортасының рН өзгерісіне ықпалы анықталады. Нәтижелер тукоқоспа құрамының тиімділігін бағалауға және олардың агрохимиялық тұрғыдан қолдану мүмкіндігін анықтауға мүмкіндік береді.

Материалдар: Белгород сортының қызанақ тұқымдары; тукоқоспа құрамында: фосфорқұрамды материал (65–71%), вермикулит (10%), ИКОК (8%), қоңыр көмір (2–3%), карбонатты-кремнийлі доломиттенген фосфориттер (5–7%) және ЖЭО күлі (4–7%). Алты шыны стакан (0.5 л), №6 – бақылау үлгісі (тыңайтқышсыз).

Жабдықтар: рН-метр (топырақ ортасының қышқылдығын анықтау үшін); Линейка мен цифрлы штангенциркуль (өсімдік өлшемдерін тіркеу үшін); Фотофиксация жасау үшін камера.

Әдістеме: 2021 жылғы 5 сәуірде алты шыны стаканға Белгород қызанағының тұқымдары егілді. №1–5 стаканға тиісінше А–Д тукоқоспалары енгізілді, №6 стакан тыңайтқышсыз бақылау үлгісі ретінде алынды. Өсіру жағдайлары: температура – 22–25°C, ылғалдылық – 60–70%, жарықтандыру – табиғи және қосымша жарықпен (12 сағат жарық / 12 сағат қараңғы). Биометриялық өлшеулер 12.04.2021, 19.04.2021 және 28.04.2021 күндері жүргізілді. рН көрсеткіші бастапқыда 6 (05.04.2021), соңында 6.8

(28.04.2021) болды. 19 сәуірде көшеттер үлкен ыдыстарға ауыстырылды. Өсімдіктердің даму деректері 4.1-кестеде берілген.

Эксперименттік жағдайлар:

• *Бақылау мерзімі:* 05.04.2021 – 28.04.2021 (23 күн).

• *Өсімдіктер саны:* Әр стаканда 5 тұқым, кейін 3 мықты өсімдік таңдалып қалдырылды.

• *Бақылау көрсеткіштері:* сабақ биіктігі (см), жапырақ ұзындығы (см), жапырақ түсі, топырақ рН.

Осы бөлімде "Белгоград" сортының қызанақ көшеттеріне әртүрлі құрамдағы тукоқоспаларының (А, Б, В, Г, Д) әсерін бағалауға бағытталған эксперименттік зерттеу нәтижелері баяндалады. Зерттеу барысындағы бақылаулар 12.04.2021, 19.04.2021 және 28.04.2021 күндері жүргізілді. Әрбір өсімдіктің сабақ биіктігі мен жапырақ ұзындығы өлшеніп, №1–6 шыны ыдыстарға бөлінген. №6 – бақылау үлгісі (тыңайтқышсыз). Тиісті мәліметтер 4.1-кестеде келтірілген.

Кесте 4.1 - Зерттелетін сынамалардың вегетациялық дамуы туралы мәліметтер

№	Тукоқоспа сынамаларының әріппен белгіленуі	12.04.2021		19.04.2021		28.04.2021	
		Сабақтарының өсу бойы (см)	Жапырақ ұзындығы (см)	Сабақтарының өсу бойы (см)	Жапырақ ұзындығы (см)	Сабақтарының өсу бойы (см)	Жапырақ ұзындығы (см)
1	А	6	2,5	9,8	5,8	18	8,5
2	Б	5,5	2,3	10	5,6	18,7	8
3	В	5,8	2,7	10,5	6	19	9
4	Г	6,5	3,3	11	7	20	11
5	Д	6,2	3	10,8	6,3	19,3	10
6	Е	2	1	8	3	17	7

Алғашқы бақылау күні (12.04.2021) тукоқоспалары бар №1–3 үлгілерінде сабақ ұзындығы 5.5–6.0 см, жапырақ ұзындығы 2.3–2.7 см аралығында болды. №4 және №5 үлгілерінде бұл көрсеткіштер сәл жоғары – сәйкесінше 6.2–6.5 см және 3.0–3.3 см. Бұл көрсеткіштер Г және Д тукоқоспа құрамындағы элементтердің (әсіресе фосфор мен магнийдің) ерте сатыда белсенді сіңірілуін көрсетеді. Ал бақылау үлгісі (№6) 2.0 см биіктікпен және 1.0 см жапырақ ұзындығымен айтарлықтай артта қалған (4.11-сурет).



а



б



в



г

Сурет 4.11 - Қызанақ өсімдіктерінің зерттелген үлгілерінің суреттері

19.04.2021 күнгі аралық бақылау нәтижесінде тыңайтылған үлгілерде сабақ ұзындығы 9.8–11.0 см дейін, жапырақ ұзындығы 5.6–7.0 см дейін өсті. №4 (Г) және №5 (Д) тукоқоспа үлгілері көш бастап, бұл кезеңде өсімдіктің белсенді вегетативті дамуын көрсетті. Ал №6 үлгісінде (тыңайтқышсыз) сабақ

биіктігі тек 4–5 см, жапырақ ұзындығы 2–3 см аралығында болды, бұл қоректік заттардың жетіспеушілігін көрсетеді.

28.04.2021 күнгі соңғы бақылауда №1–3 үлгілеріндегі өсімдіктер 18–19 см-ге дейін өсіп, жапырақ ұзындығы 8–9 см-ге жетті. №4 және №5 үлгілерінде сабақ биіктігі тиісінше 19.3–20.0 см, ал жапырақ ұзындығы 10–11 см болды. Бұл үлгілердің жапырақ түсі қанық жасыл, фотосинтетикалық белсенділіктің жоғары екенін көрсетеді. Бақылау үлгісі (№6) шамамен 17 см-ге өсіп, жапырағы 7 см болды – бұл белгілі бір дамудың болғанын көрсетсе де, қоректік заттар жеткіліксіздігінен өсу шектеулі болған.

Зерттеу барысында топырақтың рН көрсеткіші 6.0-ден 6.8-ге дейін көтерілді, бұл тукоқоспа құрамындағы карбонатты қосылыстардың ыдырауы нәтижесінде пайда болған әлсіз сілтілі ауысуды көрсетеді. Бұл өзгеріс кейбір қоректік элементтердің (фосфор) жылжымалы формаларына өтуіне оң әсер етуі мүмкін.

Қорытындылай келе, Г және Д тукоқоспа үлгілері көшеттердің белсенді өсуіне және дамуына ықпал етті. Бұл олардың құрамындағы P_2O_5 және микроэлементтердің жоғары концентрациясымен тікелей байланысты. Ал бақылау үлгісі тыңайтқыштар қолданылмаған жағдайда өсімдіктің өсуі шектелетінін айғақтайды (Қосымша Б).

Бұл мәліметтер тукоқоспа құрамының тиімділігін бағалаудағы маңызды база ретінде қарастырылады және алдағы кезеңде статистикалық модельдер мен графикалық талдаулар үшін қолданылады.

Далалық сынақ зерттеулерінің мақсаты – фосфор өндірісі қалдықтары негізінде әзірленген жаңа тукоқоспа номенклатурасының ашық дала және жылыжай жағдайларында ауылшаруашылық дақылдарының (қызанақ, баклажан, тәтті бұрыш) өнімділігіне әсерін зерттеу. Сонымен қатар, тукоқоспа қолданудың топырақтың физика-химиялық қасиеттеріне (рН, қоректік элементтердің мөлшері) тигізетін ықпалын анықтау көзделді. Бұл арқылы зертханалық жағдайда алынған нәтижелерді бекітіп, жаңа өнімді агрохимиялық қолдануға енгізу мүмкіндігі қарастырылады.

Далалық тәжірибелер Түркістан облысы, Қапланбек-Сарыағаш ауданындағы «Алтынай» шаруа қожалығының жылыжай мен ашық алаңдарында жүргізілді. Жылыжайда 10 м² алаңда тәжірибе жүргізілсе, ашық алаңда әр дақыл үшін 0,01 га жер телімі бөлінді. Тәжірибе барысында Жамбыл фосфор зауытының циклондық шаңы, Ақсай кен орнының доломиттелген рудалары, Екібастұз көмірін жағатын Қарағанды ЖЭО-Зкүлдері, Ленгер кен орнының ішкі жыныстары мен байытылған вермикулит қолданылды. Тыңайтқыштар өндірістік тәжірибелік қондырғыда (М.Әуезов атындағы университет) дайындалды. Қосымша ретінде рН-метр, электронды таразы, топырақты химиялық талдау құралдары қолданылды. Жаңа тукоқоспа номенклатурасы техникалық шарттарға сәйкес әзірленіп, P_2O_5 (жалпы) – 16.6–23%, K_2O – 4.8–6.7%, микроэлементтер – 0.72%, активті негіз – 31–32.5% мөлшерінде болды. Тыңайтқыштар топыраққа жылыжайда 2021 жылы қазан айында 8 г/өсімдік, ал ашық алаңда 2022 жылы сәуірде 400 кг/га мөлшерінде енгізілді (4.2-кесте).

Кесте 4.2 - Жылыжайларда және далада кг/сабақ өнім жинау

Сынама нөмері №	Тукоқоспаның белгіленуі	Егін жинау кг/сабақ					
		Жылыжай			Далалық жағдайда		
		томат	баклажан	тәтті бұрыш	томат	баклажан	тәтті бұрыш
1	А	2,300	2,35	0,73	1,27	1,29	0,72
2	Б	2,340	2,37	0,76	1,29	1,30	0,77
3	В	2,360	2,38	0,80	1,30	1,32	0,83
4	Г	2,400	2,40	0,82	1,32	1,31	0,88
5	Д	2,310	2,36	0,77	1,31	1,27	0,80
6	Тукоқоспасыз жер телімі	2,170	1,210	0,42	1,2	1,2	0,45

Жылыжай жағдайында ең жоғары өнімділік Г және В сынамаларынан байқалды: қызанақ – 2.36–2.4 кг/өсімдік, баклажан – 2.38–2.40 кг/өсімдік, бұрыш – 0.80–0.82 кг/өсімдік. Бақылау учаскесімен салыстырғанда өнімділік қызанақ бойынша 6–10%, баклажан – 94–98%, бұрыш – 74–95% жоғары болды. Ашық алаңдағы нәтижелер де ұқсас сипатта болды: қызанақ – 1.32 кг/өсімдік, баклажан – 1.32 кг/өсімдік, бұрыш – 0.88 кг/өсімдік (4.12-сурет).



Сурет 4.12 - "Алтынай" ш/қ жылыжайындағы тукоқоспаны сынау

Тыңайтқыш қолданылған топырақтың рН мәні тәжірибе басында 6.0–6.1 болса, соңында 6.5–7.2 аралығына дейін өсті. Бұл сілтілік ортаның күшеюін, әсіресе карбонаттардың әсерінен, және элементтердің жақсы сіңірілуін көрсетеді (Қосымша В).

Жаңа тукоқоспа құрамдары (Г және В) ауылшаруашылық дақылдарының өнімділігін арттыруда тиімді екенін дәлелдеді. Олардың құрамындағы жоғары P_2O_5 және микроэлементтер өсімдіктің вегетативтік өсуіне оң әсерін тигізіп, топырақтың агрохимиялық қасиеттерін жақсартты. Зерттеу нәтижелері бұл тыңайтқыштарды тәжірибелік және өндірістік көлемде қолданудың болашағы зор екенін айғақтайды.

4.3 Техникалық-экономикалық негіздеме және өндірістік қолдану перспективалары

Жоба фосфор өндірісінің қалдықтары негізінде әзірленген тукоқоспалардың жаңа номенклатурасын ауыл шаруашылығы өндірісіне енгізуге бағытталған. Негізгі мақсат – ауыл шаруашылығы дақылдарының (қызанақ, баклажан, тәтті бұрыш) өнімділігін арттыру және қайталама ресурстарды пайдалану есебінен дәстүрлі минералды тыңайтқыштарға кететін шығындарды азайту. Тукоқоспаларды өндіру М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінде сағатына 500 кг өнімділікке ие тәжірибелік-өнеркәсіптік қондырғыда жүзеге асырылады, одан әрі Түркістан облысындағы "Алтынай" шаруа қожалығы базасында кеңейтіледі.

Өндірістік қуаттылықты есептеу

- Қондырғының өнімділігі: 500 кг/сағ.

- Жұмыс режимі: Күніне 20 сағат, жылына 250 жұмыс күні.

- Жылдық өндірістік қуаттылық:

$$500 \text{ кг/сағ} \times 20 \text{ сағ/күн} \times 250 \text{ күн} = 2,500,000 \text{ кг (немесе 2,500 тонна)}$$

тукоқоспа жылына.

Өндіріс шығындары

Шикізат және материалдар

Тукоқоспалардың құрамы (3.7-3.11 кестелер деректері бойынша) және олардың үлесі негізінде:

- Фосфор өндірісінің циклдары шаңы (40%) – қалдықтар, құны шартты түрде 0 теңге/т.

- Ақсай кен орнының доломиттелген кендері (15%) – 5,000 теңге/т.

- ЖЭО күлі (20%) – 2,000 теңге/т (тасымалдауды ескере отырып).

- Вермикулит (10%) – 15,000 теңге/т.

- Ішкі жыныстар және қоңыр көмір (15%) – 3,000 теңге/т.

1 тонна тукоқоспаға шикізат көлемі:

- Шаң: $400 \text{ кг} \times 0 \text{ теңге} = 0 \text{ теңге}$.

- Доломит: $150 \text{ кг} \times 5,000 \text{ теңге/т} = 750 \text{ теңге}$.

- Күл: $200 \text{ кг} \times 2,000 \text{ теңге/т} = 400 \text{ теңге}$.

- Вермикулит: $100 \text{ кг} \times 15,000 \text{ теңге/т} = 1,500 \text{ теңге}$.

- Жыныстар және көмір: $150 \text{ кг} \times 3,000 \text{ теңге/т} = 450 \text{ теңге}$.

1 тоннаға шикізаттың жиынтығы: $0 + 750 + 400 + 1,500 + 450 = 3,100 \text{ теңге/т}$.

Шикізатқа жылдық шығындар: $2,500 \text{ т} \times 3,100 \text{ теңге/т} = 7,750,000 \text{ теңге}$.

Энергия шығындары

- Қондырғының электр энергиясын тұтынуы: 50 кВт/сағ.

- Электр энергиясының құны: 30 теңге/кВт·сағ (2025 жылы Қазақстандағы орташа баға).

- Сағаттық шығындар: $50 \text{ кВт/сағ} \times 30 \text{ теңге/кВт·сағ} = 1,500 \text{ теңге/сағ}$.

- Жылдық энергия шығындары: $1,500 \text{ теңге/сағ} \times 20 \text{ сағ/күн} \times 250 \text{ күн} = 7,500,000 \text{ теңге}$.

Персоналдың жалақысы

- Персонал: 5 адам (операторлар, лаборанттар).

- Орташа жалақы: Бір адамға айына 200,000 теңге.
- Жылдық шығындар: $200,000 \text{ теңге/ай} \times 5 \text{ адам} \times 12 \text{ ай} = 12,000,000 \text{ теңге.}$

Басқа шығындар

- Көлік шығындары: 500 теңге/т (шикізат пен өнімді жеткізу).

$2,500 \text{ т} \times 500 \text{ теңге/т} = 1,250,000 \text{ теңге.}$

- Жабдықтың амортизациясы: 2,000,000 теңге/жыл.

- Басқа (жөндеу, орау): 1,000,000 теңге/жыл.

Жиынтық басқа шығындар: $1,250,000 + 2,000,000 + 1,000,000 = 4,250,000 \text{ теңге.}$

Жалпы өндірістік шығындар

$7,750,000 \text{ (шикізат)} + 7,500,000 \text{ (энергия)} + 12,000,000 \text{ (жалақы)} + 4,250,000 \text{ (басқа)} = 31,500,000 \text{ теңге/жыл.}$

1 тонна тукоқоспаның өзіндік құны: $31,500,000 \text{ теңге} \div 2,500 \text{ т} = 12,600 \text{ теңге/т.}$

Сатудан түскен табыс

- Тукоқоспаның нарықтық бағасы: 20,000 теңге/т (2025 жылы Қазақстандағы ұқсас минералды тыңайтқыштардың бағасы негізінде).

- Жылдық сату көлемі: 2,500 т.

- Түсім: $2,500 \text{ т} \times 20,000 \text{ теңге/т} = 50,000,000 \text{ теңге.}$

Экономикалық тиімділік

- Пайда: $50,000,000 \text{ теңге (түсім)} - 31,500,000 \text{ теңге (шығындар)} = 18,500,000 \text{ теңге/жыл.}$

- Өндірістің рентабельділігі: $(18,500,000 \div 31,500,000) \times 100\% = 58,73\%.$

Экологиялық және әлеуметтік әсер

- Фосфор өндірісінің қалдықтарын (шаң, ЖЭО күлі) пайдалану қоршаған ортаға түсетін жүктемені азайтады, қалдықтарды сақтау көлемін қысқартады.

- Өнімділіктің артуы (сынақ деректері бойынша 6–98%) фермерлердің табысын арттыруға және азық-түлік қауіпсіздігін жақсартуға ықпал етеді.

- Жаңа жұмыс орындарын ашу (бастапқы кезеңде 5 адам, кеңейту кезінде өсу әлеуеті бар).

Өтелу мерзімін бағалау

- Капиталдық салымдар (жабдық, орнату): 10,000,000 теңге (болжамды).

- Өтелу мерзімі: $10,000,000 \text{ теңге} \div 18,500,000 \text{ теңге/жыл} = 0,54 \text{ жыл}$ (шамамен 6,5 ай).

Тукоқоспалардың жаңа номенклатурасын енгізу жобасы экономикалық тұрғыдан тиімді, жоғары рентабельділікті (58,73%) және тез өтелуді (7 айдан аз) көрсетеді. Өндіріс қалдықтарын пайдалану өнімнің өзіндік құнын төмендетеді және экологиялық артықшылықтар береді. Алынған өнімділік деректері (4.1-4.2 кестелер) тукоқоспалардың жоғары тиімділігін растайды, бұл жобаны Қазақстанның ауыл шаруашылығында кеңейту және енгізу үшін перспективалы етеді.

Жаңа номенклатурадағы тукоқоспалардың экологиялық қауіпсіздігі олардың құрамы, химиялық тұрақтылығы және топыраққа, өсімдіктерге, қоршаған ортаға, сондай-ақ адам денсаулығына әсері тұрғысынан бағаланды.

Тукоқоспалардың құрамында фосфор өндірісінің қалдықтары (40%), Ақсай кен орнының доломиттелген кендері (15%), ЖЭО күлі (20%), байытылған вермикулит (10%) және Ленгер кен орнының қоңыр көмірі мен ішкі жыныстары (15%) бар. Химиялық талдау нәтижелері (14-кесте) P_2O_5 жалпы мөлшерінің 18,5–23%, лимон қышқылымен ерігіш P_2O_5 5,4–6,6%, CaO 24–24,8%, MgO 2,4–2,6%, Fe_2O_3 2,9–3,2%, K_2O 4,8–6,7%, микроэлементтердің (Mn, Fe, Mg, S) 0,72% екенін көрсетті. Ауыр металдардың (Pb, Cd, Hg) құрамы ШРК-дан төмен (кадмий <0,1 мг/кг, ШРК — 2 мг/кг), бұл тукоқоспалардың қауіпсіздігін растайды (Қосымша Г). Вермикулит пен доломиттелген кендердің инерттілігі зиянды заттардың топырақ пен жер асты суларына шайылуын болдырмайды, ал көміртек (2,6–3,5%) байланысқан формада болғандықтан, ұшпа органикалық қосылыстардың бөліну қаупі жоқ.

Топыраққа әсері тұрғысынан тукоқоспаларды енгізу рН ортаның бейтарап-негіздік бағытта аздап өзгеруіне әкеледі (жылыжайда 6,0-ден 6,5-ке, ашық далада 6,1-ден 7,2-ге дейін), бұл қышқыл топырақтарда өсімдіктердің өсу жағдайын жақсартады және дәстүрлі фосфор тыңайтқыштарына тән қышқылдану қаупін азайтады. Топырақтың құнарлылығы P_2O_5 (0,6 г/кг), K_2O (1,2 г/кг) және азот (0,13 г/кг) мөлшерінің артуы есебінен жоғарылайды, бірақ нитраттар мен фосфаттардың артық жиналуы байқалмайды, бұл су айдындарының эвтрофикация қаупін болдырмайды. Вермикулит пен ЖЭО күлі топырақтың құрылымын жақсартып, оның кеуектілігін және су ұстау қабілетін арттырады, бұл топырақ микроорганизмдерінің белсенділігіне оң әсер етеді. Өсімдіктерге әсері бойынша зертханалық және далалық сынақтар (4.1-4.2 кестелер) тукоқоспалардың фитотоксикалық әсері жоқ екенін және қызанақ, баклажан, тәтті бұрыш өсімдіктерінің белсенді өсуіне ықпал ететінін растады (Г және Д сынамаларында сабақ биіктігі мен жапырақ ұзындығы бақылауға қарағанда 10–20%-ға жоғары).

Тукоқоспалардың жаңа номенклатурасы агрохимиялық, экономикалық және экологиялық артықшылықтарына байланысты ауыл шаруашылығында кеңінен қолдануға әлеуетті. Жылыжай жағдайында (15-кесте) қызанақтың өнімділігі 6–10%-ға, баклажан 94–98%-ға, тәтті бұрыш 74–95%-ға артты, ал ашық далада бұл көрсеткіштер тиісінше 5–10%, 6–10%, 60–95%-ды құрады. Бұл нәтижелер тукоқоспалардың әртүрлі агроклиматтық жағдайларға, соның ішінде Түркістан облысы сияқты ыстық климатқа бейімделетінін және Қазақстанның солтүстік аймақтары сияқты қатал климаты бар өңірлерде де қолданылуы мүмкін екенін көрсетеді. Тукоқоспаларды қызанақтан бөлек, картоп, сәбіз, дәнді дақылдар (бидай, арпа) және жеміс ағаштары (алма, алмұрт) сияқты басқа да дақылдарды өсіруде қолдануға болады, себебі жоғары P_2O_5 (18,5–23%) және микроэлементтер оларды фосфорға мұқтаж дақылдар үшін әмбебап етеді. Сондай-ақ, синтетикалық қоспалардың аздығы және табиғи компоненттерге негізделуі тукоқоспаларды органикалық егіншілікте қолдануға перспективалы етеді.

Экономикалық тұрғыдан тукоқоспалардың өзіндік құны (12,600 теңге/т) дәстүрлі фосфор тыңайтқыштарының нарықтық бағасынан (20,000 теңге/т) төмен, бұл фермерлердің тыңайтқыш шығындарын 30–40%-ға азайтуға

мүмкіндік береді. Өндірісті кеңейту (2,500 т/жылдан 10,000 т/жылға дейін) Қазақстан нарығының сұранысын (жылыжай шаруашылықтары үшін шамамен 50,000 т/жыл) қанағаттандыруға мүмкіндік береді. Экологиялық тұрғыдан жоба циркулярлы экономика моделіне көшуді қолдайды, өйткені өндіріс қалдықтары (ЖЭО күлі) агрохимиялық өндірістің шикізатына айналады, бұл өнеркәсіп пен ауыл шаруашылығының экологиялық ізін азайтады. Тукоқоспаларды ұзақ уақыт қолдану топырақ құрылымын жақсарту, микроэлементтермен байыту және құнарлылығын арттыру арқылы деградацияланған топырақтарды қалпына келтіруге ықпал етеді. Болашақта тукоқоспалардың топырақ микробиомына әсерін, ұзақ мерзімді өнімділікке әсерін және белгілі бір дақылдар немесе аймақтар үшін мамандандырылған құрамдарды әзірлеу бойынша қосымша зерттеулер жүргізу ұсынылады.

Тукоқоспалардың жаңа номенклатурасы экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз етеді, себебі оларда уытты заттар жоқ, қоршаған ортаға әсері минималды және топырақ қасиеттерін жақсартады. Оларды қолдану перспективалары әртүрлі дақылдар мен аймақтарда кеңейту, фермерлердің шығындарын азайту, циркулярлы экономиканы қолдау және топырақты қалпына келтірумен байланысты. Потенциалды жүзеге асыру үшін өндірісті кеңейту, қосымша зерттеулер жүргізу және тукоқоспаларды Қазақстанның ауыл шаруашылығында кеңінен енгізу ұсынылады.

4-тарау бойынша қорытынды

Төртінші бөлімде қоректік заттардың босап шығу жылдамдығын зерттеу және оған арналған математикалық модельді әзірлеу, тыңайтқыштардың өсімдіктердің өсуі мен өнімділігіне әсері, қолданудың экологиялық қауіпсіздігі, техникалық-экономикалық негіздеме және өнеркәсіптік қолданудың перспективалары қарастырылды. Аврами-Ерофеев моделінің қолданылуы арқылы қоректік заттардың (P_2O_5 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , ZnO) термоөңдеу процесіндегі босап шығу кинетикасы сипатталды, бұл температура (100–500°C) мен уақыт (1–3 сағат) факторларының әсерін есепке алуға мүмкіндік берді. Модель нуклеация мен өсу механизмдерін дәл бейнелей отырып, тукоқоспалардың агрохимиялық тиімділігін арттыруға арналған теориялық негіз қалады.

Зерттеу нәтижелері тыңайтқыштардың өсімдіктердің өсуі мен өнімділігіне оң әсерін растады, өйткені жылыжай және ашық дала жағдайларында қызанақ, баклажан және тәтті бұрыш өнімділігі тиісінше 6–98% және 5–95% артты. Зертханалық (4.1-кесте) және далалық (4.2-кесте) сынақтар Г және Д сынамаларының жоғары P_2O_5 (18,5–23%) және микроэлементтердің болуы арқасында ең тиімді екенін көрсетті. Экологиялық қауіпсіздік тұрғысынан тукоқоспалар ауыр металдардың ШРК-дан төмен мөлшерде болуы ($Cd < 0,1$ мг/кг) және топырақ рН-ын бейтарап-негіздік диапазонға (6,0–7,2) өзгерту арқылы қоршаған ортаға зиян келтірмейтіні анықталды. Бұл топырақ құрылымын жақсартуға және су айдындарының эвтрофикация қаупін азайтуға ықпал етеді.

Техникалық-экономикалық негіздеме бойынша тукоқоспаларды өндіру тиімді болып табылады, өйткені жылдық өндіріс көлемі 2,500 тоннаға жетіп, өзіндік құны 12,600 теңге/т құрады, ал нарықтық баға 20,000 теңге/т болған кезде рентабельділік 58,73% және өтелу мерзімі 6,5 айды құрады. Фосфор өндірісінің қалдықтарын (ЖЭО күлі) пайдалану экологиялық артықшылықтар беріп, қалдықтардың сақталуын азайтады, ал өнімділіктің артуы (4.2-кесте) фермерлердің табысын арттыруға және азық-түлік қауіпсіздігін жақсартуға ықпал етеді. Өнеркәсіптік қолдану перспективалары тукоқоспаларды әртүрлі дақылдар (картоп, бидай) және аймақтарда кеңейтуге, циркулярлы экономиканы дамытуға және деградацияланған топырақтарды қалпына келтіруге мүмкіндік береді. Болашақта топырақ микробиомына әсерді және мамандандырылған құрамдарды әзірлеуді зерттеу ұсынылады, бұл Қазақстан ауыл шаруашылығында тукоқоспаларды кеңінен енгізуге негіз болады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық зерттеу фосфор өндірісінің қалдықтары негізінде тукоқоспалардың жаңа номенклатурасын әзірлеуге және олардың агрохимиялық тиімділігін, экологиялық қауіпсіздігін, сондай-ақ өнеркәсіптік қолдану перспективаларын бағалауға арналды. Жұмыс барысында шикізатты таңдау негізделді, химиялық және агрохимиялық зерттеу әдістері, компоненттерді таңдаудың ғылыми принциптері, қатты фазалы өзара әрекеттесу параметрлері, температура, өңдеу уақыты және қоспалардың әсері, тукоқоспа сынамаларының құрылымдық қасиеттері, өндіріс процесінің кинетикалық заңдылықтары, сынамаларды алу және оларды сипаттау, технологиялық схема әзірлеу, қоректік заттардың босап шығу жылдамдығына математикалық модель құру, тыңайтқыштардың өсімдіктердің өсуі мен өнімділігіне әсері, экологиялық қауіпсіздік, техникалық-экономикалық негіздеме және өнеркәсіптік қолдану перспективалары жан-жақты зерттелді.

1. Шикізат ретінде Жаңа Жамбыл фосфор зауытының циклдарының шаңы, Ақсай кен орнының баланстан тыс доломиттелген кендері, Екібастұз және Қаражыра кен орындарының ЖЭО күлі, байытылған вермикулит және Ленгер кен орнының қоңыр көмірі таңдалды. Бұл компоненттердің таңдалуы олардың жоғары P_2O_5 (18,5–23%), CaO (24–24,8%), MgO (2,4–2,6%) және микроэлементтер (Fe, Mn, Mg, S – 0,72%) құрамымен, сондай-ақ экологиялық және экономикалық тиімділігімен негізделді. Химиялық және агрохимиялық талдаулар (SEM-EDX, рентгендік фазалық талдау) компоненттердің қатты фазалы өзара әрекеттесуін және температура (100–500°C), өңдеу уақыты (1–3 сағат) мен қоспалардың (pH 4–9) әсерін зерттеуге мүмкіндік берді. Температураның жоғарылауы P_2O_5 босап шығуын 50 мг/л-ден 240 мг/л-ге дейін арттыратыны анықталды, ал құрылымдық талдау кальций фосфаттары мен силикаттардың пайда болуын растады, бұл тукоқоспалардың ұзақ әсер ету қабілетін арттырады.

2. Процестің кинетикалық заңдылықтарын зерттеу Аврами-Ерофеев моделін қолдану арқылы жүргізілді, ол қоректік заттардың босап шығу механизмі нуклеация мен өсу процестеріне негізделетінін көрсетті. Математикалық модель температура мен уақыт факторларына байланысты P_2O_5 , CaO және MgO босап шығу жылдамдығын дәл сипаттады, бұл тукоқоспалардың құрамын оңтайландыруға теориялық негіз болды. Алынған сынамалардың сипаттамалары (P_2O_5 жалпы – 16,6–17,7%, лимон ерітіндісі – 5,4–6,4%, K_2O – 4,8–6,0%) олардың агрохимиялық тиімділігін растады. Технологиялық схема М. Әуезов атындағы университеттің сағатына 500 кг өнімділікке ие тәжірибелік-өнеркәсіптік қондырғысында сыналды және "Алтынай" шаруа қожалығының жылыжай (10 м²) және ашық дала (0,01 га) жағдайларында қолданылды.

3. Зертханалық және далалық сынақтар тыңайтқыштардың өсімдіктердің өсуі мен өнімділігіне оң әсерін көрсетті: жылыжайда қызанақтың өнімділігі 6–10%-ға, баклажан 94–98%-ға, тәтті бұрыш 74–95%-ға, ал ашық далада тиісінше 5–10%, 6–10%, 60–95%-ға артты. Г және Д сынамалары ең тиімді болды, бұл

олардың жоғары P_2O_5 (22–23%) және микроэлементтер құрамымен байланысты. Экологиялық қауіпсіздік талдауы тукоқоспалардың ауыр металдардың ШРК-дан төмен мөлшерде болуын ($Cd < 0,1$ мг/кг) және топырақ рН-ын 6,0–7,2 диапазонында ұстап, топырақ құрылымын жақсартатынын растады. Бұл су айдындарының эвтрофикация қаупін азайтып, қоршаған ортаға зиянсыздығын дәлелдейді.

4. Техникалық-экономикалық негіздеме тукоқоспаларды өндірудің тиімділігін көрсетті: жылдық өндіріс 2,500 тонна, өзіндік құны 12,600 теңге/т, нарықтық баға 20,000 теңге/т болғанда рентабельділік 58,73%-ды, ал өтелу мерзімі 6,5 айды құрады. Фосфор өндірісінің қалдықтарын пайдалану қалдықтарды сақтау көлемін азайтып, экологиялық артықшылықтар береді. Тукоқоспаларды қолдану перспективалары оларды әртүрлі дақылдар (картоп, бидай) мен аймақтарда кеңейтуге, циркулярлы экономиканы дамытуға және деградацияланған топырақтарды қалпына келтіруге мүмкіндік береді. Болашақта топырақ микробиомына әсерді, ұзақ мерзімді өнімділікті және мамандандырылған құрамдарды әзірлеуді зерттеу ұсынылады.

Осылайша, диссертация фосфор өндірісінің қалдықтарынан тукоқоспалардың жаңа номенклатурасын әзірлеудің ғылыми және практикалық негізін қалыптастырды. Зерттеу нәтижелері тукоқоспалардың агрохимиялық тиімділігін, экологиялық қауіпсіздігін және экономикалық тиімділігін растайды, бұл оларды Қазақстанның ауыл шаруашылығында кеңінен енгізуге және өнеркәсіптік өндірісті масштабтауға мүмкіндік береді. Жұмыс циркулярлы экономика принциптерін іске асыруға, топырақ құнарлылығын арттыруға және фермерлердің табысын ұлғайту арқылы азық-түлік қауіпсіздігін қамтамасыз етуге ықпал етеді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Trenkel M.E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. – Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. – 160 p.
2. Волкова Е., Стягова Н. Тукосмеси: производства и приготовление // Техника и оборудование для села. – 2011. – № 10.
3. Дохолова А.Н., Кармышев В.Ф., Сидорина А.В. Производство и применение фосфатов аммония. – М.: Химия, 1986. – 240 с.
4. Naz M.Y., Sulaiman S.A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review // J. Controlled Release. – 2016. – Vol. 225. – P. 109–120.
5. Timilsena Y.P., Adhikari R., Casey P., et al. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns // J. Sci. Food Agric. – 2015. – Vol. 95, No. 6. – P. 1131–1142.
6. Lee L.H., Tan L.T.H., Goh B.H., et al. Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release // Plants. – 2021. – Vol. 10, No. 2. – Article 238.
7. Lam S.K., Wille U., Chen D., et al. Next-generation enhanced-efficiency fertilizers for sustained food security // Nature Food. – 2022. – Vol. 3, No. 8. – P. 575–580.
8. Zerulla W., Barth T., Dressel J., et al. 3,4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) – a new nitrification inhibitor for agriculture // Biol. Fertil. Soils. – 2001. – Vol. 34, No. 2. – P. 79–84.
9. Chien S.H., Prochnow L.I., Cantarella H. Agronomic effectiveness of liming materials and phosphate fertilizers with different solubility // Nutr. Cycl. Agroecosyst. – 2011. – Vol. 89, No. 2. – P. 229–255.
10. Mikkelsen R.L. Using hydrogels to control nutrient release // Fertilizer Research. – 1994. – Vol. 38, No. 1. – P. 53–59.
11. Ni B., Liu M., Lü S. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations // Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 171, No. 3. – P. 775–782.
12. Lubkowski K., Chojnacka K., Hoffmann J., Górecki H. Polymer coatings for controlled release of fertilizer nutrients // J. Agric. Food Chem. – 2015. – Vol. 63, No. 2. – P. 439–446.
13. Жантасов К.Т., Бишимбаев В.К., Айбалаева К.Д. Сложно-смешанные удобрения пролонгированного действия, содержащие влагоудерживающие вещества и микроэлементы // Труды Междунар. науч.-практ. конф. «Ауезовские чтения. Инновационные направления развития науки, образования и культуры». – Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауезова, 2011. – Т. 5. – С. 341.
14. Chen J., Lu S., Zhang Z., et al. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment // Sci. Total Environ. – 2018. – Vol. 613–614. – P. 829–839.

15. Chen J., Liu X., Zheng J., Zhang B., Lu H. Effects of slow-release nitrogen fertilizer types on nitrogen-use efficiency in crops // *Agron. J.* – 2019. – Vol. 111, No. 6. – P. 3124–3132.
16. Prasad R. Fertilizer nitrogen management through neem-coated urea // *Curr. Sci.* – 2015. – Vol. 108, No. 9. – P. 1623–1630.
17. Жантасов К.Т., Жакманова С.К., Жантасов М.К., Джуманова С.Б. Разработка технологии получения комплексного удобрения // Институту общей и неорганической химии Республики Узбекистан 75 лет: сб. матер. Респ. НТК. – Ташкент, 2008. – Т. 2. – С. 197–199.
18. Жантасов К.Т., Бишимбаев В.К., Молдабеков Ш.М., Жантасов М.К., Джуманова С.Б. Возможные пути улучшения качества минеральных удобрений пролонгированного действия // *Актуальные проблемы современной науки. Естественные науки. Ч. 7: Физическая химия.* – Самара, 2008.
20. Жантасов К., Дормешки О., Молдабеков Ш. Новые виды фосфосодержащих комплексных удобрений и тукосмесей. Технология получения и агрохимическая эффективность. – Минск–Шымкент, 2020. – С. 14.
21. Shaviv A. Advances in controlled-release fertilizers // *Adv. Agron.* – 2001. – Vol. 71. – P. 1–49.
22. Lu S., Liu M., Ni B. Development of environment-friendly slow-release nitrogen fertilizer with superabsorbent and moisture preservation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 48, No. 7. – P. 3619–3625.
23. Zhou H., Liu M., Gao L., et al. Preparation and characterization of a coated controlled-release compound fertilizer with superabsorbent and water retention // *J. Agric. Food Chem.* – 2011. – Vol. 59, No. 9. – P. 4390–4395.
24. Azeem B., Song Y., Nawaz F., Ali A., Li Y. Preparation and characterization of an eco-friendly slow-release nitrogen fertilizer using plant-based biopolymers // *J. Clean. Prod.* – 2020. – Vol. 263. – Article 121488.
25. Ni B., Liu M., Lü S., Xie L. Development of a slow-release urea fertilizer using ethylcellulose and superabsorbent as coating materials // *J. Agric. Food Chem.* – 2009. – Vol. 57, No. 10. – P. 4500–4505.
26. Adhikari R., Bristow K.L., Casey P.S., Freischmidt G., Hornbuckle J.W., Adhikari B. Preformed and spray gel polymer coatings as substrate for controlled release of fertilizers // *Environ. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 50, No. 5. – P. 2776–2785.
27. European Commission. Regulation (EU) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council. – Official J. Eur. Union. – 2019. – L170. – P. 1–114.
28. ISO 18644:2016. Fertilizers and soil conditioners – Controlled-release fertilizer – General requirements. – Geneva: ISO, 2016. – 16 p.
29. ISO 8157:2012. Fertilizers and soil conditioners – Vocabulary. – 2nd ed. – Geneva: ISO, 2012. – 65 p.
30. FAO. International Code of Conduct for the Sustainable Use and Management of Fertilizers. – Rome: FAO, 2019. – 40 p.
31. Fertilizers Europe. Guidance for Industry on the Classification of Mineral Fertilizer Types. – Brussels: Fertilizers Europe, 2021. – 55 p.

32. Черняков Д.В. Состояние, тенденции и перспективы развития белорусского рынка минеральных удобрений // *Argus Минеральные удобрения 2017. Производство, торговля и логистика в странах СНГ: материалы 2-й Междунар. конф.*, 6–8 сент. 2017 г. – Минск, 2017. – С. 23.
33. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л.: Химия, 1974. – 488 с.
34. Arroug L., Elaammani M., Zegzouti A., Aitbabram M. Low-Grade Phosphate Tailings Beneficiation via Organic Acid Leaching: Process Optimization and Kinetic Studies // *Minerals*. 2021. Vol. 11, No. 5. P. 492.
35. Tleuova S. et al. Investigation of the Process of Agglomeration of Phosphorites Using Phosphate-Siliceous Shales and Oil Sludge // *The Open Chemical Engineering Journal*. 2024. Vol. 18. e18741231331231.
36. Кармышев В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. – М.: Химия, 1983. – 296 с.
37. Castro L., Blázquez M.L., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of Phosphate Minerals Using *Aspergillus niger*: Recovery of Copper and Rare Earth Elements // *Metals*. 2020. Vol. 10, No. 7. P. 978.
38. Labbilita T. et al. Innovative Formulations of Phosphate Glasses as Controlled-Release Fertilizers to Improve Tomato Crop Growth, Yield and Fruit Quality // *Molecules*. 2021. Vol. 26, No. 13. P. 3928.
39. Gilbert N. The disappearing nutrient // *Nature*. 2009. Vol. 461. P. 716–718.
40. Cordell D., Drangert J.-O., White S. The story of phosphorus: global food security and food for thought // *Global Environmental Change*. 2009. Vol. 19, No. 2. P. 292–305.
41. Cordell D., White S. Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate // *Sustainability*. 2011. Vol. 3, No. 10. P. 2027–2049.
42. Ruan Y., He D., Chi R. Review on Beneficiation Techniques and Reagents Used for Phosphate Ores // *Minerals*. 2019. Vol. 9, No. 4. P. 253.
43. Wang L. et al. A new enrichment method of medium–low grade phosphate ore with high silicon content via nitric acid leaching, separation and re-precipitation // *Minerals Engineering*. 2022. Vol. 181. Art. 107548.
44. Abbes N. et al. Thermal Beneficiation of Sra Ouertane (Tunisia) Low-Grade Phosphate Rock // *Minerals*. 2020. Vol. 10, No. 11. P. 937.
45. Kratz S., Schnug E. Rock phosphates and P-fertilisers as sources of cadmium and uranium contamination in agricultural soils // *Landbauforschung Völkenrode*. 2006. Vol. 56, No. 1/2. P. 19–29.
46. U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2024: Phosphate Rock. Reston, VA: USGS, 2024. 2 p.
47. Food and Agriculture Organization. World fertilizer trends and outlook to 2022. Rome: FAO, 2019. 40 p.
48. ISO 8157:2022. Fertilizers, soil conditioners and beneficial substances – Vocabulary. 3rd ed. Geneva: International Organization for Standardization, 2022. 30 p.
49. GOST 5716–74. Phosphorite meal. Specifications. Moscow: Standards Publishing, 1974. 8 p.

50. Prayon Group. Dicalcium Phosphate Process Description. 2020. [Electronic resource]. URL: <https://www.prayon.com>
51. Novaphos. Technology Overview. 2022. [Electronic resource]. URL: <https://www.novaphos.com>
52. OCP Group. Sustainability Report. Casablanca, 2021. [Electronic resource]. URL: <https://www.ocpgroup.ma>
53. Xie F. et al. Enrichment of P₂O₅ from Low-Grade Carbonaceous Phosphate Ore via Organic Acid Solution // J. Anal. Methods Chem. 2019. Article ID 9859580.
54. Kim L. et al. Activation of phosphorite by mechanochemistry to increase solubility // Chemistry in Agriculture. 2021. No. 2. P. 31–38.
55. Satpaev K. et al. Geochemistry of Phosphate-Siliceous Shales of Karatau // Geology of Kazakhstan. 1985. No. 4. P. 12–21.
56. Liu J., Chi R. et al. Mechanisms of acid leaching of organic phosphate ores // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 195. P. 105373.
57. FAO. The Future of Food and Agriculture – Trends and Challenges. Rome: FAO, 2017. 180 p.
58. Zhao Y. et al. Thermal modification of low-grade phosphate rock by semi-coking // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 278. Art. 123895.
59. Zeng Y. et al. Direct acid leaching of low-grade phosphorite using acetic acid // J. Environ. Chem. Eng. 2022. Vol. 10. Art. 107169.
60. Kazphosphate. Annual Report 2023. Taraz: JSC Kazphosphate, 2024. 92 p.
61. Islam M.R., Hossain M.F. et al. Overview of phosphate rock use in Bangladesh // Environ. Technol. Innov. 2022. Vol. 25. Art. 102168.
62. UNEP. Global Chemicals Outlook. Geneva: United Nations, 2019. 84 p.
63. Zhao Y. et al. Thermal treatment of phosphorite tailings for fertilizer application // J. Hazard. Mater. 2023. Vol. 441. P. 129966.
64. Gao Y. et al. Recovery of rare earth elements from low-grade phosphorite using bioleaching // Minerals. 2021. Vol. 11. P. 731.
65. Zhang W. et al. Use of silicate materials derived from phosphate rocks in cement industry // Cement and Concrete Composites. 2020. Vol. 109. P. 103557.
66. Ivanov D. et al. Efficiency analysis of pyrometallurgical phosphorus extraction from shales // Journal of Chemical Technology. 2021. Vol. 94, No. 7. P. 124–130.
67. Zhu X., Wang J. et al. Extraction of phosphorus and uranium from phosphorite via thermal treatment // Journal of Environmental Management. 2020. Vol. 276. P. 111271.
68. Liu Z. et al. Mineralogical characteristics and beneficiation of siliceous phosphate ores in China // Minerals. 2020. Vol. 10, No. 3. P. 241.
69. Groupe Chimique Tunisien. Pilot Calcination of Low-Grade Rock Using Solar Concentrators. GCT Tech. Report, 2021. 16 p.
70. Gao X. et al. Preparation of calcium-magnesium phosphate fertilizers from dolomitic rocks // J. Soils Sediments. 2020. Vol. 20. P. 1672–1680.
71. Норов А.М., Цикин М.Н., Малявин А.С. Техническое перевооружение и развитие производства комплексных фосфорсодержащих удобрений // Труды

НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. – Вологда: Древности Севера, 2019. – Т. 1. – С. 64.

72. European Commission. Study on EU Fertilizing Products Market and Outlook. Brussels: EC, 2022. 124 p.

73. UNESCO. Water Quality and Wastewater in Mining Regions. Paris: UNESCO, 2021. 92 p.

74. Zhou W., Chi R. et al. Phosphate extraction kinetics from ore by bioleaching // *Biotechnol. Adv.* 2022. Vol. 54. P. 107843.

75. Kuźnia M. A Review of Coal Fly Ash Utilization: Environmental, Energy, and Material Assessment // *Energies*. – 2025. – Vol. 18, No. 1. – P. 52.

76. Кожуховский И.С., Величко Е.Г., Целыковский Ю.К., Цховребов Э.С. Организационно-экономические и правовые аспекты создания и развития производственно-технических комплексов по переработке золошлаковых отходов в строительную и иную продукцию // *Вестник МГСУ*. – 2019. – Т. 14, № 6 (129). – С. 756–773. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2019.6.756-773>.

77. Horvatinec J. et al. Fly ash application impacts master physicochemical pedovariables: A multilevel meta-analysis // *J. Environ. Manage.* – 2024. – Vol. 368. – P. 122066.

78. ASTM C618–22: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. – West Conshohocken, PA: ASTM Int., 2022. – 14 p.

79. EN 450-1:2012 – Fly ash for concrete. Definition, specifications and conformity criteria. – Brussels: European Committee for Standardization, 2012. – 24 p.

80. Regulation (EU) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products // *Official Journal of the European Union*. – 2019. – L170. – P. 1–114.

81. Павеев П.Л., Худякова Л.И. Использование золошлаковых отходов в сельском хозяйстве // *XXI век. Техносферная безопасность*. – 2021. – Т. 6, № 4. – С. 348–356.

82. Пичугин Е.А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций // *Проблемы региональной экологии*. – 2019. – № 4. – С. 77–87. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-14077>.

83. Buss W., Jansson S., Mašek O. Unexplored potential of novel biochar-ash composites for use as organo-mineral fertilizers // *J. Cleaner Prod.* – 2019. – Vol. 208. – P. 960–967.

84. Cruz N. et al. Stabilization of biomass ash granules using accelerated carbonation to optimize the preparation of soil improvers // *Waste Manage.* – 2023. – Vol. 156. – P. 297–306.

85. Agriallis. Role of Fly Ash in Agriculture: A Scientific Way to Improve Soil Health // *Agriallis Magazine*. – 2022. – Vol. 4, No. 6.

86. Carlson C.L., Adriano D.C. Environmental Impacts of Coal Combustion Residues // *J. Environ. Qual.* – 1993. – Vol. 22, No. 2. – P. 227–247.
87. Routroy S. et al. Use of Coal Ash in Agriculture: A Global Review // *Prog. Nat. Sci.* – 2009. – Vol. 19, No. 9. – P. 1173–1186.
88. Shmatkov G. M. et al. Kompleksnoye primeneniye zoly teplovykh elektrostantsiy // *Khimicheskaya Tekhnologiya.* – 2018. – Vol. 19, No. 5. – P. 381–389.
89. Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола-уноса – техногенное сырье. – М.: ИПЦ «Макса», 2009. – 320 с.
90. ISO 17318:2015. Fertilizers and soil conditioners – Determination of arsenic, cadmium, chromium, lead and mercury contents. – Geneva: ISO, 2015. – 22 p.
91. Pandey V. C., Singh N. Impact of fly ash incorporation in soil systems // *Agric. Ecosyst. Environ.* – 2010. – Vol. 136, Iss. 1–2. – P. 16–27.
92. FAO. Guidelines for the Use of Coal Fly Ash in Agriculture. – Rome: FAO, 2003. – 48 p.
93. Earthjustice. Coal Ash Primer: The Fate of Coal Ash – Reuse or Disposal. – Washington, DC, 2023. – 35 p.
94. Shabanov-Kustov A. E. et al. Tiazhelye metally v zolakh TEC i ikh povedeniye pri kompostirovanii // *Water.* – 2023. – Vol. 15, No. 12. – P. 2247.
95. Shaviv A., Mikkelsen R.L. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation – a review // *Fertilizer Research.* – 1993. – Vol. 35, No. 1. – P. 1–12.
96. Trenkel M.E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. – Paris: IFA, 2010. – 160 p.
97. Naz M.Y., Sulaiman S.A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review // *J. Controlled Release.* – 2016. – Vol. 225. – P. 109–120.
98. Azeem B., KuShaari K., Man Z.B., Basit A., Thanh T.H. Review on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer // *J. Controlled Release.* – 2014. – Vol. 181. – P. 11–21.
99. Lee L.H., Tan L.T.H., Goh B.H., et al. Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release // *Plants.* – 2021. – Vol. 10, No. 2. – Article 238.
100. Timilsena Y.P., Adhikari R., Casey P., et al. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns // *J. Sci. Food Agric.* – 2015. – Vol. 95, No. 6. – P. 1131–1142.
101. Lam S.K., Wille U., Chen D., et al. Next-generation enhanced-efficiency fertilizers for sustained food security // *Nature Food.* – 2022. – Vol. 3, No. 8. – P. 575–580.
102. Zerulla W., Barth T., Dressel J., et al. 3,4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) – a new nitrification inhibitor for agriculture // *Biol. Fertil. Soils.* – 2001. – Vol. 34, No. 2. – P. 79–84.

103. Abalos D., Jeffery S., Sanz-Cobena A., Guardia G., Vallejo A. Meta-analysis of the effect of urease and nitrification inhibitors on crop productivity and nitrogen use efficiency // *Agric. Ecosyst. Environ.* – 2014. – Vol. 189. – P. 136–144.
104. Prasad R. Fertilizer nitrogen management through neem-coated urea // *Curr. Sci.* – 2015. – Vol. 108, No. 9. – P. 1623–1630.
105. Chien S.H., Prochnow L.I., Cantarella H. Agronomic effectiveness of liming materials and phosphate fertilizers with different solubility // *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* – 2011. – Vol. 89, No. 2. – P. 229–255.
106. Akiyama H., Yan X., Yagi K. Evaluation of effectiveness of various inhibitors as mitigation of nitrous oxide emissions from agricultural soils: a meta-analysis // *Global Change Biol.* – 2010. – Vol. 16, No. 7. – P. 1837–1846.
107. Malusá E., Vassilev N. A contribution to set a legal framework for biofertilisers: A view from the perspective of environmental sustainability // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2014. – Vol. 98, No. 15. – P. 6599–6607.
108. IFA. Review of Analytical Methods for Slow- and Controlled-Release Fertilizers. – Paris: International Fertilizer Association, 2020. – 20 p.
109. FAO. International Code of Conduct for the Sustainable Use and Management of Fertilizers. – Rome: FAO, 2019. – 40 p.
110. Fertilizers Europe. Guidance for Industry on the Classification of Mineral Fertilizer Types (according to Regulation (EU) 2019/1009). – Brussels: Fertilizers Europe, 2021. – 55 p.
111. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory // *Journal of Chemical Physics.* — 1939. — Vol. 7, No. 12. — P. 1103–1112.
112. Ерофеев Б. В. Кинетика гетерогенных реакций в твердой фазе // *Доклады Академии наук СССР.* — 1946. — Т. 52, № 6. — С. 511–514.
113. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. — М.: Наука, 1974. — 384 с.
114. Молодецкий И. Э., Рогачев А. С. Кинетика твердофазных реакций в системах с высокой степенью гетерогенности // *Физика и химия обработки материалов.* — 2008. — № 5. — С. 45–52.
115. Ismailov B., Zakirov B., Kadirbayeva A., Koshkarbayeva S., Smailov B., Azimov A., Issabayev N. Methods for Obtaining Phosphorus-Containing Fertilizers Based on Industrial Waste // *Inorganics.* – 2023. – Vol. 11, No. 6. – P. 224. – DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics11060224>.
116. Wang Y., Chen H., Tian D., Yang L., Bai H. Preparation of Slow-Release Fertilizer from Fly Ash and Its Slow-Release and Metal Immobilization Properties // *Sustainability.* – 2023. – Vol. 15, No. 14. – P. 11346. – DOI: <https://doi.org/10.3390/su151411346>.
117. Kumar V., Singh G., Rai R. Fly Ash: A Material for Another Green Revolution // *Fly Ash India 2005 Conference Proceedings.* – New Delhi: Fly Ash Utilization Programme (FAUP), TIFAC, DST, 2005. – XII 2.1.
118. Symanowicz B., Toczko R. Brown Coal Waste in Agriculture and Environmental Protection: A Review // *Sustainability.* – 2023. – Vol. 15, No. 18. – P. 13371. – DOI: <https://doi.org/10.3390/su151813371>.

119. Saha B.K., Rose M.T., Wong V.N.L., Cavagnaro T.R., Patti A.F. A slow release brown coal-urea fertiliser reduced gaseous N loss from soil and increased silver beet yield and N uptake // *Science of the Total Environment*. – 2019. – Vol. 649. – P. 793–800. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.145>.

120. Nutrigro Substrates. Vermiculite [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://nutrigro.co.za/products/vermiculite/#:~:text=Vermiculite%20is%20a%20rock%20with,resulting%20in%20a%20harmonica%20structure> (дата обращения: [указать дату]).

121. Akimbekov N.S., Digel I., Tastambek K.T., Tagayev K., Bastaubayeva Sh.O., Marat A.K. Utilization of Humic-Loaded Fly Ash as a Slow-Release Amendment for Soil Quality Improvement // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2023. – Vol. 22. – P. 967.

122. Wang X., Xiong J., He Z. Activated dolomite phosphate rock fertilizers to reduce leaching of phosphorus and trace metals as compared to superphosphate // *Journal of Environmental Management*. – 2020. – Vol. 255. – Article No. 109872. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109872>.

123. International trade statistics yearbook. Vol. 2. Trade by product [Электронный ресурс] / Интернет-портал United Nations Comtrade Database. – New York, 2016. – Режим доступа <https://comtrade.un.org/>. – Дата доступа: 23.03.2020.

124. Пасынкова М.В. Растения и промышленная среда. Зола Углей как субстрат для выращивания Растений 1974.

125. Дукенбаев К. Д. Энергетика Казахстана. Движение к рынку. — Алма-Ата: Гылым, 1998. — 584 с.

126. Сигалов Б. Я., 1957а. О закреплении поверхности золоотвалов многолетними травами. «Бюлл. Гл. бот. сада», вып. 28.

127. Хамидуллина М. В., 1964. Особенности роста и развития многолетних растений на плотных золоотвалах. В сб. «Растения и промышленная среда». Свердловск, УрГУ.

128. Kozhakhmetova A.M., Zhantasov K.T., Dormeshkin O.B., Sarypbekova N.K., Zhantasov K.T., Baiysbay O.P. et al. Obtaining environmental safe mixed fertilizers containing trace elements on the basis of carbonate-siliceous dolomitized phosphate raw materials and wastes CHP // *RASĀYAN Journal of Chemistry*. — 2021. — Vol. 14, No. 2. — P. 1208–1215. — <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2021.1426344>.

129. Kozhakhmetova A.M., Zhantasov K.T., Dzhanelmuldaeva Zh.K., Sarkulakova R.A., Almenova F.B. About the production of fertilizer mixture with the use of technogenic waste // *News of NAS RK. Chemical Sciences Series*. — 2020. — № 4(442). — С. 58–63. — <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.65>.

130. Kozhakhmetova A.M., Zhantasov K.T., Dormeshkin O.B., Baiysbay O.P., Dosbayeva A.M. Research of the composition of low-rated phosphorites of the Aksay deposit as a component of fertilizer // *News of NAS RK. Chemical Sciences Series*. — 2021. — № 5-6(449). — С. 30–34. — <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.73>.

131. Kozhakhmetova A.M., Zhantasov K.T., Dormeshkin O.B., Asilbekova B.K., Zhamanbalaeva G.T. Production of fuel mixture based on broken silicon-phosphate raw material and CHPP waste // News of NAS RK. Chemical Sciences Series. — 2022. — № 2(451). — С. 103–111. — <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1491.106>.

132. Kozhakhmetova A.M., Zhantasov K.T., Torebay N.D., Baizhanova M.T., Seitkhanova A.B. Development of technology for obtaining integrated fertilizer from solid waste of production // Bulletin of NAS RK. — 2022. — № 2. — С. 40–47. — <https://doi.org/10.32014/2022.2518-1483.146>.

133. Кожахметова А.М., Жантасов К.Т., Дормешкин О.Б., Сарыпбекова Н.К., Жантасов М.К. Исследование получения тукоқоспай на основе отходов доломитизированного фосфатного сырья, золы ТЭЦ и угледобычи // Успехи современного естествознания. — 2022. — № 2. — С. 60–65.

ҚОСЫМША А

Пайдалы модельге патент №6587


ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН
REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
ПАТЕНТ
PATENT
№ 6587

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2020/1123.2

(22) 13.12.2020

(45) 29.10.2021

(54) Микроэлементтері бар баяу әсерлі туықоспапар алу тәсілі
Способ получения туықосмесі пролонгированного действия с микроэлементами
A method of obtaining fertilizer mixtures of prolonged action with microelements

(73) «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)
«M. Auezov South Kazakhstan University» Non-profit Joint-stock Company (KZ)

(72) Жантасов Курманбек Тазмаханбетович (KZ) Zhanassov Kurmanbek Tazmakhankhetovich (KZ)
Қожахметова Айдана Маратқызы (KZ) Kozhakhmetova Aidana Maratkyzy (KZ)
Дормешкин Олег Борисович (BY) Dormeshkin Oleg Borisovich (BY)
Шаймерденова Гүлдана Смахұловна (KZ) Shaimerdenova Guldana Smakhulovna (KZ)
Зият Айтжан Жұмадұллаұлы (KZ) Ziyat Aitghan Zhumadullauly (KZ)
Джусупбекова Гүлзат Турысбековна (KZ) Dzhussupbekova Gulzat Turusbekovna (KZ)
Джанмұлдаева Жәніл Кемәлдіновна (KZ) Dzhannuldaeva Zhanyl Kemaladinovna (KZ)
Аскербекова Арайлым Мырзаханқызы (KZ) Askerbekova Arailym Myrzakhankyzy (KZ)
Досбаева Айдана Мынбөлатовна (KZ) Dosbaeva Aidana Mynbolatovna (KZ)
Сарыпбекова Нұрсұлу Қосеновна (KZ) Sarypbekova Nursulu Koshenovna (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Қуантыров
Е. Қуантыров
Y. Kuantyrov

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

ҚОСЫМША Ә

Пайдалы модельге патент №7539


ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**
REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
ПАТЕНТ
PATENT
№ 7539
ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2022/0161.2

(22) 28.02.2022

(45) 28.10.2022

(54) Кешенді органоминералды тыңайтқышты алу тәсілі
Способ получения комплексного органоминерального удобрения
Method for obtaining complex organomineral fertilizer

(73) «М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)
«M. Auezov South Kazakhstan University» Non-profit Joint-Stock Company (KZ)

(72) Жантасов Курманбек Тажмаханбетович (KZ) Zhantassov Kurmanbek Tazhmakhanbetovich (KZ)
Қожахметова Айдана Маратқызы (KZ) Kozhakhmetova Aidana Maratkyzy (KZ)
Дормешкин Олег Борисович (BY) Dormeshkin Oleg Borisovich (BY)
Жантасов Мәліс Курманбекович (KZ) Zhantassov Mels Kurmanbekovich (KZ)
Әсілбекова Ботагөз Қайратқызы (KZ) Assilbekova Botagoz Kairatkyzy (KZ)
Жаманбалаева Гүлайна Төреханқызы (KZ) Zhamanbalayeva Gulaina Torekhankyzy (KZ)
Изтлеуова Айгерім Бакбергеновна (KZ) Iztleuova Aigerim Bakbergenovna (KZ)
Үкібай Айшолпан Сланбекқызы (KZ) Ukibay Aisholpan Slanbekkyzy (KZ)
Мейірхан Аружан Қуанышханқызы (KZ) Meirkhan Aruzhan Kuanyshkhankyzy (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Оспанов
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

ҚОСЫМША Б

Сынақ актісі №10



«Утверждаю»

Проректор по НР и И

НАО «ЮКУ» им. М. Ауэзова»

Судейменов У.С.

АКТ №10

о проведении опытных испытаний по получению поликомпонентного сложно-смешанного минерального удобрения пролонгированного действия, содержащего влагоудерживающие вещества и микроэлементы, на основе доломитизированного карбонатно-кремнистого фосфатного сырья, отходов угледобычи и золошлаков ТЭЦ.

Мы ниже подписавшиеся, заведующий НИЛ «Неорганические соли, стимуляторы роста и защита растений» Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология неорганических веществ» Жантасов К.Т., ведущий научный сотрудник НИЛ к.т.н., доцент Киргизбаев Т.К., старший научный сотрудник НИЛ «НС, СР и ЗР» к.х.н., доцент Сарыпбекова Н.К. и докторант кафедры «ХТНВ» Кожамметова А.М., составили настоящий акт в том, что в период с 21.02 по 27.02.2022 г. на опытной установке с центробежно-эллиптической мельницей АС-500, производительностью до 500кг/час, проведена наработка сложно-смешанного минерального удобрения тукосмеси новой номенклатуры пролонгированного действия, содержащего влагоудерживающие вещества и микроэлементы, на основе фосфоритной мелочи из пыли циклонов и электрофильтров агло производства ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ), доломитизированных карбонатно-кремнистых фосфатных руд месторождения Аксай, а также золошлаковых отходов ТЭЦ.

В период испытаний, в качестве исходного сырья применялись:

- фосфоритная мелочь из пыли циклонов и электрофильтров, образующиеся при производстве фосфоритного агломерата из мелочи класса 0-10мм, на ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ), в количестве 400кг;
- обожженный и обогащенный вермикулит Куландинского месторождения – 40кг;
- бурый уголь - 20 кг;
- внутренние вскрышные породы (ВВП) угледобычи Ленгерского месторождения - 40кг;
- забалансовое доломитизированное карбонатно-кремнистое сырье месторождения Аксай- 40кг;
- золошлаковые отходы ТЭЦ -30кг.

По технологической схеме, перед подачей в центробежно-эллиптическую шаровую мельницу – активатор компоненты шихты, взятые в определенных соотношениях, тщательно перемешивались и подвергались измельчению в мельнице тонкого помола АС-500, производительностью 500кг/час.

Измельченный до класса менее 10 микрон материал, в состав которого входит фосфор, калий, вермикулит, ВВП, золошлаковые отходы ТЭЦ и

забалансовые доломитизированные руды месторождения Аксай, в составе которых имеются влагоудерживающие и углеродсодержащие вещества и микроэлементы, поступает в двухвальный смеситель для более тщательного перемешивания, а затем транспортируется в сборный бункер готовый продукции. Из сборного бункера готовый продукт поступает в фасовочную машину, упаковывается в тару.

В ходе проведения опытных испытаний, отработаны оптимальные технологические показатели по составу шихты для поликомпонентных удобрений, на основе ранее полученных лабораторных данных.

Оптимальные параметры по составу шихты характеризуются следующими показателями (в %):

- фосфорсодержащий материал (содержит 85% пыли циклонов и 15% электрофильтров) – 68,2;
- вермикулит - 8,8;
- ВВП – 7,2;
- бурый уголь - 3;
- забалансовые доломитизированные фосфоритные руды- 6,8;
- золошлаковые отходы ТЭЦ – 6.

В ходе испытаний была установлена принципиальная возможность получения активированного в центробежно- эллиптической мельнице сложно-смешанного удобрения тукосмеси пролонгированного действия, содержащего в своем составе влагоудерживающее вещество и микроэлементы.

Проведенный анализ исходных шихтовых материалов и готовой продукции в соответствии с ГОСТ и ТУ на сырье и минеральное удобрение, показал следующее значение их химического состава (в %, %):

- пыль циклона (по методике агломерата):
 P_2O_5 – 11-16; н.о. -23,11; CaO - 20,4-22,6; MgO- 2,8-4,0; Fe_2O_3 -1,61,8; Na_2O – 1,7-4,9; S- 0,7-0,8; $C_{св}$ – 5,4-5,6; K_2O -21-12,8 %;
- пыль электрофильтров (по методике тв.фазы.коттр.молока):
 P_2O_5 – 18-21; н.о. -26,1-28,3; CaO – 36,0-39,0; MgO- 2,9-3,7; Na_2O – 1,5-5,4; S- 0,3-0,4; $C_{св}$ –2,2; K_2O -3,4-14,4(K-6,0) %;
- внутренние вскрышные породы угледобычи:
н.о. -32,0-33,4; CaO – 3,4-5,2; MgO- 2,7-3,6; K_2O - 0,8-1,0; Fe_2O_3 -1,61,8; Na_2O – 0,6-0,8; $C_{св}$ –17,9-30; F 0,07-0,09 %;
- бурый уголь - C-38,93; O-41,87; Mg-0,29; Al-4,82; Si-10,04; S-0,80; K-1,01; Ca-0,63; Ti- 0,32; Fe- 1,29%;
- забалансовое доломитизированное карбонатно-кремнистое фосфатное сырье месторождения Аксай: P_2O_5 - 19,0; K-1,5; Ca-29,9; Mg-1,7; Mn-0,014%;
- золошлаковые отходы ТЭЦ после сжигания углей месторождения Экибастуз и Караганды: SiO_2 -57,03; Al_2O_3 .27,9; Fe_2O_3 -5,1; MgO – 1,26; TiO_2 - 1,74; Na_2O+K_2O -20,9; CaO- 8,8; KCl-7,8%.

Поликомпонентное минеральное удобрение тукосмесь содержит (в %):
 $P_2O_{5общ.}$ – 18,5-23; $P_2O_{5водор.}$ -2,97-3,3; $P_2O_{5усвояем.}$ - 9,1-6,42; $P_2O_{5лимоннораств.}$ -5,48-6,67; н.о. -31-32,5; CaO - 24-24,8; MgO- 2,4-2,6; K- 4,8-6,7; Fe_2O_3 -2,9-3,2; Na_2O –

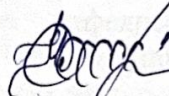
0,4-0,6; Al_2O_3 3,6-3,9; SO_2 -0,5-0,8; $\text{C}_{\text{св}}$ -14,7-16,3; N(амонийный)- 0,2-0,8; MnO - 0,1-0,3%.

За период опытных испытаний наработано более 400кг тукосмеси пролонгированного действия, содержащей влагоудерживающие вещества и микроэлементы.

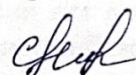
На основании полученных результатов исследований и проведения опытных испытаний будет разработано Изменение №2 к проекту стандарта организации на сложно-смешанное минеральное удобрения.

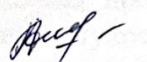
Суммарное содержание обменных катионов кальция и магния, играющих роль микроэлементов в тукосмеси, колеблется от 5,5-42 мг-экв/100г субстрата.

От НАО ЮКУ им. М Ауэзова

 Жантасов К.Т.

 Киргизбаев Т.К.

 Сарыпбекова Н.К.

 Кожухметова А.М.

ҚОСЫМША В

Сынақ актісі №11

«Утверждаю»

Руководитель крестьянского

Хозяйства «Алтынай»

Сенкебаев Е.

«29» июня 2022г.

Акт №11



о проведении опытных испытаний сложно-смешанных минеральных удобрений из твердых отходов различных производств на овощных культурах в условиях КХ «Алтынай».

Мы, ниже подписавшиеся, от крестьянского хозяйства «Алтынай», расположенного в Капланбекском сельском округе Сарыагашского района, агрохимик Мусиров К.Т. и гидротехник доктор PhD Шалатаев С.Ш. с одной стороны, профессор кафедры «Химическая технология неорганических веществ», заведующий НИЛ «Неорганические соли, стимуляторы роста и защита растений» Южно-Казахстанского университета им.М. Ауэзова, д.т.н., профессор Жантасов К.Т., старший научный сотрудник лаборатории «НС, СР и ЗР» к.х.н., доцент Сарыпбекова Н.К., докторант кафедры «ХТНВ» Кожахметова А.М., с другой стороны, составили акт в том, что на основании положительных экспериментальных результатов лабораторных исследований провели полевые испытания сложно-смешанных минеральных удобрений из твердых отходов различных производств, в период с 15 октября 2021года по 27 июня 2022года, на посевных площадях тепличного хозяйства и в открытых полевых условиях КХ «Алтынай».

В ходе опытных исследований испытаны новые номенклатуры разрабатываемой тукосмеси, содержащей в своем составе фосфоритную мелочь забалансовых доломитизированных руд месторождения Аксай, золошлаковые отходы ТЭЦ, образующиеся при сжигании углей Экибастузского и Карагандинского месторождений, влагоудерживающее вещество, на основе обожженного вермикулита, гуматы и микроэлементы, входящие в состав внутренних вскрышных пород (ВВП), накопленных и заскладированных при добыче бурых углей и бикарбоната калия, технического, с определением их влияния на урожайность и качество овощной сельхозпродукции.

Испытания проводились на наработанной партии, в соответствии с техническим условием СТ2425-1958-01-ГП-002-2004 сложно- смешанного минерального удобрения тукосмеси, содержащего в своем составе (в %%) $P_2O_{5\text{общ}}$ -16,6-17,7; в том числе $P_2O_{5\text{лимон раств}}$ - 5,4-6,4; K_2O -4,8-6,0; углерода -2,6-3,5; на основе ВВП бурых углей в пересчете на сухое вещество, 8,5-10 вермикулита и 0,72 микроэлементов в виде оксидов железа, марганца и серы.

В качестве основного фосфорсодержащего сырья тукосмеси использована фосфоритная пыль циклонов и электрофильтров в количестве 67-73%, образующаяся при агломерации мелочи природных фосфоритов класса 0-10мм,

а в качестве компонентов, вводимых как добавки, мелочь забалансовых доломитизированных руд месторождения Аксай, золошлаковые отходы ТЭЦ, и влагоудерживающее вещество, на основе обожженного вермикулита, углерод и микроэлементы входящие в состав внутренних вскрышных пород (ВВП), образовавшихся при добыче бурых углей и отобранных из терриконов Ленгерского месторождения, а также бикарбонат калия, технической.

По своим физическим свойствам сложно-смешанные минеральные удобрения тукосмеси пролонгированного действия - порошкообразное твердое не слеживающееся и не слипающееся вещество черноватого тёмно-серого цвета, с удельным весом $1,15-1,2 \text{ г/см}^3$ и насыпной плотностью $2,0-2,2 \text{ г/см}^3$. Отличительной особенностью тукосмеси новой номенклатуры является то, что внесение удобрения тукосмеси в тепличном хозяйстве, проводили в октября месяце 2021года при посадке томатов, из расхода чайная ложка на одну рассадку, а на открытых участках в апреле 2022года из расчета 400кг на 1га пахотной земли.

Для проведения исследований в теплице был отведен участок площадью 100м^2 , а на открытом участке по 0,01га, для каждого вида овощной культуры - томатов, баклажана и сладкого перца.

Закладка тукосмеси на открытом участке проводилась во время весеннего посевного периода с 14 по 22 апреля 2022года.

Посадка семян селхозкультур всех трех видов проводилась квадратно-гнездовым методом размером $50 \times 50 \text{ см}$. Визуально отмечено, что саженцы на посевных площадях с применением сложно-смешанного удобрения пролонгированного действия имели более развитые побеги, чем на контрольных участках без удобрений.

Все агротехнические мероприятия и работы по уходу за растениями сельскохозяйственных культур, учет семян урожая проводился при временном и диановым способом, на полосах выращивания опытных делянок участков с применением и без применения удобрений.

Исходя из проведенного расчета на 1кг почвы содержание фосфора, в пересчете на P_2O_5 составляло около 0,6 г/кг; азота 0,13г/кг и K_2O около 1,2 г/кг.

pH среды на посевных площадях в тепличных хозяйствах составляла в начале опытов 6,0, а в конце опыта 6,5. На открытых площадях этого значение показателя составило 6,1 и 7,2, соответственно.

Данные по съему продукции, в зависимости от номенклатуры тукосмеси приведены в приложении.

От КХ «Алтынай»

Мусиров К.Т.

Шалатаев С.Ш.

НАО ЮКУ им. М.Ауэзова

Жантасов К.Т.

Сарыпбекова Н.К.

Кожухметова А.М.

Съем продукции овощных культур в период опытных испытаний

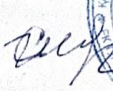
Таблица 1. Оптимальное содержание компонентов тукосмеси из твердых материалов (масс.%)

Наименование тукосмеси	Мелочь возврата процесса агломерации фосфорного производства	Бурый уголь	Внутренние вскрышные породы	Забалансовые доломитизированные фосфоритные руды	Золотшлаковые отходы ТЭЦ	Вермикулит	Итого %
А	70	3	7	7	6	7	100
Б	70	3	7	8	5	7	100
В	65	4	6	7	8	10	100
Г	65	3	8	7	7	10	100
Д	71	2	8	5	4	10	100
Среднее	68,2	3	7,2	6,8	6	8,8	100

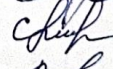
Таблица 2. Съем урожая кг/куст в тепличных и на полевых условиях

Номерация пробы №	Наименование тукосмеси	Съем урожая кг/куст					
		теплица			полевые условия		
		томат	баклажан	сладкий перец	томат	баклажан	сладкий перец
1	А	2,300	2,35	0,73	1,27	1,29	0,72
2	Б	2,340	2,37	0,76	1,29	1,30	0,77
3	В	2,360	2,38	0,80	1,30	1,32	0,83
4	Г	2,400	2,40	0,82	1,32	1,31	0,88
5	Д	2,310	2,36	0,77	1,31	1,27	0,80
6	Контрольный учаток без удобрения	2,170	1,210	0,42	1,2	1,2	0,45

От КХ «Алтынай»


Мусиров К.Т.

Шалатаев С.Ш.

От НАО ЮКУ им. М.Ауэзова


Жантасов К.Т.

Сарыпбекова Н.К.

Кожаметова А.М.

ҚОСЫМША Г

Дозиметриялық бақылау хаттамасы

		Нысанның БҚСЖ бойынша коды Код формы по ОКУД _____ КҰЖЖ бойынша ұйым коды Код организации по ОКПО _____
ҚР ДСМ СЭБК «Ұлттық сараптама орталығы» ШЖҚ РМК Түркістан облысы бойынша филиалының Шымкент қалалық бөлімшесі индекс:160013, мекенжайы: Шымкент қ, Майдантал көшесі,4 Тел: 43-30-66 email:turkestan – obl@nce.kz	Радиологическая лаборатория	Қазақстан Республикасының Денсаулық сақтау министрінің 2021 жылғы «20» тамыздағы № ҚР ДСМ-84 бұйрығымен бекітілген № 052/е нысанды медициналық құжаттама
Шымкентское городское отделение Филиала РГП на ПХВ «Национальный центр экспертизы» КСЭК МЗ РК по Туркестанской области индекс:160013, адрес: г.Шымкент, ул.Майдантал,4 Тел: 43-30-66 email: turkestan – obl@nce.kz		Медицинская документация Форма № 052/у Утверждена приказом Министра здравоохранения Республики Казахстан от «20» августа 2021 года № ҚР ДСМ-84



Дозиметриялық бақылау ХАТТАМАСЫ ПРОТОКОЛ

дозиметрического контроля

№ 39-пл-д /РО-25-01284 «22» 04 күні 2025 ж.(г.)

1. Нысан атауы, мекенжайы (Наименование объекта, адрес) ч.л. Кожаметова А., г.Шымкент, 16 мкр., дом 4, кв 70
2. Өлшеулер жүргізілетін орын (Место проведения замеров) радиологическая лаборатория
(бөлім, цех, квартал) (отдел, цех, квартал)
3. Өлшеулер мақсаты (Цель измерения) измерение МЭД гамма-излучения
4. Өлшеулер тексерілетін объект өкілінің қатысуымен жүргізілді (Измерения проводились в присутствии представителя обследуемого объекта) ч.л. Кожаметова А
5. Өлшеу құралдары (Средства измерений) ДКС АТ 1123 №52912
атауы, түрі, инвентарлық нөмірі (наименование, тип, инвентарный номер)
6. Тексеру туралы мәліметтер (Сведения о поверке) ВА.17-24-1189438 от 20.09.2024ж.
берілген күні мен куәліктің нөмірі (дата и номер свидетельства)
7. Өлшеу шарттары туралы қосымша мәліметтер (Дополнительные сведения об условиях измерения) МЭД естественного гамма-излучения на территории 0,11 мкЗв/ч

Өлшеу нәтижелері (Результаты измерений)

Тіркеу нөмірі Регистрационный номер	Өлшеу жүргізілген орын Место проведения измерений	Дозаның өлшенген қуаты (мкЗв/час, н/сек) Измеренная мощность дозы (мкЗв/час, н/сек)			Зерттеу әдістемесінің НҚ-ры НД на метод испытаний	Дозаның рұқсат етілетін қуаты (мкЗв/час, н/сек) Допустимая мощность дозы (мкЗв/час, н/сек)		
		Еденнен жоғары (топырақтан) На высоте от пола (грунта)						
		1,5м	1м	0,1м		1,5м	1м	0,1м
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Представленная проба –образец тукосмеси	----	----	0,12	СП, утв. приказом МЗ за № ҚР ДСМ-90 от 25.08.2022 г.	-----	-----	0,2+фон

Үлгілердің (нін) НҚ-ға сәйкестігіне зерттеулер жүргізілді (Исследование проводилось на соответствие НД) СП, утв. приказом МЗ за № КР ДСМ-90 от 25.08.2022 г.

Зерттеу жүргізген маманның Т.А.Ә. (болған жағдайда), (Ф.И.О.(при наличии), специалиста проводившего исследование) Туреханова М.А. Қолы _____
(Подпись) _____

Зертхана меңгерушісінің қолы, Т.А.Ә. (болған жағдайда), (Ф.И.О.(при наличии), подпись заведующего лабораторией) Белгибекова Л.З. Қолы _____
(Подпись) _____

Начальник отделения

А.Рүстем

Мәтін
Место печати

Т.А.Ә (болған жағдайда), қолы)
Ф.И.О. (при наличии), подпись)

Хаттаманың 2 данада тіктелірілады (Протокол составляется в 2 экземплярах)

Сынау нәтижелері тек қана сыналға жататын үлгілерге қолданылады/

Результаты исследования распространяются только на образцы, подвергнутые испытанием.

Рұқсатсыз хаттаманың жартылай қайта басуға ТЫЙЫМ САЛЫНҒАН/ Частичная перепечатка протокола без разрешения ЗАПРЕЩЕНА

Санитариялық бағалаудың немесе гигиенисттің зерттелген өнімдердің, химиялық заттардың, физикалық және радиациялық факторлардың үлгілері / сынамалары туралы қорытындысы (Заключение санитарного врача или врача-гигиениста по образцам/пробам исследуемой продукции, химических веществ, физических и радиационных факторов): _____